

Ni-W 기판 위에 동시증발법으로 제조한 SmBCO 초전도선재

SmBCO superconducting tape fabricated using co-evaporation method on Ni-W substrate

오상수*, 김호섭*, 하홍수*, 고락길*, 송규정*, 하동우*, 이남진*, 양주생*, 김태형**, 정예현***, 염도준#

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#

Abstract: Batch type co-evaporation EDDC (Evaporation using Drum in Dual Chambers) system was recently manufactured to fabricate 100m - long SmBCO superconducting coated conductor. As a preliminary study before the fabrication of long tape, short CC samples have been fabricated using the EDDC system and their crystal texture and I_c properties were investigated. 1.2 μm -thick SmBCO layers were deposited on $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ buffered Ni-W tapes. I_c of 128A/cm-w and corresponding J_c of 1.1 MA/cm² at 77K in self-field were obtained for SmBCO CC tape. In-field property of SmBCO CC was confirmed to be better than that of YBCO deposited by PLD.

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

저자들은 CC선재를 실용화하기 위한 공정으로 batch 형 동시증발(co-evaporation)법을 선택하여 개발 중이다. 저자들이 EDDC로 명명한 본 공정은 회전하는 드럼에 감긴 템플릿 테이프 표면 위로 초전도체 구성원소 물질을 적절한 증착율에 맞추어 동시에 증발시킨 후에 산화반응을 일으키는 공정이다. 저자들이 최근에 제작한 batch 형 EDDC장치는 100 m급 CC선재 제조가 가능하며, R2R 공정장치에 비하여 증착 유효면적이 크고, 드럼의 회전속도에 비례하여 제조 속도를 크게 높일 수 있는 장점이 있기 때문에 경제성이 높은 제조공정이라고 할 수 있다.

본 논문에서는 100 m급 CC선재 개발을 위한 예비 연구로써, Ni-W 금속기판위에 PVD법으로 완충층을 입히고, EDDC장치를 이용하여 SmBCO초전도층을 증착하여 제조한 CC선재의 초전도 특성과 미세조직에 대하여 보고 하고자 한다.

1. 서 론

흔히 2세대 선재로 부르는 고온초전도 Y(RE)-123 coated conductor (CC)는 1세대 선재인 Bi-2223에 비하여, 실용화의 중요한 요소인 성능대비 가격 (\$/kAm)을 크게 낮출 수 있는 가능성이 높고, 높은 온도에서의 자장 중 임계전류 특성이나 동일 온도에서 비가역자장 값이 상대적으로 높기 때문에 상용화를 위한 연구개발이 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다 [1-5].

CC선재를 제조하기 위하여 현재 다양한 공정들이 시도되고 있으며, 금속기판과 완충층을 포함한 템플릿 공정으로는 IBAD [1], RABiTS [6], ISD [7], 초전도층 공정에는 PLD [2], MOCVD [8], MOD [9], 증발법 [10]들이 주로 사용되고 있다.

최근에 reel-to-reel (R2R) 방법으로 IBAD-PLD 혹은 IBAD-MOCVD 공정에 의하여 각각 50,000 Am와 70,000 Am을 넘는 I_c (A, 77K, sf) x L (m)값의 CC 선재가 일본, 미국에서 개발되면서 고성능 CC 선재의 장선화가 기술적으로 가능하다는 것이 검증되고 있으나, 상용화를 위해서는 고성능화와 저비용화를 동시에 추구해야 한다.

