

# 전기증착법을 이용한 고온초전도 Tl-based coated conductor의 제조

박기곤, D. Gopi, 정대영, 조종우\*, 이원재, 김성완  
한국 전기연구원 동의대학교

## Preparation of thallium based high- $T_c$ superconducting coated conductor by electrodeposition method

Ki-Gon Park, D. Gopi, De-Yong Jeong, Jong-Woo Jo\*, Won-Jae Lee, Wan-Sung Kim,  
Dong-Hwan Lee\*  
KERI, Donggeui University\*

### Abstract

상업용 Ag 판재 위에 cyclic 전위와 일정 전위를 인가하는 전기증착법으로 Tl-1223상 precursor 막을 증착하는 연구를 수행한 다음, 이를 이영역 전기로를 사용하여 열처리함으로써 고온초전도 coated conductors를 제조하는 연구를 수행하였다. 전기증착법으로 비교적 균질하고 치밀한 precursor막을 증착할 수 있었으며, 이 막을 870 °C에서 20분 동안 열처리하여 임계온도가 114 K이고 자속고정능력도 비교적 우수한 50%의 Tl-1223상과 50%의 Tl-1212상으로 구성된 고온초전도 도체를 제조할 수 있었다. 이로부터 아주 값싼 증착법인 전기증착법을 이용하여 후막의 고온초전도 도체를 제조할 수 있음을 증명하였다.

**Key Words :** high- $T_c$  superconducting coated conductor, Tl-1223, electro-deposition, high critical current density

### 1. 서 론

초전도성을 전력공학과, 교통, 의료, 산업과 같은 분야의 대규모 시스템에 범용적으로 적용하여 높은 경제성을 가지고 사용하기 위해서는, 경제성이 높은 온도인 77K와 수 tesla의 고자장이 인가된 상태에서 평방 cm당 일만 A 이상의 전류를 저항 없이 흘릴 수 있는 성능과, 1 kA의 전류를 길이 1m의 초전도 선재에 송전하는데 소요되는 비용이 \$10 이하인 아주 값싼 초전도 선재가 개발되어야 한다. 1986년 고온초전도체가 발견된 이후, 고온초전도체를 이용하여 상술한 범용화용 초전도 선재를 개발하기 위하여 전 세계적으로 연구한 결과, 물리적인 증착방법을 사용하여 소위 "YBCO 고온초전도coated conductors(도체)"라 불리는 선재를 개발하는데 성공하였다.[1] 그러나 물리적 증착법으로 제조한 이 도체는 그 가격이 매우 비싸므로, 현재 고성능의 도체를 아주 값싸게 제조할 수 방

법으로 용액을 사용하는 증착법을 개발하기 위한 연구를 전 세계적으로 수행하고 있다.

현재 YBCO 고온초전도 도체를 위해서는 metal-organic decomposition (MOD)법이 MIT에서 개발된 이래 이를 적용한 도체 개발에 몰두하여 왔으나, 수  $\mu\text{m}$ 의 아주 작은 영역에서는 아주 높은 임계전류밀도( $J_c$ )를 얻고 있으나 이 보다 넓은 영역에서는 우수한 성능을 얻지 못하고 있다. 그러나 Tl-1223 도체를 위해서는, 전기증착법이나 spray pyrolysis법, screen printing법 등을 이용하여  $\text{LaAlO}_3$ 와 같은 단결정 기판 위에 증착한 박막에서  $1 \text{ MA}/\text{cm}^2$  이상의 임계전류밀도를 얻어, 이를 급속기판이나 급속기판위에 증착된 완충층 위에 증착함으로써 값싼 고온초전도 도체를 개발하고자 하는 연구를 현재 전 세계적으로 벌이고 있다.

