

# Effects of Sm:Ba:Cu Composition Ratio on the Superconducting Properties of SmBCO Coated Conductor Prepared by using a Composition Gradient Method

H. S. Kim<sup>\*,a</sup>, S. S. Oh<sup>a</sup>, S. H. Jang<sup>d</sup>, C. H. Min<sup>a</sup>, H. S. Ha<sup>a</sup>, D. W. Ha<sup>a</sup>, R. K. Ko<sup>a</sup>, D. J. Youm<sup>b</sup>, S. H. Moon<sup>c</sup>, K. C. Chung<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Kyungnam, 641-120, Korea

<sup>b</sup> Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

<sup>c</sup> Superconductor, Nano & Advanced Materials Corporation, Ansung, Gyonggi, 456-812, Korea

<sup>d</sup> Korea Institute of Materials Science, Changwon, Kyungnam, 641-831, Korea

(Received 28 June 2011 revised 8 August 2011 accepted 9 August 2011)

## SmBCO 초전도 선재 특성에 대한 Sm:Ba:Cu 조성비의 영향

김호섭<sup>\*,a</sup>, 오상수<sup>a</sup>, 장세훈<sup>d</sup>, 민창훈<sup>a</sup>, 하홍수<sup>a</sup>, 하동우<sup>a</sup>, 고락길<sup>a</sup>, 염도준<sup>b</sup>, 문승현<sup>c</sup>, 정국채<sup>d</sup>

### Abstract

The effects of Sm:Ba:Cu composition ratio in SmBCO coated conductor on their superconducting properties were investigated. The SmBCO coated conductors were fabricated by reactive co-evaporation method using EDDC(Evaporation using Drum in Dual Chamber) system. In this system, we could obtain various samples with different composition ratios in a batch by the technique providing composition gradient at deposition zone. From the specimens prepared by EDDC system, we found that composition ratio is uniform parallel to the drum axis, but gradient along the circumferential direction of the drum. We installed a shield having parallelogram open area between the deposition chamber and the evaporation chamber in EDDC system, and attached a 30 cm long template, which is parallel to drum axis, onto the drum surface. In this configuration, we could obtain SmBCO coated conductors having a gradient composition along the length of template. We measured the composition ratios and surface morphologies with periodic interval by SEM and EDAX, and confirmed the profile of composition ratio. We also measured critical current using non-contact Hall probe critical current measurement system and thereby could plot composition ratio vs. critical current. The maximum critical current was obtained, and the surface morphology with the shape of roof tile was observed at the corresponding composition ratio of Sm:Ba:Cu = 1.01:1.99:4.87. It was also found that composition ratio had an effect on not only critical current but also surface morphology.

*Keywords* : Coated Conductor, SmBCO, co-evaporation, gradient composition, gradient deposition.

### I. 서론

2세대 초전도선재는 크게 Ion Beam Assisted

\*Corresponding author. Fax : +82 55 280 1686

e-mail : kimhosup@keri.re.kr

Deposition(IBAD)법이나 Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates(RABiTS)법을 이용한 초전도 선재로 나눌 수 있다 [1-3]. IBAD 기판을 이용한 선재는 보호층, 초전도층, 완충층, Epi-MgO 층, IBAD-MgO 층,  $Y_2O_3$  층,  $Al_2O_3$  층의 다층박막으로 이루어져 있으며 각 층은 상용화에 적합하고 고품질의 박막을 얻을 수 있는 증착법을 선택하여 사용하는 것이 현재의 추세이다 [4-6]. 상용화를 목적으로 한 초전도층의 증착법으로는 metal organic deposition(MOD), metal organic chemical vapor deposition(MOCVD), reactive co-evaporation(RCE) 등이 있으며, 현재 연구용으로 판매 및 공급되고 선재는 이들 증착법으로 제조되고 있는 상황이다. 더불어 초전도선재 제조비용을 줄이려는 연구 및 초전도선재의 고성능화 연구가 계속되고 있다. 본 연구에서 초전도층 제조를 위해 사용된 증착법은 evaporation using drum in dual chambers(EDDC)법으로서 Reactive Co-Evaporation(RCE) 증착법의 한 종류이다. 초전도화합물 구성원소들을 3개의 도가니를 이용하여 독립적으로 온도를 제어하여 증발시킨 뒤 회전하는 드럼에 감긴 테이프형 기판에 증착시키고 산소와 반응시켜 초전도상을 형성시킨다 [7]. 초전도특성에 영향을 미치는 증착 변수들은 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 초전도화합물의 조성비가 초전도 특성에 미치는 연구에 대하여 자세하게 조사하였다. 기존 실험에서는 조성비 의존성을 조사하기 위해서는 각각의 실험마다 조성비를 달리하여 샘플을 제조한 후 각각 샘플의 초전도특성을 측정하여 비교하게 된다. 이 방법은 다양한 조성비를 가진 대상 샘플을 얻기 위해서는 실험횟수가 매우 많아야 하며, 각 실험마다 조성비를 제외한 다른 증착 변수들이 고정되어야 실험결과와 신뢰도가 높아진다. 특히 증착 용기가 거대해 지고 한 실험당 소요시간이 길어지면 실험조건을 일정하기 유지하기가 매우 힘들어진다. 이런 문제점을 해결하기 위하여 조성경사법을 개발하여 본 연구에 적용하였다. 조성경사법은 테이프형 기판에 길이방향으로 조성비가 연속적으로 변하도록 증착하는 기술을 말한다. 이 기술을 이용하면 한번의 실험으로 다양한 조성비를 가지는 샘플을 얻을 수 있으므로 수회의 실험으로 광범위한 조성비 의존성 실험

