

(TlPbBi)-(SrBa)-Ca-Cu-O superconducting films obtained by electrodeposition process

S. M. Baek^a, J. H. Lee^a, B. J. Kim^a, K. G. Park^a, Y. C. Kim^{*a}, D. Y. Jeong^b, Yoon-Bo Shim^c

^a Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

^b Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

^c Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

전기증착법에 의한 초전도체 (TlPbBi)-(SrBa)-Ca-Cu-O 박막의 제조

백상민,^a 이준호^a, 김봉준^a, 박기곤^a 김영철^{*a}, 정대영^b, 심윤보^c

Abstract

We have performed the electrochemical method to fabricate high temperature superconducting (TlPbBi)-(SrBa)-Ca-Cu-O films. The precursors of the superconducting sample were codeposited at a periodic pulsed-potential cycle(1 second at -4V and 1 second at -1 V) on a silver substrate. The variation of structure, microstructure and element were analysed by ICP and SEM techniques. The specimens were consisted predominantly of the Tl-1212 phase and have a transition temperature of 80~87 K in low magnetic field. It was showed that each grain has the stoichiometric ratio of $Tl_{0.7}Pb_{0.3}Bi_{0.1}Sr_{2.4}Ba_{0.2}Ca_{1.2}Cu_{2.5}O_x$ by EDX analysis.

Keywords : electrodeposition, electrochemical, Tl-1212, film

1. 서론

최근 전기 시스템에 사용되고 있는 금속 도체를 대체하기 위한 초전도 선재가 꾸준히 개발되고 있다. 이러한 초전도 선재는 기존 전기 시스템 뿐만 아니라 고자기장 발생 자석, 자기공명영상기(MRI)와 자기공명분석기(NMR), 자기부상열차, 초전도 에너지 저장장치(SMES), 발전기, 핵융합 반응로, 자기수력발전(MHD), 전자추진선박 등의 산업 및 의료, 교통, 전력분

야의 각종 전력시스템에 필수적인 요소로서 그 성능의 개발과 향상이 지속적으로 요구되고 있다. 하지만, 액체 헬륨보다 훨씬 저렴한 냉매인 액체 질소를 사용하기 위한 고온 초전도체의 실질적인 응용은 그것이 가진 세라믹의 특성 때문에 제한 되어왔다. 반면에 여러 가지 방법들 (dip coating method, pulse laser deposition, E-beam deposition, rf magnetron sputtering, vapor phase deposition, sol-gel method, ...)에 의해서 만들어진 박막은 그런 성질들을 극복할 수 있기 때문에 많은 응용이 가능하다. 그러나 위에서 언급한 방법에 의해서 만들어진 박막은 어떤

*Corresponding author. Tel : +82 51 510 2224

e-mail : yckim@pusan.ac.kr

한정된 모양과 크기의 기판에만 아주 균일하게 입힐 수 있기 때문에 한계가 있다. 전기 증착법[1,2,3]은 평평하지 않는 기판에도 아주 균일하게 입힐 수 있기 때문에 실용적으로 큰 잠재력을 가지고 있다. 또한 제작비가 저렴하고 도체가 입혀진 부도체라도 박막을 입힐 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 J_c 의 향상과 저렴한 비용으로 응용면에서 다른 어떤 방법보다 잠재력이 큰 이 방법을 택했다. 이 전기증착법은 고온 초전도체에서 초전도층의 구성원소나 그 산화물을 전기화학적으로 증착한 후 후열처리과정에서 고온 초전도상을 생성·성장시켜 고온초전도 도체를 제조하거나, 전기화학적으로 고온초전도 결정 자체를 막으로 증착한 후 후열처리과정에서 그 결정막을 안정화시켜 고온초전도 도체를 제조하는 방법[4,5,6]인데, 열처리과정에서 주로 양방향으로 정렬되어 있기 때문에 초전도 입자가 판상의 모양을 가질 때 매우 유리하여, TI계 고온초전도 선재 제조를 위하여 주로 연구되고 있는 방법이다. 이 방법은 기존의 물리적, 화학적 증착법과는 달리 증착 속도가 빠르다. 이 전기화학적 증착법은 원소의 이산화 potential 에너지를 외부 전원으로부터 공급하여 물질을 증착하는 방법이다. 증착하여야 할 원소들의 이산화 에너지의 차이가 너무 크기 때문에, 만들고자 하는 조성을 조절하기 위하여 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석을 통해서 조성을 맞추었으며, 용액의 각 원소 상대량을 조절하기 위하여 전해질에서의 각 원소의 농도와 전압을 걸어주는 방식과 전압을 걸어주는 시간을 조절하면서 실험을 하였다. 그리고 X-ray, EDX와 SEM 사진으로 성분분석과 표면 상태를 분석하였다.

