

나노분말 첨가에 따른 YBCO 초전도 박막의 미세구조 및 초전도 특성변화 연구

박진아, 김병주, 임선원, 안지현, 김호진, 홍계원, 이희균
한국산업기술대학교

Effect of nano-sized powder addition on the microstructure and superconducting properties of the YBCO thin film.

Jin-a park*, Byung-Joo Kim*, Sun-Won Im*, Ji-Hyun Ahn*, Ho-jin Kim*, Gye-Won Hong*, Hee-Gyun Lee*
Korea Polytechnic University*

Abstract - The effects of the addition of nanocrystalline Y2O3 powder on the microstructure and superconducting properties have been investigated in YBCO films prepared by TFA-MOD process. Precursor solution doped with extra Y2O3 powder was prepared by adding Y2O3 powder into a stoichiometric precursor solution with a cation ratio of Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3. Coating solutions with and without Y2O3 doping were coated on LaAlO3(100) single crystal by a dip coating method, calcination and conversion heat treatments were performed at the controlled atmosphere containing water vapor. Current carry capacity(Jc) of YBCO film was enhanced about 50% by Y2O3 doping. It is thought that the enhancement of Jc is due to the better connectivity of YBCO grains and/or the flux pinning by the presence of nanocrystalline Y2O3 particles embedded in YBCO grains.

1. 서 론

액체질소를 냉매로 사용하는 고온초전도체를 실용화 하기 위해서는 폭 1 cm의 선재에서 100 A 이상의 고 임계전류(Ic)를 통전할 수 있는 길이 100 m 이상의 장선 재 개발이 필수적이다. 이것을 달성하기 위해 요구되는 고온초전도 선재의 가장 기본적인 물성 중 하나는 액체 질소 온도(77K)에서 1 MA/cm² 이상의 높은 임계전류밀도 (Jc)를 나타내야 한다는 것이다. 최근 활발히 연구되고 있는 YBCO coated conductor(CC)는 자장 하에서도 Jc의 감소가 적은 YBCO-계 초전도체박막을 이축 배향성 금속기판위에 coating 시킨 형태의 선재이다. 일반적으로 YBCO 초전도체는 입계에서 약결합(weak link)특성을 가지므로, 전류수송 특성이 우수한 초전도체를 제작하기 위해서는 초전도 결정립이 높은 이축배향성을 가져야하며, 균열이나 기공이 없는 미세구조를 가져야한다.

미세구조가 우수하고 우수한 특성의 YBCO 초전도층을 제조하기 위해 주로 사용되어 온 제조법에는 pulsed laser deposition (PLD), metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD), metal organic deposition(MOD)등이 있다.

이 가운데 물리적 증착법인 PLD법은 다른 방법에 비해 높은 Jc특성을 가지는 선재를 재현성 있게 제조하는 것이 가능하여 이 방법으로 제조한 좋은 특성의 YBCO 선재 연구 결과가 많이 보고되었다. 그러나 이 방법은 고진공 공정이므로 장선재화를 위해서는 고가의 진공 장비를 필요하고 많은 문제점을 극복하여야한다. 이에 반해 화학적 증착 방법인 MOCVD법과 MOD법이 훨씬 경제적이고 판단되어 많은 연구개발이 진행되어왔는데, 그 중에서도 MOD법이 경제적 측면에서 더 우수하다.

YBCO 박막을 제조하기 위한 초기의 일반적인 MOD 법은 열분해(pyrolysis) 과정에서 BaCO₃ 상이 형성되어 높은 Jc값을 갖는 박막을 제조할 수 없었는데 [1-2],