결과를 얻을 수 있다. 또한 한 챔버내에서 기판의 각 위치마다 조성비를 제외한 증착변수들이 거의 일정함으로써 신뢰도가 기존 방법보다 훨씬 높다.

## II. 조성경사법 소개

EDDC 증착시스템의 개략도는 그림 1a와 같다. Sm, Ba, Cu의 도가니 배치가 일자형으로 되어있고 드럼 축과 수직방향으로 정렬되어 있다. 테이프형 기판이 축과 평행한 방향으로 놓여있을 때 도가니에서 나오는 입자의 flux 분포함수를  $F(\theta) = \cos \theta$ 라고 가정하고 기판의 각 위치에서의 증착물질 두께의 상대적인 분포를 계산한 뒤 그래프로 나타내면 Fig. 1b와 같다. Sm, Ba, Cu의 두께 분포가 거의 비슷함을 알 수 있다. 즉 각 위치에서 조성비는 균일함을 알 수 있다. 따라서 드럼하부 증착 영역의 전 범위에서 균일한 조성비를 얻을 수 있다.

그러나 Fig. 2a와 같이 평행사변형 형태로 뚫린 shield를 드럼과 도가니 사이에 삽입하면 각 물질의 두께분포는 Fig. 2b와 같이 서로 다른 분포를 가진다. 그림에서 우측부분은 Sm 도가니에 가깝고 Cu 도가니에서 멀어지므로 Sm 성분이 Cu 성분보다 많은 화합물이 형성될 것이고 반대로 오픈영역의 좌측부분은 반대의 현상이 발생할 것이다. 따라서 1회의 실험으로 테이프형 기판에 길이방향으로 조성비가 연속적으로 변하는 샘플을 얻을 수 있다. 물론 조성비 외에 산소 및 온도와 같은 다른 증착 변수들이 존재한다. 산소 분압은 노즐에서 먼 영역에서는 거의 균일하므로 테이프형 기판에 거의 같은 산소 분압이 작용할 것이다.

그리고 테이프가 Fig. 2a와 같이 드럼 중심에 놓여있고, 산소분압 20 mTorr, setting 온도가 750 °C 일 때 테이프 중심과 중심에서 10 cm 떨어진 곳의 온도 편차는 10 °C 이내이므로 기판온도의 영향은 거의 무시할 수 있다. 이런 분위기에서 얻어진 샘플의 초전도특성은 조성비에 의존한다고 볼 수 있다.