2. 실험방법

시료를 만들기 위해서 99.9%이상의 순도를 갖는 $TiNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 등의 질산염을 DMSO(dimethyl sulfoxide)에 녹인 용액을 전해질로 사용하였다. 이때 모든 작업은 수분과의 접촉을 피하기 위하여 glove box 안에서

행하였는데, glove box 안의 온도는 항상 실온으로 유지하고, 공기와 수분의 접촉을 막기 위해서 argon gas로 가득 채웠다. 본 실험에서 사용한 Ag(99.9%) 기판은 두께 3.78 mm에서 0.15 mm까지 15%의 두께 감소율로 앞뒤 교대로 압연하였다. 압연한 Ag 기판은 $0.3 \mu m Al_2O_3$ 를 사용하여 연마하였다. 증착 시의 전압과 전류는 potentiostat/galvanostat을 사용하여 전압을 걸어주었으며, 그리고 working electrode로는 기판(Ag)을, counter electrode로는 Pt wire를, reference electrode로는 $AgNO_3$ 를 사용하는 삼전극 방법을 사용하였는데, Fig. 1은 본 연구를 위하여 사용한 장치의 개략도를 보여준다.

본 실험에서 전압은 CA(chronoamperometry) 방법과 NPV(normal pulse voltmetry) 방법으로 걸어주었다. CA방법은 증착하는 동안 일정한 potential을 걸어주는 방법이고, NPV 방법은 -1V에서 1초, -4V에서 1초 등 시간별로 pulse를 걸어주는 방법이다. 증착한 증착물의 조성비는 ICP분석을 통하여 조사하였는데, 전해질에서의 각 원소의 농도를 try and error법으로 원하는 적정 증착조성을 얻을 때까지 계속 조절하였다. 본 실험에서 사용한 열처리 방법은 보통 thallination을 위하여 TI을 공급하는 영역과 증착물을 TI계 초전도상으로 모두 바꾸는 영역으로 구성된 이영역 전기로를 사용하는데, 전기로 내부는 TI 가스가 흐르는 분위기이거나 가스가 정체되는 분위기의 두 가지형이 있는데, 본 실험에서는 산소가스를 외부로부터 흘러 증발한 TI이 열처리하고자 하는 증착물 시료로 운반된다.

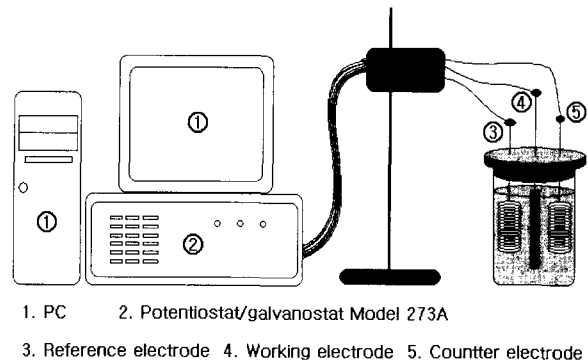


Fig. 1. Schematic description of the experimental system for electrodeposition.

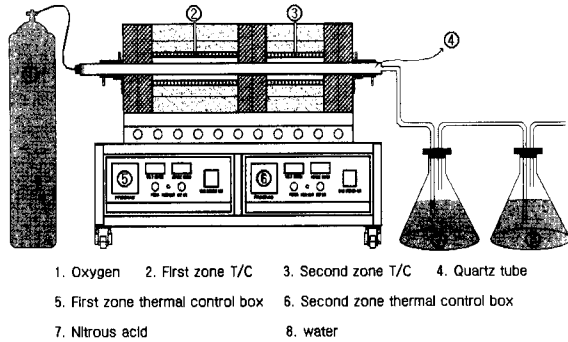


Fig. 2. Schematic description of two zone furnace.