2. 실험방법

Evico(독일)사로부터 구입한 폭 10 mm의 Ni-5at%W 2축 배향 금속기판 10 m 선재를 표면의 NiO등의 산화물을 제거하기 위하여 800°C 200 mTorr 혼합가스 (10%H₂+90%Ar) 분위기에서 2 m/h의 속도로 선재를 이동하면서 환원열처리를 3회 실시하였다. 완충층은 CeO₂/YSZ/CeO₂구조로 증착하였으며 본 연구실에서 보유한 dual type의 완충층 증착장치(증발과 DC 반응스퍼터링이 한 챔버에서 가능한 시스템)를 이용하여 CeO₂층은 유도가열에 의한 증발법으로 확산방지층인 YSZ는 reactive sputtering으로 각각 증착하였다. Seed layer인 CeO₂는 700 °C기판 온도에서 8 m/h의 선속과 6 Å/s의 증착율 조건으로 텅스텐 도가니에 Ce금속을 유도가열시켜 증발하여 Ni-W기판 표면위에 증착시켰다. 이때 Ni-W 기판표면에서 산화반응을 일으키기 위하여, 챔버 내에 수증기를 채우는데 H₂O의 분압은 4.5 x 10⁻⁵ Torr를 유지하였다.

이후, 동일한 챔버내에서 DC reactive sputtering으로 YSZ층을 800°C에서 H₂O의 분압은 1 mTorr로 하여, 200~300 nm두께를 증착하였으며, 다시 유도가열 증발법으로 cap layer인 CeO₂층을 750°C, 2 x 10⁻⁵ Torr 산소분압 조건을 유지하면서 증착하여 템플릿을 제조하였다.

Fig. 1은 100 m급 CC선재를 제조할 수 있는 EDDC 장치의 개념도를 나타낸 것이다. EDDC장치는 구조적으로 증발챔버와 반응챔버로 구성되어 있다. 반응챔버에는 템플릿테이프를 감기 위한 직경 50 cm의 SUS

* 정 회 원 : 한국전기연구원 초전도재료연구그룹

** 학생회원 : 한국과학기술원 대학원 물리학과 박사과정

*** 학생회원 : 경북대학교 대학원 금속공학과

정 회 원 : 한국과학기술연구원 물리학과

원고접수 : 2006년 8월 11일

심사완료 : 2006년 9월 6일

드럼이 설치되어 있으며 테이프는 주위의 할로젠 히터에 의하여 고온으로 가열된다. 증착챔버는 고진공하에서 Sm, Ba, Cu 금속원소를 증발시키기 위한 유도 및 복사 가열장치와 각 원소의 증착율을 측정하고 제어하기 위한 다채널 QCM 센서들이 설치되어 있으며 각 QCM 센서에 SUS 튜브를 장착하여 Sm, Ba, Cu의 증착률을 독립적으로 측정할 수 있도록 하였다. 증발챔버에서 증발된 원자들은 25 cm x 50 cm의 사각 통로를 통과하여 드럼에 부착한 템플릿테이프 상에 증착된다. 반응챔버에는 산소를 공급하기 위한 노즐이 설치되어 있고, 반응챔버 하부에서 템플릿위에 증착된 혼합물은 드럼회전에 의하여 고온의 상부에서 산소와 산화반응을 일으키면서 Sm-123초전도체가 형성되도록 하였다.

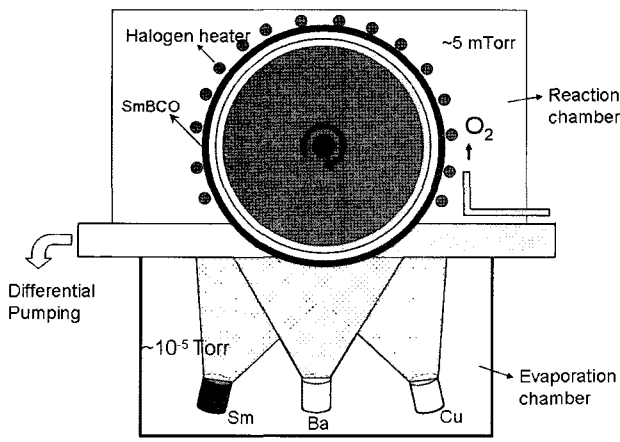


Fig. 1. Schematic layout of EDDC system.

본 실험에서는 위에서 제조한 템플릿테이프를 폭 5 mm, 길이 50 mm로 절단하여 EDDC반응챔버내의 SUS 드럼에 점용접으로 Fig. 2와 같이 5개의 위치에 부착하였다. ③번 시편은 드럼의 중앙(0)에 위치하며, 나머지 시편은 좌우로 등 간격으로 부착하였다. 시료간 간격은 실제 장선재에서는 27 m의 간격에 해당하기 때문에 본 실험을 통하여, 장선재 증착시의 I_c 특성의 균일성을 조사하고자 하였다.

