

고품질 REBCO 초전도 박막 제조를 위한 새로운 MOD 전구 용액 제조

김병주, 홍계원, 이희균
한국산업기술대학교 신소재공학

New MOD solution for the preparation of high J_c REBCO superconducting films

Byeong-Joo Kim, Gye-Won Hong, Hee-Gyoun Lee
Korea Polytechnic University

Abstract - Various organic acid were used in order to prepare new metalorganic deposition solution for high quality $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE = Y, Eu, Gd) films. Prepared fluorine free MO precursor solution was coated on single crystal (001) $LaAlO_3$ (LAO) by dip coating method. Processing parameters such as oxygen partial pressure, water vapor, ramping rate and pyrolysis temperature etc have been controlled in order to make high J_c films with a good epitaxial relationship with substrate. 0.5 micron-thick film was obtained by single coating and no crack appeared after calcination. Oxygen partial pressure was varied in the range of 100~1,000 ppm and conversion heat treatment was carried out at the temperature of 725~765°C. A critical transition temperature (T_{c0}) of 90 K and a critical transport current density (J_c) of >0.5 MA/cm² (77 K and self-field) were demonstrated for the YBCO film on (001) oriented LAO substrates with a thickness of 0.5 micron. I_c was determined by utilizing a transport measurement. SEM and XRD investigations confirmed that films were grown epitaxially onto the LAO single crystal substrate. It is thought that fluorine free new MOD solution is promising for high quality REBCO films.

1. 서 론

원료 용액을 기판에 도포하여 박막을 제조하는 chemical solution deposition(CSD) 방법은 우수한 특성의 박막을 제조할 수 있어 반도체, 유전체 등 많은 분야에 적용되어 오고 있다. CSD는 경제성이 높고, 조성 조절이 쉬우며, 생산성이 높아 복잡한 조성의 화합물 제조에 적합하며 금속유기화합물을 기판에 도포하여 건조 및 열처리 과정을 거쳐 세라믹 박막을 제조하는 metal-organic deposition(MOD)법이 YBCO 고온 초전도 박막 제조를 위해 사용되었다[1,2].

MIT의 Cima group은 A. Gupta 등[1]이 개발한 TFA-MOD를 개선하여 LAO 단결정 위에 임계전류밀도 (J_c)가 1 MA/cm² 이상인 YBCO 초전도 박막을 성공적으로 제조하였다[3].

YBCO 고온 초전도체는 산화물로서 취성이 크기 때문에 선재로 가공하기 어려우며 임계 특성이 나빠 고경각 임계를 갖는 다결정에서는 전류 통전 능력이 매우 나빠다. 따라서 특성이 우수한 YBCO 고온 초전도체를 선재 형태로 제조하지 못하였다. 그러나 이축배향된 금속 기판 위에 epitaxial하게 완충층을 도포하거나(RABiTS), 방향성이 없는 금속기판에 이온빔 보조 증착법(IBAD)을 사용하여 이축배향된 완충층을 도포한 완충층 위에 YBCO 박막을 epitaxial하게 성장시킴으로써 J_c 가 1.0 MA/cm² 이상인 YBCO 초전도 박막을 금속기판 위에 성공적으로 제조하였다[4,5].

금속기판 위에 YBCO 박막을 도포하여 제조한 고온초

전도선재(coated conductor)를 초전도 기기에 응용하기 위해서는 100 A/cm-w 이상의 임계전류를 흘릴 수 있는 장선재 개발이 필수적이다. MOD-TFA 방법을 사용하여 RABiTS 기판과 IBAD 기판 위에 YBCO 박막을 제조하여 J_c 가 1 MA/cm² 이상인 특성이 우수한 coated conductor가 개발되었으며 이로써 PLD 등 물리증착법에 비해 생산성 및 경제성이 우수한 MOD-TFA법이 상업적으로 이용될 가능성이 매우 높게 되었다[6,7].

그동안 TFA 이외에 다른 물질을 사용하여 MOD의 새로운 원료를 개발하려는 몇몇 시도가 있었으며 그 중 acetylacetonate를 사용하여 우수한 특성의 초전도 박막을 제조한 결과가 발표되었으나 아직 충분한 특성을 보이는 기술은 완성되지 않았다[2]. 새로운 원료 개발을 통한 새로운 MOD 방법의 개발은 고온초전도체 선재 개발에 있어 매우 중요하다.