최근 Bhattacharya 등은  $\text{LaAlO}_3$  위에 thermal evaporation법으로 300Å 두께의 Ag 막을 증착한 후 이 위에 전기증착법으로 Tl-1223 막을 증착하여 77K에서  $1.1 \text{ MA}/\text{cm}^2$ 의  $J_c$ 를 가진 막을 제조

하였다.[2]. 본 연구에서는 이 전기증착법을 사용하여 상업용 Ag 판재 위에  $Tl_{0.8}Pb_{0.2}Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{2.2}Cu_3O_x$  조성[3]의 막을 증착한 후 열처리함으로써 아주 값싼 Tl-1223상 고온초전도 도체를 제조하고자 시도하였다.

## 2. 실험

고온초전도 precursor 막을 전기증착법으로 증착하기 위한 전해질 용액은  $TlNO_3$ ,  $Ca(NO_3) \cdot H_2O$  (Aldrich 99.997%)  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (High Purity Chemical Co., >99.9%) 분말을 일정 분율로 칭량하여 DMSO(dimethyl sulfoxide, Aldrich 99.9%)에 녹여 제조하였다. 이때 칭량과 용해는 수분과의 접촉을 피하기 위하여 Argon 분위기의 glove box에서 행하였다. Ag(순도 99.99%)기판은 두께 3.05mm 판재를 5~10%의 압연율로 최종 두께 0.15 mm까지 압연한 후, 길이 3cm의 조각으로 자른 후, 1500 mesh의 sand paper와 1  $\mu m$ 과 0.3  $\mu m$   $Al_2O_3$  분말을 사용하여 미세연마하였다.

증착은 삼전극법으로 행하였는데, working 전극은 Ag 기판을, counter 전극은 나선형의 Pt선을, 기준전극은 비수용액용 Ag/Ag<sup>+</sup>(in acetonitrile)을 사용하였다. 사용한 Potentiostat/Galvanostat로는 순환전위의 인가를 위해서는 EG&G 273 Potentiostat/Galvanostat를, 일정전위의 인가를 위해서는 한국 코선택에서 제조한 KST-CV 104A Potentiostat/Galvanostat를 사용하였다. 증착온도는 항온기를 사용하여 24℃로 유지하였으며, 전해질 내 O<sub>2</sub>의 용존을 위하여 증착 전 30분과 증착 동안 전해질 속으로 계속 O<sub>2</sub>를 불어 넣어주면서 magnet bar를 사용하여 용액을 저어주었다. 열처리는 Tl의 과도한 증발을 막기 위해서 첫 번째 영역에 Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을, 두 번째 영역에 시편을 두는 이영역 전기로를 사용하였는데, 운반 가스로 O<sub>2</sub>를 사용하여 이 O<sub>2</sub>의 유속을 조절함으로써 Tl의 증기압을 조절하고자 하였다.

열처리 전후의 막 조성은 inductively coupled plasma(ICP)를, 시편 표면의 형상은 Hitachi model S-4200 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 시편의 초전도 특성 분석을 위한 dc 자화율은 Quantum Design model MPMS

superconducting quantum interference device (SQUID)를 사용하여 측정하였다.