SmBCO 초전도체의 증착은 템플릿 온도 720°C, 증발챔버의 진공도 3×10^{-5} Torr, 반응챔버의 산소분압 5 mTorr의 조건에서 1시간 동안 실시하였다.

증착 후에는 반응챔버를 대기압의 산소로 채우고 전원을 끈 상태에서 자연 냉각하면서 산소 후열처리를 행하였다. 이후 rf스퍼터링으로 Ag보호층을 증착하여 최종적으로 Ni-W/CYC/SmBCO/Ag 다층 구조의 CC선재를 제조하였다.

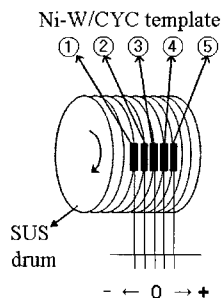


Fig. 2. Location of templates on drum for SmBCO deposition.

미세조직은 광학현미경, FE-SEM으로 관찰하였으며, 증착된 SmBCO박막의 결정배향 특성은 GADDS X-선 회절장치(Bruker사)로 평가하였다. 초전도체의 두께는 CC선재를 파단시켜 파단면을 FE-SEM으로 관찰하면서 측정하였다. SmBCO의 조성비는 EDX로 분석하였다. 임계전류 I_c 는 액체질소온도에서 4단자법으로 5 mm의 전압탭 간격에서 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 전압기준으로 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서 EDDC법으로 증착한 시편의 EDX 조성 분석에 의하면 Sm : Ba : Cu는 1.1 : 2.0 : 3.0으로 Sm의 비가 상대적으로 약간 높은 조성의 초전도 화합물이 형성된 것으로 확인되었다.

Fig. 3은 EDDC법으로 SmBCO를 증착한 후에 XRD로 in-plane 및 out-of-plane 결정배향특성을 분석한 결과를 나타낸 것이다. SmBCO의 (103)과 (005)면에서 측정된 $\Delta\omega$ 와 $\Delta\omega$ 값이 6.0° 과 3.4° 로 나타났으며, 이것은 EDDC 공정에 의하여 SmBCO가 성장할 때 비교적 양호한 결정배향이 이루어진 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2의 드럼위치에 부착하여 증착한 5개 SmBCO 시료들의 77K에서의 임계전류 I_c (A/cm-w)를 측정할 결과를 Fig. 4의 그래프에 비교하여 나타냈다. 그래프에서 x 축은 Fig. 4의 상부에 나타냈듯이 한 개의 장선재를 가정하였을 때의 측정 간격을 나타낸다. 시료 부착 과정에서 파손된 것으로 보이는 ①번을 제외하고는 100 A이상에서 비교적 균일한 I_c 분포를 보이고 있다.

Fig. 5는 ③번 시료의 I_c 측정시의 전류-전압곡선을 나타낸 것이다. FE-SEM에 의한 파단면 관찰에 의하여 SmBCO층의 두께는 약 $1.2 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이 두께 값을 이용하여 구한 임계전류밀도 J_c 는 $1.1 \text{ MA}/\text{cm}^2$ 로 계산되었다.

Fig. 6은 ③번 시료의 SmBCO증착 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 약 $0.5 \mu\text{m}$ 크기의 사각 형태를 한 Sm_2O_3 상으로 추정되는 소량의 2차상이 표면에서 존재하는 것을 제외하고는 매트릭스는 아주 치밀하게 SmBCO상이 c축으로 잘 형성된 것을 알 수 있었다.