A. Gupta 등 [3] 이 최초로 보고한 trifluoacetate(TFA)를 사용한 TFA-MOD으로 이를 해결할 수 있었다. 이 방법은 금속 아세테이트와 trifluoacetate(TFA)로 구성된 전구체 용액으로부터 dip-coating 및 후열처리 공정을 통하여 YBCO 초전도층을 제조하는 방법이다. 따라서 공정이 간단하며, 상압하에서 전 공정이 이루어지므로 초전도 선재의 장선화에 상당한 장점을 가지고 있다. 더구나 기존의 MOD법과 달리 열분해 과정에서 BaCO₃ 대신 BaF₂를 중간체로 형성하여 최종적으로 Y-Ba-Cu-O를 형성한다고 알려져 있어 McIntyre 등 [4,5] 에 의해 처음으로 단결정 기판위에 1 MA/cm² 이상의 Jc를 갖는 YBCO 박막이 보고 되었고, 최근에는 많은 연구그룹이 단결정 기판뿐 아니라 완충층을 입힌 Ni 및 Ni 합금 기판 위에 수 MA/cm²의 Jc를 갖는 YBCO 박막 제조결과를 하였다. [6] 또한, 최근 AMSC 사에서는 TFA-MOD법을 이용하여 30 m급 장선재에서 Ic=160-186 A/cm-w를 나타내는 YBCO coated aconductor가 제조되었다 [7].

한편 coated conductor는 고자장 환경에서 사용하기 위해서는 높은 자기장에서 임계전류밀도의 감소가 적은 것이 유리한데 이를 위해서는 REBCO 박막의 자기속박 효과(magnetic flux pinning effect)를 높이는 것이 필요하다. 그리하여 현재 Sm을 Y과 치환하여 사용하거나, Ho를 doping하여 Ic와 막 두께를 증가시키는 연구가 진행 중이다.

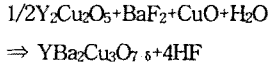
본 연구에서는 경제성과 장치설비가 쉬운 TFA-MOD process를 이용하여 YBCO 초전도박막을 제조하였다. 이 중 출발원료로 YBCO acetate를 사용하여 만든 TFA 전구체 용액에 nano 크기의 Y₂O₃ 분말을 첨가하여 용액을 제조하였으며, 그에 따른 YBCO 초전도 박막의 미세구조 변화 및 초전도 특성 변화(임계전류밀도, 자화특성)를 관찰하여 flux pinning 효과에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

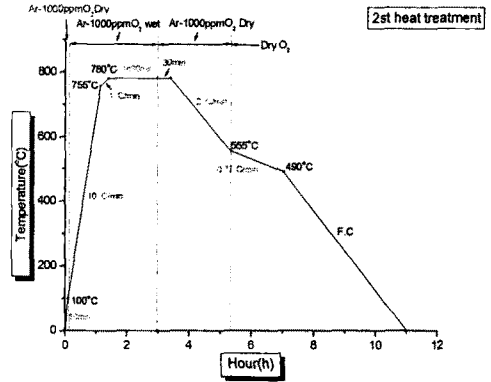
출발원료로 YBCO 금속 아세테이트를 H₂O와 TFA 혼합용액에 넣고 80℃에서 용해하였다. 제조법은 간단하게 그림 1에 나타내었다. 아세테이트 분말이 완전히 용해되어 투명한 파란색 용액이 형성하도록 12시간 동안 80℃에서 교반시킨다. 그리고 여분의 H₂O와 TFA를 제거하고 완전한 화학적 양론계수를 얻기 위해 Rotary Evaporator에서 메탄올을 이용하여 제거하는 작업을 3차 정도도 행하였다. 여기에 다시 메탄올을 첨가하여 TFA 전구체 용액을 제조하였다. 이때, 용액의 농도는 총 금속 양이온을 기준으로 2.4 M이 되도록 조절하였다. 이러한 방법으로 제조된 용액에 Y기준으로 10 at% Y₂O₃를 첨가하여 최종 coating용액을 제조하였다.