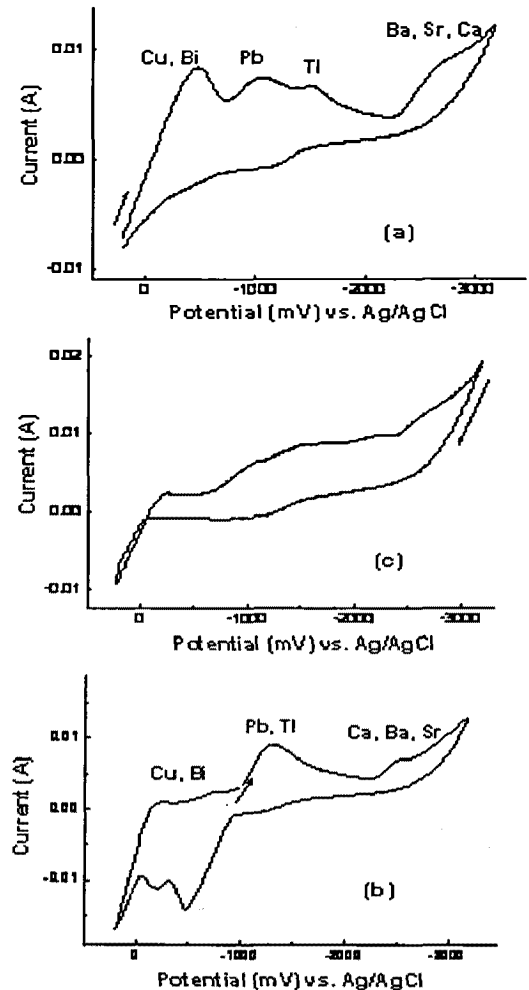


그림 1. Tl 15 mM과 Pb 3.6mM, Bi 5.1 mM, Sr 284 mM, Ba 73mM, Ca 73 mM, Cu 41 mM이 용해된 DMSO 용액을 전해질로 사용하여 +1~-3.2 V 범위의 cyclic 전위를 100 mV/sec의 전위변화속도(scan rate)로 인가하면서 증착하였을 때, 개시 전위에 따른 cyclic voltammogram의 변화.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Cyclic voltammetry에 의한 precursor 막 증착 연구

Tl 15 mM, Pb 3.6mM, Bi 5.1 mM, Sr 284 mM, Ba 73mM, Ca 73 mM, Cu 41 mM의 DMSO

용액에 +0.2~3.2 V의 순환전위를 100 mV/sec의 주사속도로 인가할 때, 시작전위에 따른 표준 환원전위와 증착 막의 조성 변화를 고찰한 후, 주사속도에 따른 표면형상의 변화를 관찰하였다.

그림 1은 시작전위를 +0.2 V와 -0.1 V, -3.2 V로 변화하였을 때의 순환전압전류곡선의 변화를 보여준다. 각 원소의 농도가 0.1 M인 원소 하나만 존재하는 DMSO 용액을 제조하여 이를 전해질로 사용하여 얻은 순환전압전류곡선에서의 환원전위 위치를 그림 1에서 나타난 peak 위치와 대조함으로써 각 원소의 환원전위 위치를 파악한 결과, +0.2 V의 시작전위의 경우, Pb(II)의 환원전위는 -1.03 V에서, Tl(I)는 -1.53 V에서 나타났고, Cu(II)와 Bi(II)는 -0.53 V에서, Ca(II)와 Ba(II), Sr(II)은 -2.7 V에서 겹쳐서 나타나는 것으로 판단되었다. 그리고 -1 V에서 시작한 경우에는 Pb와 Tl의 환원전위에서 높은 전류를 관찰할 수 있었는데 이는 Pb와 Tl보다 환원전위가 낮은 Cu와 Bi가 이들과 같이 증착됨에 따른 것으로 사료된다. -3.2 V에서 시작한 경우, 각 원소의 환원전위에 상응하는 peak를 뚜렷이 관찰할 수 없었는데, 이는 전위인가와 동시에 모든 원소들이 동시에 Ag 위에 증착되었기 때문으로 판단되었다.

표 1. Tl 15 mM과 Pb 3.6mM, Bi 5.1 mM, Sr 284 mM, Ba 73mM, Ca 73 mM, Cu 41 mM이 용해된 DMSO 용액을 사용하여 +1~-3.2 V범위의 순환전위를 100 mV/sec의 주사속도로 15 사이클 인가하였을 때, 시작전위에 따른 막의 조성 변화.

개시전위 (Volts)	Tl	Pb	Bi	Sr	Ba	Ca	Cu
+0.2	1.28	0.40	0.59	1.80	0.20	2.50	7.29
-1.0	1.18	0.38	0.31	1.80	0.25	2.08	4.03
-3.2	2.66	0.85	0.62	1.80	0.30	4.24	8.25

표 1은 ICP로 분석한 시작전위에 따른 막의 조성변화를 보여주는데, 기준점으로 Sr의 mole비를 1.8로 하였다. -1 V에서 시작하였을 때 목표조성에 가장 가까운 조성을 얻을 수 있었다.