Fig. 2는 사용한 이영역 전기로의 개략도를 보여준다. 첫 번째 영역에 Tl source인 Tl-계 초전도체 pellet을 놓고, 두 번째 영역에 열처리하고자 하는 증착물을 놓는다. 열처리는 두 번째 영역에서는 1시간당 170℃씩 840℃ 및 845℃까지 올린 후 40~45분 동안 유지를 한다. 이는 Tl-계 초전도상의 생성과 이 입자의 이축-정렬을 위하여 800℃ 이상의 고온에서 열처리하여야 하는데, 이 열처리 도중 증착물의 구성원소 중 고온에서 휘발성이 아주 강한 Tl과 Pb, Bi와 같은 원소는 고온에서 심각하게 휘발하여 결국에는 그 특성을 현저히 저하시킨다. 이 원소의 과도한 휘발은 이 원소들의 source 물질을 전기로 내부에 두어 이를 가열하여 높은 증기압을 형성함으로써 방지할 수 있다. 이를 위하여 첫 번째 영역에 Tl-계 초전도체 pellet와 같은 source 물질을 두어 1시간당 230℃씩 680℃까지 올리고, 680℃에서 30분 동안 유지하며, 730℃까지 20분 동안 올리고 730℃에서 40분 동안 유지한다. 높은 증기압을 형성한 후 산소와 같은 운반 가스를 불어넣어 이 증기를 열처리하고자 하는 증착시료가 있는 두 번째 영역으로 운반한다. Fig. 2에서 7번과 8번은 기화된 유해 가스인 Tl가스를 처리하기 위해 사용한 HNO₃와 H₂O이다.

시료의 자기적인 성질을 측정하기 위하여 SQUID magnetometer (Quantum Design Inc.)를 이용하였다. 낮은 자기장에서의 초전도 전이를 얻기 위하여 초전도 자석에 포획된 자속을 제거한 후 자기장을 가하여 가해진 자기장을 정확히 얻을 수 있었다. 이를 위하여 자기장을 가하기 전에, 시료를 전이온도 이상의 온도로

유지하였다가 시료 내의 자속을 제거하고, 냉각시킨 후 자기장을 가하였다.

3. 결과 및 논의

TlNO₃ 3.15wt%, Pb(NO₃)₂ 0.98wt%, Bi(NO₃)₃·5H₂O 0.99wt%, Sr(NO₃)₂ 39.4wt%, Ba(NO₃)₂ 29.76wt%, Ca(NO₃)₂·H₂O 10.52wt%, Cu(NO₃)₂·3H₂O 15.2wt%로 840~845℃에서 40~45분간 열처리하여 시료를 만들었다. 시료 Tl-I은 840℃에서 40분간 열처리를 하였고, 시료 Tl-II는 845℃에서 40분간 열처리 하였으며, 시료 Tl-III은 845℃에서 45분동안 열처리를 하였다.

Tl-II와 Tl-III 시료의 상을 알아보기 위하여 Fig. 3과 같이 X-ray 회절 패턴을 측정하였다. X-ray source는 Cu Kα(λ=1.542 Å)을 가진 diffractometer(Philips, Model APD1700, U.S.A)를 사용하였다. Fig. 3에서 주 peak를 보면, Tl-1212상이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 초전도상 이외에 Ca₂PbO₄, CaCu₂O₃, BaPbO₃, Sr_{0.6}Ca_{0.4}CuO₂ 등 여러 가지 다른 상이 많이 있는 것을 볼 수가 있다. 845℃에서 열처리시간이 40분에서 45분으로 단지 5분 증가하였음에도 불구하고 불순물 CaCu₂O₃와 Ca₂PbO₄가 상당히 줄어든 것을 볼 수 있었다.