제조된 용액들을 Dip-coater를 이용하여 LaAlO₃ (100) 단결정 기판위에 25 mm/min의 속도로 coating 한 후, Hood에서 건조하였다. YBCO 초전도 상을 형성시키기 위하여 전구체 박막을 그림 2에 나타낸 열처리 과정에 따라 2회 열처리하였다. 먼저 3000 cc/min의 산소를

30min동안 흘러 산소분위기를 만든 후, 100℃까지 dry O₂로 유지하고 100℃이후부터는 wet O₂ 분위기에서 2.9 ℃/min의 속도로, 200℃에서 250℃까지는 0.14 ℃/min, 250℃에서 300℃까지 0.5 ℃/min, 300℃에서 400℃까지 5 ℃/min으로 열처리하였다 (그림 2(a) 참조). 이때, TFA 화합물에서 유기물의 분해 및 중합 반응에 의하여 Y₂Cu₂O₅, CuO, BaF₂ 등의 화합물이 형성되며 [8], 이를 다시 그림 2-(b)에서와 같이 Ar-1000 ppmO₂를 3000 cc/min 흘려주어 maximum 780℃까지 2시간동안 열처리 하였다. 마지막으로 산소 어닐링을 위하여 555℃이하에서는 dry O₂분위기로 치환하여 490℃까지 1시간 30분동안 유지한 후 상온까지 냉각하였다. 이러한 2차 소결 열처리에 의하여 아래와 같은 반응식 [9] 을 통하여 초전도성을 갖는 YBCO film으로 전환된다고 알려져 있다.



생성된 최종 film의 결정구조 및 미세구조와 조성을 XRD와 SEM-EDS로 분석하였으며, DC 4단자법으로 J_c를 확인하였다.



(b) 변환(conversion) 열처리 공정
그림 2. 열처리 공정도

Standard Acetate dissolution process

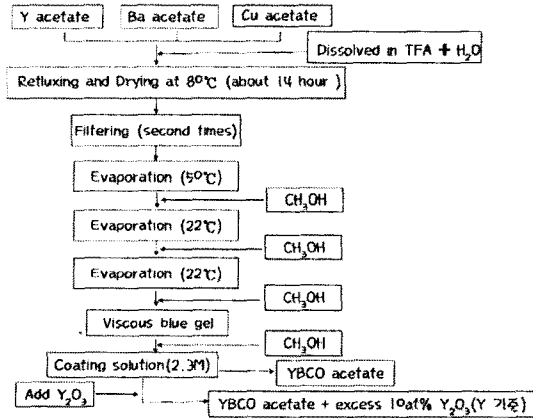
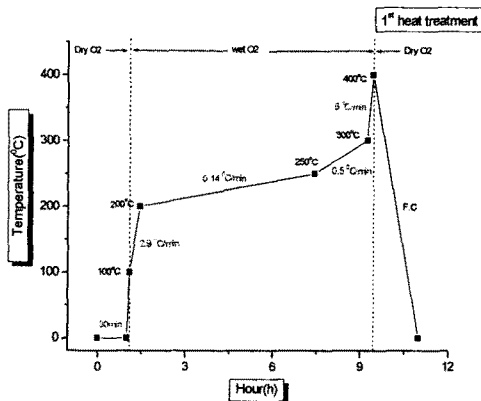


그림 1. TFA-MOD 공정에 의한 YBCO 용액 제조법



(a) 하소(Calcination)열처리 공정

3. 결과 및 토론

그림 3은 TFA-MOD법으로 제조된 YBCO박막의 X선 회절 결과로, YBa₂Cu₃O_{7-x}의 초전도상이 형성되었으며 (001)회절 peak 만이 형성된 것으로 보아 입자들이 c-축 배향된 것을 알 수 있다. 그러나 Y₂O₃를 첨가한 박막의 경우, 그림에 표시한 것처럼 미확인 상()과 CuO 상()으로 확인되는 이차상 peak도 일부 관찰 되어진 반면에 Y₂O₃를 첨가하지 않은 박막들은 미반응 이차상 peak는 나타나지 않았으나 a-축 배향된 peak가 나타났다.