염소는 화학적으로 불소와 유사하며 많은 경우 불소 대신 염소가 치환되면 분자의 구조는 그대로 유지하며 성질이 비슷한 경우가 많다. 따라서 본 연구에서는 fluoroacetic acid의 불소가 염소로 치환된 chloroacetic acid를 사용하여 금속염과 반응시켜 불소대신 염소가 치환된 유기금속화합물을 제조한 후 이를 원료로 사용하여 초전도 박막을 제조하는 것이 의미 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 TFA acid와 유사하게 상온에서 액상으로 존재하는 DCA (dichloroacetic acid)을 사용하여 TFA-MOD법과 유사한 공정을 거쳐 특성이 우수한 $REBa_2Cu_3O_6$ (RE = Rare-Earth elements) 초전도 박막을 제조하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 DCA 전구체 용액 제조 과정

DCA 전구체 용액을 제조 하기 위하여 $REBa_2Cu_3O_6$ (RE = Eu, Gd) 분말과 Y-, Ba- Cu-아세테이트 (Y:Ba:Cu=1:2:3)를 각각 증류수와 DCA(dichloroacetic acid)의 혼합 용액에 넣고 80 °C에서 교반하면서 12시간 정도 가열하였다. 완전히 용해된 용액을 rotary vaporizer를 사용하여 파란색의 점성이 큰 겔을 형성될 때까지 감압하였다. 감압 건조한 겔에 메탄올을 희석제로 첨가하여 DCA 전구체 용액을 제조 하였다. 용액의 농도는 금속이온의 농도가 2.5 M이 되도록 조절하였다.

2.2 코팅 및 열처리 과정

Dip-coater를 사용하여 DCA 전구체 용액에 $LaAlO_3$ (001) 단결정 기판을 20 mm/min 속도로 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하였다. 사용한 기판 크기는 폭 4 mm, 길이 12 mm였다. DCA 전구체 막을 초전도 막으로 변환시키기 위해서 그림 1에 나타난 열처리 과정에 따라 진행 하였다. MOD-TFA법의 표준 열처리는 1차 하소열처리와 2차 변환열처리를 행한다. 그러나 본 실험에서는

MOD-TFA 표준 열처리 공정과는 다르게 calcination 과 conversion을 동시에 수행하는 1 step 열처리 공정을 사용하였다. 분위기는 산소를 1000~3000 sccm의 유량으로 흘려 주면서 수증기압은 2.3~12.17 % 범위에서 유지하면서 T1(300~600℃)까지 12시간 동안 calcination 하였고, 이어서 100~1000 ppm의 산소 분압과 12.17~30.75 %의 수증기압으로 T2(685~725℃)까지 10℃/min으로 올렸다. T3(705~765℃)까지 2시간 동안 올렸고 12시간 유지하였다. 분위기를 건조한 산소로 바꾼 다음 500℃까지 2시간 동안 냉각한 다음 200℃까지 12시간에 걸쳐 서서히 냉각한 후 노냉하였다(그림 1. 참조).

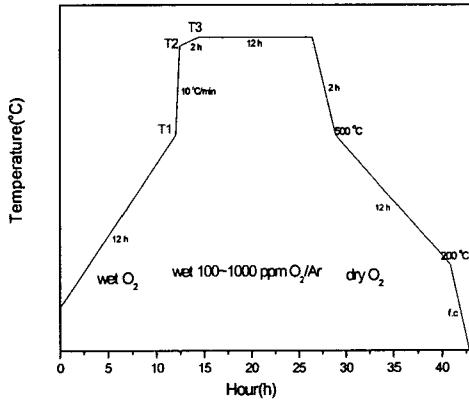


그림 1. MOD-DCA 박막의 열처리 공정.

2.3 박막의 분석

X-ray diffraction법으로 박막의 결정구조를 분석하였다. X-선의 회절 분석은 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α (λ = 1.5418 Å) target을 사용하였다. 표면의 미세조직은 주사 현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 박막의 초전도 특성 측정을 위해 sputter를 사용하여 박막 표면에 Ag 코팅을 한 후 500℃ 산소분위기에 2시간 동안 열처리 한 후 6시간에 걸쳐 냉각하였다. 초전도 전이 온도와 임계 전류는 직류 4단자법을 사용하여 77K에서 자장을 가하지 않은 상태에서 측정하였다. 임계전류밀도(J_c)는 측정된 임계전류 값을 박막의 단면적으로 나누어 주어 계산하였다.

2.4 REBCO 박막의 특성

그림 2는 MOD-DCA법으로 제조된 REBCO 박막의 X선 회절 곡선이다. 그림에서 REBCO의 (001) 회절선이 높게 나타났으며 (103) 회절선이 약하게 나타났다. 이로부터 급속-DCA 전구체 박막이 열처리에 의해 REBCO 초전도체 박막으로 변환되었으며 초전도 입자는 기판에 수직하게 c-축으로 배향된 것을 알 수 있다.