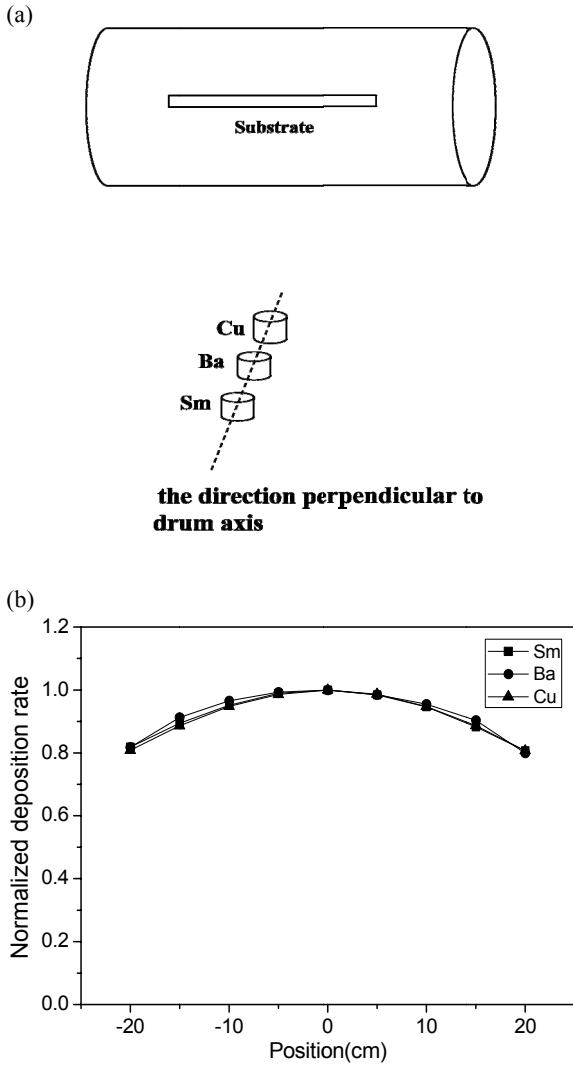


Fig. 1. Estimated thickness distribution of Sm, Ba, and Cu on the tape substrate in the layout of Fig. 1a.

### III. 실험

EDDC 증착시스템에 Fig. 2a와 같이 평행사변형 형태로 뚫린 shield를 설치하였다. 드럼 중심에 드럼축 방향으로 30 cm 길이의 LMO/IBAD-MgO template을 spot welder를 이용하여 고정하였다. 이 기관은 (주)서남에서 제조된 것으로 LMO(110) 결정면의 FWHM 값은 7.5°로 확인되었다. 진공챔버의 진공도  $5 \times 10^{-5}$  Torr, 드럼회전속도 100 RPM, 산소분압 20 mTorr의 증착분

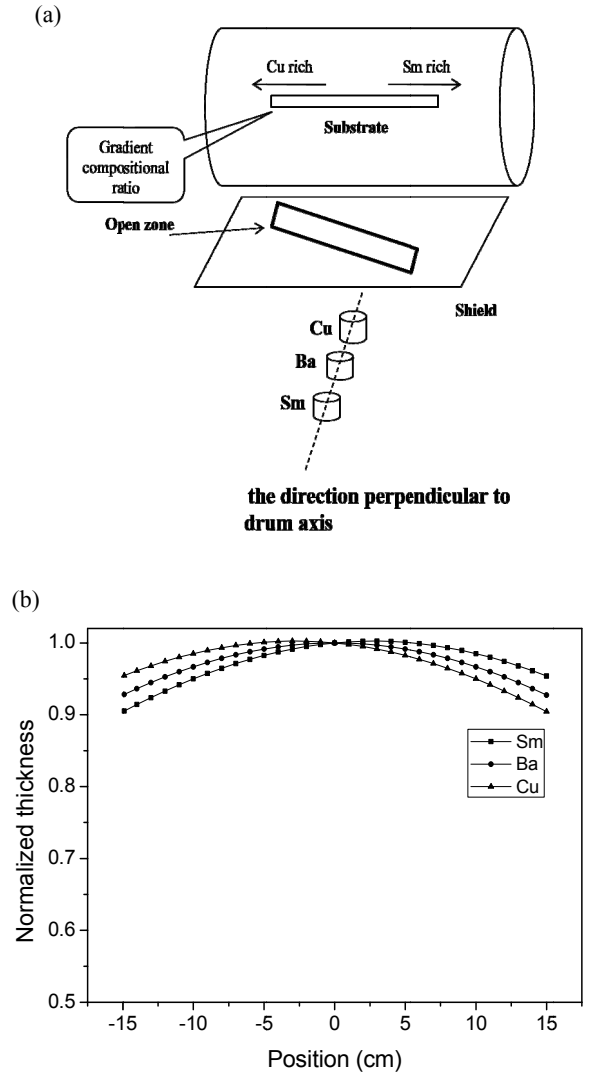


Fig. 2. Estimated thickness distribution of Sm, Ba, and Cu on the tape substrate in the layout of Fig. 2a.

위기에서 23분 동안 증착하였다. 증착이 끝난 뒤 산소 100 Torr의 분위기에서 드럼을 자연냉각시키면서 산소 후열처리를 진행 하였다. 샘플의 임계전류를 측정하기 위하여 비접촉 Hall probe 임계전류측정장치를 이용하였다. 그리고 FE-SEM을 이용하여 박막표면을 관찰하였으며 EDX 장치를 이용하여 조성비를 측정하였다. 그리고 Bruker 사의 Area Detector Diffraction System 측정장치를 이용하여 XRD 패턴을 측정하였다.