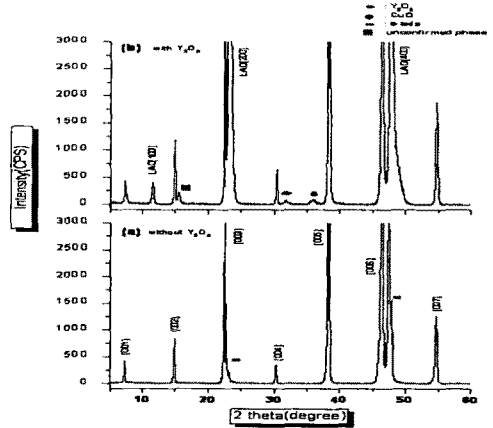


그림 3. YBCO 박막의 X-선 회절도
(a) Y123 solution (b) Y₂O₃ added Y123 solution

그림 4는 YBCO 박막의 미세구조를 SEM으로 관찰한 표면사진이다. 모든 박막이 매우 많은 기공을 가지고 있는 것으로 보아 전형적인 TFA-MOD법에 의해 제작된 YBCO film이라는 것을 알 수 있다 [10]. 이 높은 기공률은 TFA-MOD법의 가장 큰 단점으로 이를 해결하기 위한 많은 노력이 필요하다. 그림 4(b)에 나타난 나노 분말 Y₂O₃를 첨가한 열처리한 박막의 경우, YBCO 결정립이 작은 미반응물로 둘러싸인 것을 알 수 있는데, 이것은 그림3의 X-선 분석결과에서 예측된 것이기도 하다. 또한, 미반응물보다 매우 작은 알갱이들도 보이며, 이것은 첨가된 나노 분말 Y₂O₃가 제 2상을 형성한 것으로

관찰되었다.

반면에 그림 4(a)에 나타난 나노 분말 Y_2O_3 를 첨가하지 않고 열처리한 박막의 경우 역시 미반응물이 관찰되어지며, c-축 방향으로 길이가 짧은 침상인 a-축 결정립이 존재하고 있는데, 이것 또한 그림 3의 X-선 분석결과에서 예측되어지며, 임계전류밀도에 영향을 미친 것으로 사료되어진다.

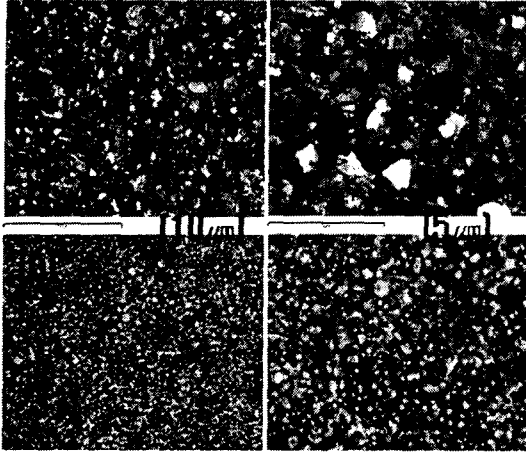


그림 4. SEM으로 관찰한 YBCO 박막의 표면 미세구조
(a) Y123 solution, (b) Y_2O_3 added Y123 solution