Fig. 4는 Tl-I, Tl-II 그리고 Tl-III 시료의 SEM 사진이다. 세 시료 모두 전기 증착에 의한 효과로 보이는 부분적인 적층 현상을 보이고 있

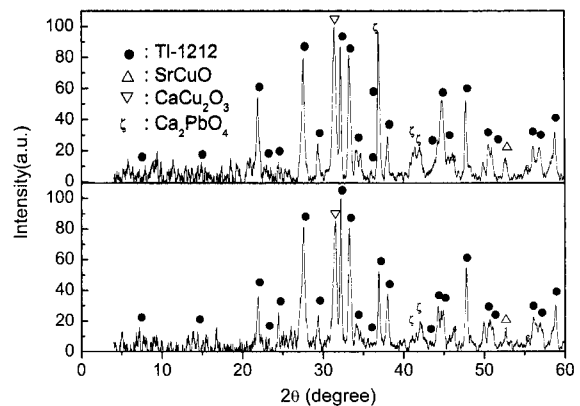


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for Tl-II and Tl-III film annealed at 845℃ for 45 minutes.

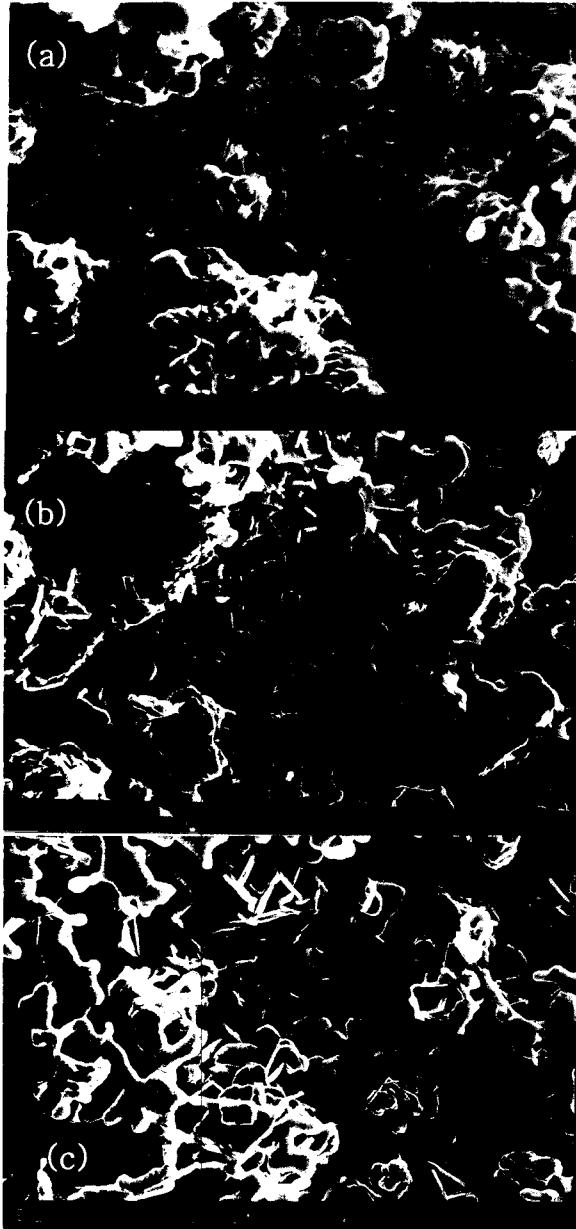


Fig. 4. Scanning electron micrograph(2000 times) of the surface of TI-I(a), TI-II(b) and TI-III film(c).

다. TI-I 시료의 초전도 알갱이들은 TI-II와 TI-III의 것보다 매우 작은 것을 알 수 있는데 이것은 840°C 근처의 온도 구간이 결정의 성장에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다.

TI-III 시료 내의 결정구조를 살펴보기 위해



Fig. 5. Scanning electron micrograph(5000 times) of the surface of TI-III film.