그림 2는 -1 V를 시작전위로 하여 +0.2~-3.2 V의 범위에서 10~500 mV/sec의 주사속도로 15사이클 인가하였을 때 주사속도에 따른 표면형상의

변화를 보여준다. 주사속도가 증가할수록 Ag 표면에 핵생성 site의 수는 증가하나 입자성장은 거의 일어나지 않아 비교적 더 균일한 막이 증착되었음을 알 수 있다. 그림 2(f)는 이 막의 두께가 약 0.7 μm인 것을 보여주는데, 200초의 짧은 시간동안 비교적 두꺼운 막을 증착할 수 있음을 보여준다.

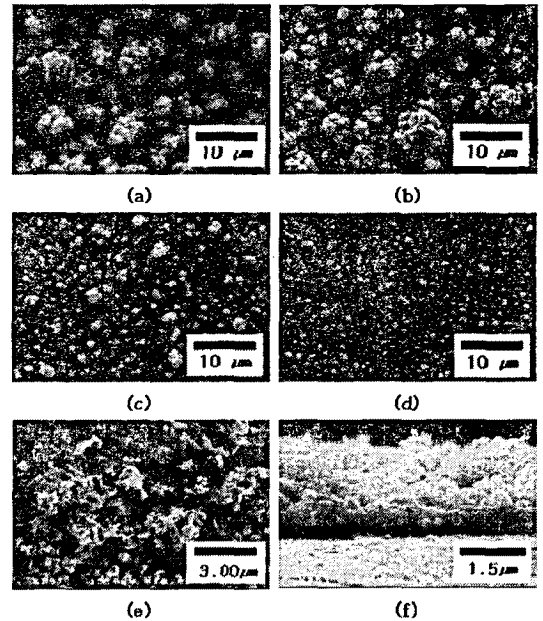


그림 2. Tl 15 mM과 Pb 3.6mM, Bi 5.1 mM, Sr 284 mM, Ba 73mM, Ca 73 mM, Cu 41 mM이 용해된 DMSO 용액을 사용하여 +1~-3.2 V범위의 순환전위를 시작전위 -1 V에서 (a) 10 mV/sec, (b) 50 mV/sec, (c) 100 mV/sec, (d) 200 mV/sec, (e) 500 mV/sec의 주사속도로 인가하였을 때, 주사속도에 따른 막의 표면형상 변화를 보여주는 SEM 사진. (f)는 (e)의 측면 사진으로 막의 두께가 약 0.7 μm임을 보여줌.

### 3.2. 일정 전위에 의한 precursor 막 증착과 열처리 연구

상술한 순환전위 인가에 의한 precursor 막 증착 연구로부터 모든 원소가 -3 V 이내에서 증착되는 것을 확인한 후, -3 V의 일정 전위를 300초 동안 가하여 막을 증착할 경우, 전해질에서의 각 원소의 농도에 따른 증착 막 조성의 변화를 ICP 분석을 통하여 조사하였는데, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 이 표의 마지막 행은 그 위 행에서 보여주는

목표조성과 가장 가까운 조성을 갖는 막을 870℃의 이영역전기로에서 20분간 열처리하여 제조한 막에서 측정된 ICP 결과이다. 이 실험으로부터 표준 환원전위의 값이 비슷한 원소 즉 Cu-Bi, Pb-Tl, Ba-Sr-Ca 가 각각 상대적으로 증착의 양에 영향을 주는데 특히 환원 전위가 높은 원소인 Sr은 농도를 높여도 증착량이 적었지만 Cu는 농도가 낮아도 증착이 잘 되는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 Cu는 표면의 상태를 결정할 뿐 아니라 전체 조성에 많은 영향을 주는 것으로 사료된다.