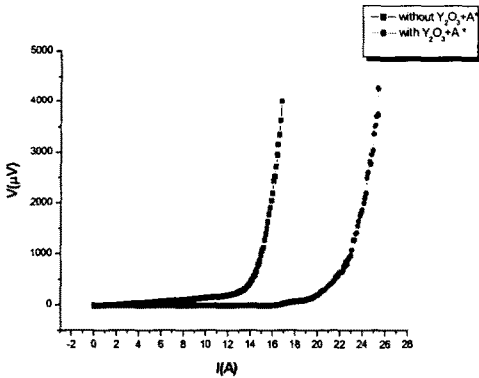


그림 5. 나노분말 Y_2O_3 첨가에 따른 YBCO 박막의 I-V곡선변화

그림 5는 77K에서 측정된 YBCO 박막의 I-V곡선을 나타내었다. 시편의 I-V곡선은 $4 \sim 5 \times 10$ mm의 크기의 sample에 $2\mu\text{m}$ 두께의 Ag 전극을 d.c.sputtering 방법으로 입힌 후, 0.5 A/s의 스캔속도로 전류를 가하면서 측정된 것이다. I_c 는 $1 \mu\text{A}/\text{cm}$ 를 기준으로 계산하였다. 나노분말 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 박막의 I_c 값은 12 A으로, 그림 4(a)에 미세구조로 볼때 YBCO 결정립 간의 연결성이 매우 좋지 않아 얻어진 결과로 생각되어지고, 나노분말 Y_2O_3 를 첨가한 박막의 I_c 값은 나노분말 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 박막보다 더 큰 값인 18 A을 나타낸 이유는 나노 분말 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 박막보다 우수한 c-축 배향성을 가지며 결정립 간의 연결성이 좋고, 첨가한 Y_2O_3 가 제 2상으로 형성되어 자속고정효과(magnetic flux pinning effect)를 나타낸 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 TFA-MOD법을 이용하여 YBCO 전구 용액을 제조한 후 나노분말 Y_2O_3 를 첨가하여, 이에 따른 YBCO 박막의 미세구조와 초전도 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

1. 일반적인 TFA-MOD법을 이용하여 제조된 YBCO 박막의 표면에서 첨가된 나노 분말 Y_2O_3 가 그 자체로 제 2상을 형성하였다.
2. 나노분말 Y_2O_3 가 첨가됨에 따라 미반응물질과 CuO들이 제 2상이 존재하였지만, 나노 분말 Y_2O_3 가 첨가되지 않은 박막에 비해 결정립간의 연결성이 향상되었으며, c-축 배향성도 증가하였고 자속 고정효과를 나타내어 I_c 상승에 기여한 것으로 사료된다.

본 연구는 산업자원부 에너지 관리공단의 “에너지 인력 양성 사업”과 21세기 프론티어 연구개발 사업인 “차세대 초전도응용기술개발” 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] Z. Aslanoglu, Y. Akin, M. I. Kwani, W. Sigmund, Y. Hascicek, "Influence of the low partial pressures on thick YBCO coated conductor by sol-gel process", Physica C, 384, 501-506, 2003
- [2] B. Zhao, H. B. Yao, Z.H. Han, Y. L. Xu, D. L. Shi, "Effect of precursor stoichiometry on the superconducting properties of fluorine-free sol-gel YBCO thin film", Physica C, 386, 348-352, 2003
- [3] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors", Appl. Phys. Lett., 52, 2077-2079, 1988
- [4] Paul C. McIntyre, Michael J. Cima, John A. Smith, Jr., and Rober B. Hallock, "Effect of grown conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin film of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ thin films on (001) $LaAlO_3$ ", J. Appl. Phys., 71, 1868-1977, 1992
- [5] Paul C. McIntyre, Michael J. Cima, Manfai Ng, "Metalorganic deposition of high-Jc $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) $SrTiO_3$ ", J. Appl. Phys., 68, 4183-4187, 1990
- [6] T. Araki, Y. Takahashi, K. Takeda, S. B. Kim, Y. Tamada, and I. Hirabayashi, "Fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Films on Buffered Metal Tapes Fired at Low Temperature by MOD Method using Trifluoroacetate Salts", IEEE Trans. Appl. Supercond., 11, 2869-2872, 2001
- [7] D. T. Verebelyi, U. Schoop, C. Thiemw, X. Li, W. 코용, T. Kodenkandath, A. P. Malozemoff, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczda, J. Lynch, J. Scudiere, M. Rupich, A. Goyal, E. D. Specht, P. Martin and M. Paranthaman. Supercond. Sci. and Tech. 16, L19 (2003).
- [8] M. Yoshizumi, I. Seleznev, M. J. Cima, "Reactions of oxyfluoride precursors for the preparation of barium yttrium cuprate films", Physica C, 403, 191-199 (2004)
- [9] Y. Tokunaga, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitho, T. Goto, A. Yoshinaka, A. Yajima, "Advanced TFA-MOD process of high critical current YBCO films for coated conductor", Cryogenics, 44, 817-822(2004)
- [10] T. One, K. Matsumoto, K. Osamura, I. Hirabayashi, "Microstructural observation of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ thin film prepared by TFA-MOD method", Physica C, 392-396, 917-921, 2003