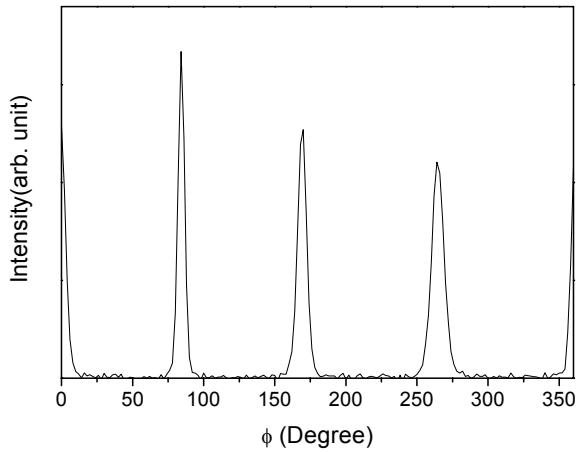


Fig. 3. In-plane texture of LMO layer in LMO/IBAD-MgO template (FWHM of LMO(110) phi-scan =  $7.5^\circ$ ).

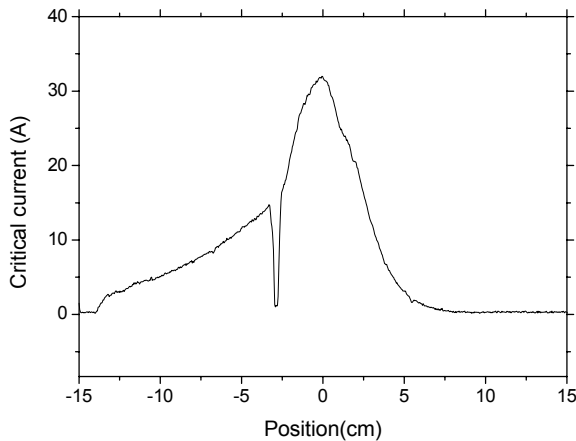


Fig. 4. Critical current distribution of SmBCO superconducting tape with composition gradient along the tape length. Measurement was made by non contact Hall probe method (tape width = 4 mm, length: 300 mm).

#### IV. 결과 및 토의

Fig. 4는 비접촉 Hall probe 임계전류 측정장치를 이용하여 측정한 임계전류 분포이다. Table 1은 시편 특정 위치에서 EDX로 측정된 조성비이다. 초전도 물질을  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_{3+y}\text{O}_{7-d}$ 로 표시했을 때 위치에 따른  $x$ ,  $y$  값을 Table 1에 표시하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 임계전류가 극대값을 가지는 위치가 있으며 하향 peak를 보

이는 위치가 존재함을 알 수 있다. 하향 peak는 결함에 의한 국소적인 임계전류 감소로 추측된다.

Table 1. Compositional ratio of Sm:Ba:Cu at various positions of superconducting tape in Fig. 4.

Position(cm)	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_{3+y}\text{O}_{7-d}$			x	y
	Sm	Ba	Cu		
-11.5	0.85	2.15	7.66	-0.15	4.66
-9	0.92	2.08	6.24	-0.08	3.24
-4.6	0.99	2.01	5.41	-0.01	2.41
-2	1.01	1.99	5.02	0.01	2.02
-1	1.05	1.95	4.89	0.05	1.89
0	1.01	1.99	4.87	0.01	1.87
1	1.07	1.93	4.57	0.07	1.57
2	1.09	1.91	4.34	0.09	1.34
3.4	1.14	1.86	4.20	0.14	1.20
5	1.16	1.84	4.09	0.16	1.09

그리고 Fig. 2b에서 예측되었듯이 시편 좌측에서 우측으로 갈수록  $x$ 값이 증가하고  $y$ 값이 감소한다.  $x$  값이 증가한다는 것은 Ba 대비 Sm의 비율이 증가함을 의미하고,  $y$ 값이 감소한다는 것은 Cu의 조성비가 감소함을 의미한다. 즉 조성비가 연속적으로 경향성을 가지면서 변하고 있음을 볼 수 있다. 0 cm 위치에서 임계전류가 극대값을 보이는데 해당되는 조성비의 값은 Sm:Ba:Cu = 1.01:1.99:4.87 이었다. 즉  $x = 0.01$  일때  $y = 1.87$  이었다. 즉 Sm:Ba의 조성비가 1:2 일때 Cu rich 영역에서 임계전류가 극대값을 가짐을 알 수 있다. 임계전류의 극대값은 4 mm 폭에서 32 A이며, 임계전류밀도는  $2.7 \text{ MA/cm}^2$ 이다. 본 연구는 특정 조성비 영역에서 측정된 결과이며 다른 조성비 영역에서는 다른 임계전류 분포를 가질 수 있다. 조성비 영역을 달리하여 수회의 실험을 반복한다면 광범위한 조성비 영역에서의 3차원 임계전류 분포를 확인할 수 있을 것이다.