표 2. -3 V의 일정 전위를 300초 동안 가하면서 증착한 precursor 막의 전해질 조성에 따른 막 조성의 변화. 마지막 행의 값들은 그 위의 행에서 보여주는 조성비를 갖는 precursor 막을 O<sub>2</sub>가 흐르는 분위기의 870℃ 이 영역 전기로에서 20분 동안 열처리하여 제조한 도체에서의 조성을 나타낸다.

Elements	Tl	Pb	Bi	Sr	Ba	Ca	Cu
전해질 조성	15.0	3.0	2.77	283.51	100.27	84.7	47.72
precursor 막의 조성	0.83	0.20	0.08	1.80	0.25	2.38	2.62
전해질 조성	15.0	3.0	2.77	283.51	100.27	63.52	59.65
precursor 막의 조성	0.72	0.20	0.13	1.80	0.24	1.94	4.10
전해질 조성	37.54	7.25	6.65	283.51	247.6	169.4	47.72
precursor 막의 조성	0.92	0.37	0.19	1.80	0.39	2.71	3.73
열처리한 막의 조성	2.17	0.25	0.16	1.8	0.42	2.18	3.29

그림 3은 870℃에서 20분 동안 열처리한 시편의 zero-field-cooled 상태와 field-cooled 상태에서 측정된 dc 자화율을 보여주는데, zero-field-cooled 경우의 자화율로부터 이 도체의 임계온도는 114 K로 판단되지만, 이 도체는 약 50%의 Tl-1212상과 Tl-1223상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 zero-field-cooled 자화율과 field-cooled 자화율을 비교함으로써 이 도체에서는 flux pinnin이 비교적 강함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

산업용 Ag 판재 위에 전기증착법으로 Tl-1223상 precursor 막을 증착한 다음 이를 이영역 전기

로를 사용하여 870℃에서 20분 동안 열처리하여 임계온도가 114 K인 50%의 Tl-1223상과 50%의 Tl-1212상으로 구성된 고온초전도 도체를 제조하였는데, 이로부터 아주 값싼 증착법인 전기증착법을 이용하여 두꺼운 후막의 고온초전도 층을 증착할 수 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구를 바탕으로 높은 임계전류밀도를 갖는 고온초전도 도체를 제조할 수 있기 위해서는 최적 조성의 precursor 막의 증착을 위한 증착조건 연구와 Tl-1223상 분율 향상 연구, 그리고 Tl-1223상 입자의 이축-정렬에 관한 연구가 남아 있다.

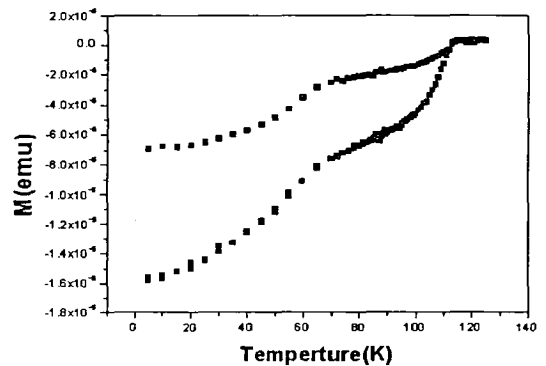


그림 3. 870℃에서 20분 동안 열처리한 시편의 zero-field-cooled 상태와 field-cooled 상태에서 측정된 dc 자화율.

#### 감사의 글

본 연구를 수행하도록 지원해준 에너지관리공단과 과학기술부에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sale, and F. A. List, Science, vol. 274, pp.755757, 1996.
- [2] R. N. Bhattacharya, H. L. Wu, Y. T. Wang, R. D. Blaugher, S. X. Tang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, Y. Tu, D. T. Verebelyi, and D. K. Christen, Physica C 333, pp. 5964, 2000.
- [3] D. Y. Jeong, H. K. Kim, and Y. C. Kim, Physica C 314, pp.139, 1999.