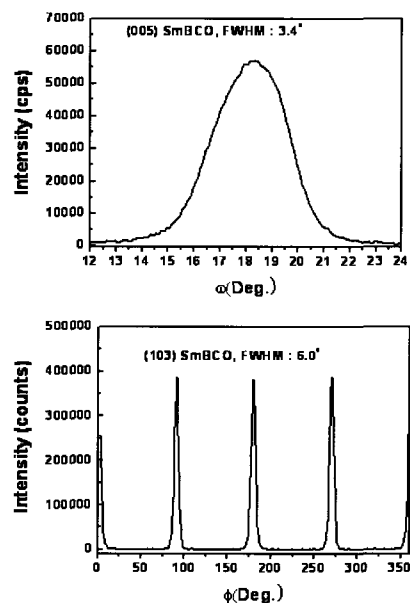


Fig. 3. ω and Φ scan curves of SmBCO deposited by EDDC.

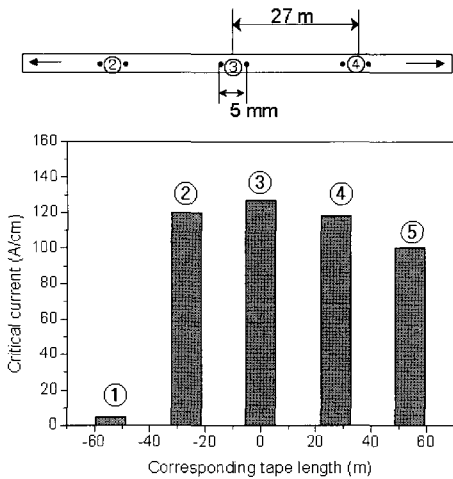


Fig. 4. Critical current at 77 K vs. corresponding tape length.

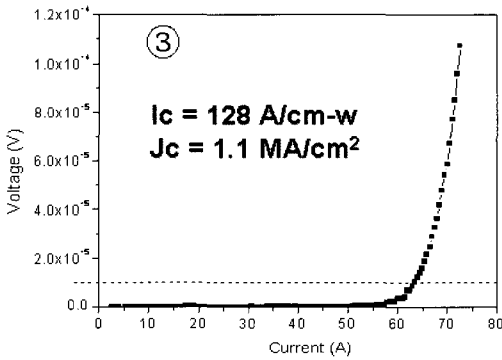


Fig. 5. V-I characteristic of SmBCO CC sample deposited by EDDC.

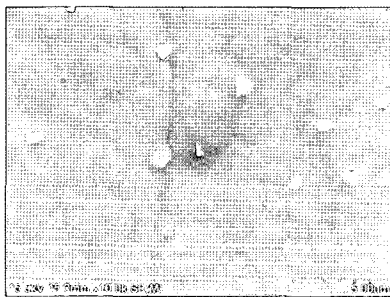


Fig. 6. SEM Micrograph of deposited SmBCO surface.

I_c 의 자장의존성을 액체질소 온도에서 측정하고 IBAD-PLD공정으로 제조한 CC와 비교한 데이터를 Fig. 7에 나타냈다. 여기서 전자석을 이용한 외부 자장은 0 ~ 5000 G 범위에서 초전도결정의 c축과 평행하게 인가하였다. Fig. 7의 그래프에서 알 수 있듯이 2000 G 이상의 자장범위에서 EDDC로 증착한 SmBCO 선재가 PLD로 만든 YBCO선재보다 더 높은 자장특성을 보이고 있으며, 4000 G에서 J_c 값이 J_c (0 G)에 비하여 40 % 이상 유지되는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 자장특성은 SmBCO CC선재가 초전도마그네트나 초전도전력기기용 코일 응용에 YBCO보다 더 적합하다는 것을 시사하는 것이다.

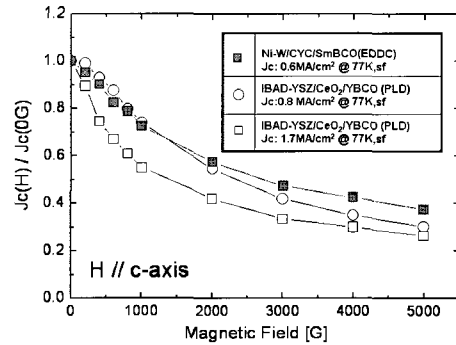


Fig. 7. Field dependency of I_c for SmBCO and YBCO CC tapes.