최대 임계전류를 가지는 0 cm 위치에서

SmBCO 초전도박막의 표면을 관찰하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 SmBCO 박막표면에 전체적으로 roof tile 형상의 결정립들이 형성된 것을 볼 수 있으며, 표면에 부분적으로 존재하는 2차상들을 관찰할 수 있다. Cu rich 조성비 영역에서는 박막표면에  $\text{Cu}_2\text{O}$  2차상들이 존재한다고 알려져 있다 [8].

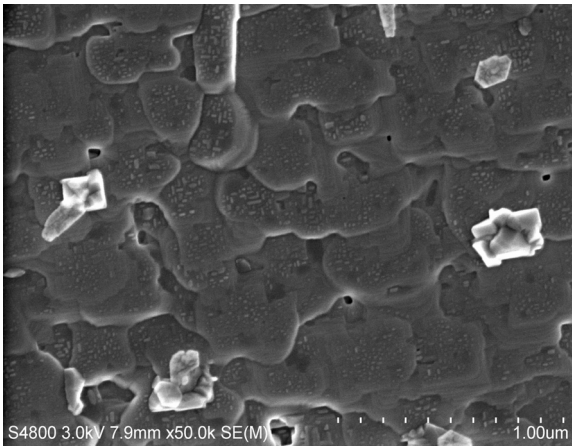


Fig. 5. The SEM image (top view) of SmBCO/LMO/IBAD-MgO template at the position of 0 cm in Fig. 4.

## V. 요약

조성경사법을 이용하여 LMO/IBAD-MgO template 상에 EDDC 증착법을 이용하여  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_{3+y}\text{O}_{7-d}$  초전도 박막을 증착하였다. 테이프 형상의 기판상에 길이방향으로  $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_{3+y}\text{O}_{7-d}$  박막의 조성비가 연속적으로 변하는 샘플을 얻을 수 있었고, 비접촉 Hall-probe를 이용하여 임계전류를 측정된 결과 조성비에 대응하는 연속적인 임계전류분포를 측정할 수 있었다. 본 조성비 영역 중 Sm:Ba:Cu = 1.01:1.99:4.87의 조성비에서 최대의 임계전류를 보였다. 이 조성비에서 SmBCO 박막표면에 전체적으로 roof tile 형상의 결정립들이 관찰되었으며 국소적으로 2차상들이 관찰되었다. 조성경사법을 이용하면 광범위한 조성비영역에서

신뢰도 높은 초전도특성, 결정배향성, 박막표면 형상 등을 조사할 수 있을 것으로 예상된다.

## 감사의 글

This research was supported by a grant from KERI-R&D Program and Center for Applied Superconductivity Technology of the 21st Century Frontier R&D program funded by the Ministry of Education, Science and Technology, Republic of Korea.

## 참고문헌

- [1] D.P. Norton, A. Goyal, J.D. Budai, D.K. Christen, D.M. Kroeger, E.D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthman, C.E. Klabunde, D.F. Lee, B.C. Sales, F.A. List, *Science* 274 (1996) 755.
- [2] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E.Hartfield, V.K. Sikka, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1795.
- [3] Y. Shiohara, Y. Kitoh, T. Izumi, *Physica C* 445–448 (2006) 496.
- [4] V. Selvamanickam, Y. Chen, X. Xiong, Y. Xie, X. Zhang, Y. Qiao, J. Reeves, A. Rar, R. Schmidt, K. Lenseth, *Physica C* 463–465 (2007) 482.
- [5] K.P. Ko, H.S. Ha, H.K. Kim, K.K. Yu, R.K. Ko, S.H. Moon, S.S. Oh, C. Park, S.I. Yoo, *Physica C* 463–465 (2007) 564.
- [6] Y. Shiohara, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Yamada, *Physica C* 463–465 (2007) 1.
- [7] H.S. Kim, H.S. Ha, T.H. Kim, J.S. Yang, R.K. Ko, K.J. Song, D.W. Ha, N.J. Lee, S.S. Oh, D.J. Youm, Chan Park, *Physica C* 460–462 (2007) 1361.
- [8] M. Itoh, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, *Physica C* 392–396 (2003) 1265.