Fig. 5에 Fig. 4(c)를 더 확대하여 나타내었다. Fig 5로 부터 초전도 입자는 대략 $2 \mu\text{m} \times 1.6 \mu\text{m} \times 0.052 \mu\text{m}$ 정도의 크기로 입자들이 얇은 판상 모양을 하고 있음을 볼 수가 있다. 또한 입자들의 방향이 무질서하게 되어 있는 것을 알 수가 있다. 이러한 무질서 배열 때문에 곳곳에 많은 기공들이 보이고 있어서 높은 J_c 를 얻는데 큰 장애로 남는다. 하지만 곳곳에 초전도 입자들이 밀집해 있는 부분들이 군데 군데 있어서 이것은 J_c 향상에 도움이 될 것으로 예상된다. Fig. 5에 하얀 색 네모로 표시된 5군데에서 EDX(Energy dispersive X-ray spectrometer) 실험이 시행되었다. 5곳에서의 결과를 평균하여 grain정량분석한 결과 $\text{Tl}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{2.4}\text{Ba}_{0.2}\text{Ca}_{1.2}\text{Cu}_{2.5}\text{O}_x$ 로 이루어져 있음을 알 수가 있다.

Fig. 6는 5 K부터 130 K까지의 범위에서 Zero Field Cooling(ZFC)의 온도에 따른 자기모멘트 측정 결과를 비교하였다.

Fig. 6로부터 모든 시료의 전이온도가 80 K 근처라는 것을 알 수 있는데 이것은 XRD 측정에서 본 것처럼 생성된 초전도상은 TI-1212($T_c = 60\sim 85 \text{ K}$) 라는 것을 의미한다. 그 중에서도 TI-III의 전이온도가 약 87 K 정도로 가장 크게 나오는 것을 알 수 있으며, 시료 내에 있는 수많은 비초전도 상에 의하여 전이하는 온도영역 ΔT_c 가 크게 나타났다. 결과적으로 840°C 근처에서는 열처리 온도가 높을 수록, 열처리 시간이 길 수록 더 좋은 특성을 가진 TI-1212상이 만들어 짐을 알 수 있었다.

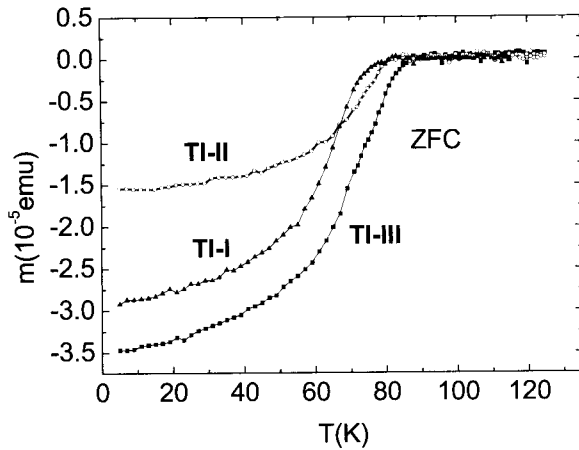


Fig. 6. The temperature dependence of magnetic moment at different annealing temperature.

4. 결론

고온 초전도체 Tl-1212를 Ag 기판 위에 전기 증착법으로 박막을 제작하였다. X-ray 회절 패턴 실험으로 많은 불순물 상이 존재함을 알 수 있었다. 840°C 근처의 열처리 온도에서는 열처리 시간과 온도가 조금씩 증가할 수록 불순물상들이 상당히 제거됨을 알 수 있었다. SEM 사진으로부터 결정의 크기와 얇은 판상 모양을 관

찰하였으며, EDX로 정량분석 결과 $Tl_{0.7}Pb_{0.3}Bi_{0.1}Sr_{2.4}Ba_{0.2}Ca_{1.2}Cu_{2.5}O_x$ 로 이루어진 것을 알 수가 있었다. 자기모멘트 측정으로부터 구한 박막의 가장 높은 전이 온도 T_c 는 약 87K으로서 Tl-1212상이 형성 되었다.

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-015-DP0105).

참고문헌

- [1] R. N. Bhattacharya, R. Noufi, L. L. Roybal and R. K. Ahrenkiel, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1643 (1991).
- [2] E. Bellingeri, Hl. Suo, J. -Y. Genoud, E. Walker and R. Flukiger, *International Journal of Modern Physics B*, **14** 25 (2000).
- [3] R. H. Bhattacharya and M. Paranthaman, *Physica C*, **251**, 105 (1995).
- [4] N. Koura, *Denki Kagaku*, **56**, 208 (1988).
- [5] C. T. Chu and B. Dunn, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 492 (1989).
- [6] L. Y. Su, C. R. M. Grovenor and M. J. Goringe, *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 133 (1994).