4. 결 론

100 m급 SmBCO-CC선재를 제조하기 위한 예비 연구로써 5 cm길이의 단척시료를 EDDC법으로 제조하여 미세조직과 전기적 특성을 평가하였다. 77K 자기장하에서의 I_c 와 J_c 는 128 A/cm와 1.1 MA/cm²의 값을 얻을 수 있었으며, I_c 의 균일성도 비교적 양호한 것을 알 수 있었다. 77 K에서의 자장특성 또한 고자장으로 갈수록 EDDC법으로 만든 SmBCO가 YBCO보다 상대적으로 우수한 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] Y.Iijima, N.Tanabe, N. Kohno, Y.Ikeno, Appl. Phys. Lett. Vol. 60, pp. 769, 1992.
- [2] H.C. Freyhardt, J. Hoffmann, J. Weismann, J. Dizik, K. Heinemann, A. Issaev, A. Usoskn, F. Garcia-Moreno, Appl. Supercond., Vol.4, pp. 435, 1998.
- [3] S.R. Foltyn, P.N. Arendt, P.C. Dowden, R.F. Depaula, J.R. Groves, J.Y. Coulter, Q.X. Jia, M.P. Maley, D.E. Peterson, IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.9, pp. 1519, 1999.
- [4] A. Goyal, D.P. Norton, D.P. Budai, Appl. Phys. Lett., Vol.69, pp. 1795, 1996.
- [5] Y. Shiohara and Y. Aoki, Physica C, 426, pp. 1, 2005.
- [6] A. Goyal, D.F. Lee, F.A List, E.D. Specht, R. Feenstra, M. Paranthman, X. Cui, S.W. Lu, P.M. Martin, D.M. Kroeger, Physica C, Vol. 357-360, pp. 903, 2001.
- [7] W. Prusseit, R.Nemetschek, C.Hoffmann, G.Sigl, A. Lumkemann and H. Kinder, Physica C, Vol. 426-431, pp. 866, 2005.

- [8] Y.-Y. Xie, A. Knoll, Y.Chen, Y.Li, X. Xiong, Y. Qiao, P.Hou, J. Reeves, T. Salgaj, K. Lenseth et al, Physica C, Vol.426-431, pp. 849, 2005.
- [9] K. Nakaoka, Y. Tokunaga, J.S. Matsuda, H. Fujii, S. Koyama, R. Teranishi, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Watanabe, Y. Yamada et al., Physica C, Vol.426-431, pp. 954, 2005.
- [10] L. Gianni, A. Baldini, M. Bindi, A. Gauzzi, S. Rampino and S. Zannella, Physica C, Vol.426-431, pp. 872, 2005.

저 자 소 개



오상수(吳詳秀)
1959년 11월 1일생, 1982년 경북대 금속공학과 학사졸업, 1989년 일본 Kyoto대학 재료공학과 졸업 (공학석사), 1992년 일본 Kyoto대 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 현재 한국전기연구원 책임연구원, 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 동대학원 졸업 (이학석사), 현재 한국전기연구원 선임연구원.



송규정(宋奎丁)
1963년 4월 14일생, 1986년 고려대학교 물리학과 졸업, 1988년 동 대학원 졸업 (이학석사), 1999년 미국 테네시주립대 대학원졸업 (이학박사), 1999. 8 ~ 2000. 12 미국 메사츄세츠주립대 물리학과 박사후 연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



하동우(河東雨)
1962년 7월 12일생, 1985년 경북대 금속공학과 졸업, 1987년 동 대학원 졸업 (공학석사), 2001년 연세대 대학원 금속공학과 졸업 (공학박사), 2004. 7 ~ 2005. 7 미국 NHMFL 방문연구원, 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 경북대 금속공학과 졸업, 1996년 동 대학원 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 02월 15일생, 1974년 서울대학교 물리학과 졸업, 1979년 동 대학원 물리학과 졸업 (이학석사), 1986년 캘리포니아주립대학, 샌디에고 이학박사 (물리학), 현 KAIST 물리학과 교수.