그림 3은 MOD-DCA로 제조된 REBCO 박막 표면의 SEM 사진이다. YBCO 박막의 경우에는 GdBCO나 EuBCO 보다 입자 크기가 작은 것을 알 수 있다. 대부분의 박막에는 기공이 많이 남아 있는 것이 관찰되며 EuBCO 박막이 다른 막에 비해 기공이 더 많았다. 한편 GdBCO 박막의 경우에는 YBCO나 EuBCO에 비해 a/b 축으로 성장한 길이가 긴 입자가 더 많이 관찰되었다. 박막의 미세구조는 초전도 박막의 통전 특성에 직접적인 영향을 미치며 기공이 많으면 박막의 단면적이 적어 전류가 흐를 수 있는 경로가 작아지기 때문에 임계전류가 감소할 것이다. 또한 a/b축으로 성장한 입자의 경우에는 c-축으로 임계전류밀도가 적으므로 박막의 전류밀도가 적어지게 된다.

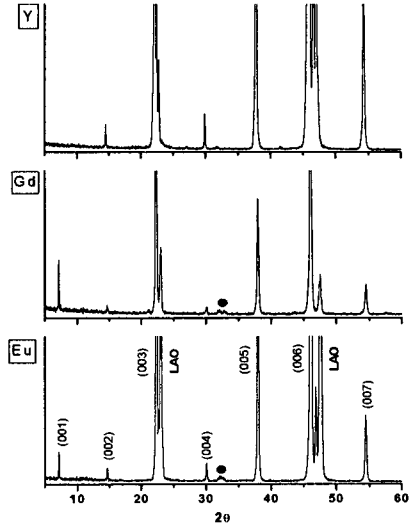


그림 2. MOD-DCA로 제조된 REBCO 박막의 XRD 특성.(Y=YBCO, Gd=GdBCO, Eu=EuBCO) : ● - (103)

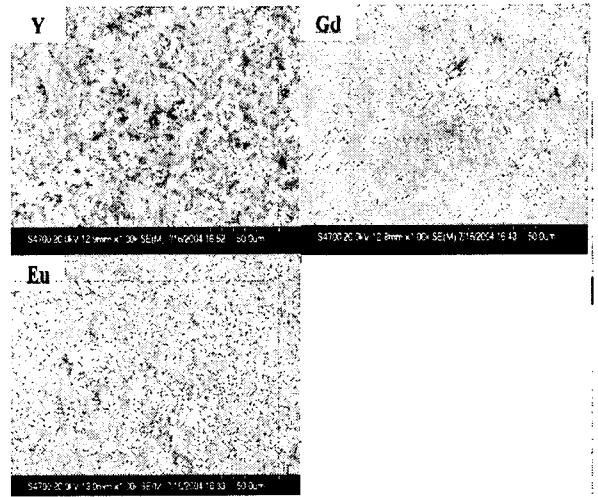


그림 3. SEM으로 관찰한 MOD-DCA로 제조된 REBCO 박막의 표면 미세조직.

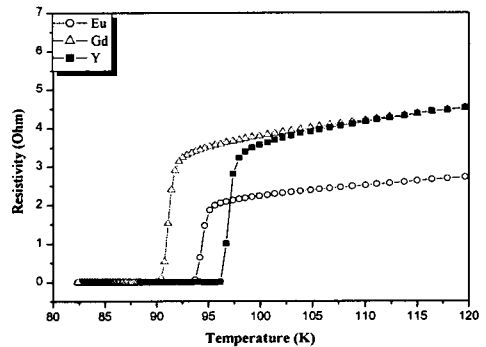


그림 4. MOD-DCA로 제조된 REBCO 박막의 임계온도 (T_c).

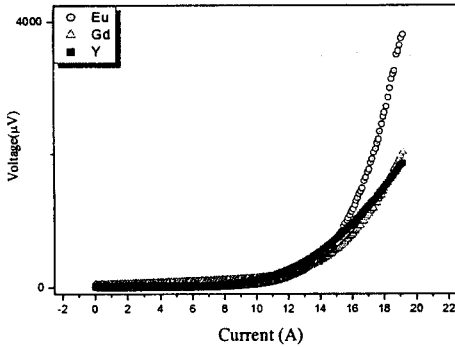


그림 5. MOD-DCA로 제조된 REBCO 박막의 임계전류 (J_c).

그림 5는 4단자법을 이용한 박막 시료의 임계온도와 임계전류 측정 결과이다. 제조된 박막의 초전도 임계온도(T_c)는 90 K 이상이었고, $\Delta T \sim 2.3$ K로 확인 되었다. REBCO 박막의 임계전류는 10~12 A로 측정되었다. SEM으로 관찰한 초전도 박막의 두께는 0.5 micron로 상대적으로 두꺼운 박막을 한번의 도포에 의해 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 임계전류 값을 박막의 단면적으로 나누어 계산한 임계전류밀도(J_c) 값은 0.5~0.6 MA/cm² 정도를 나타내었다(77 K, self-field).

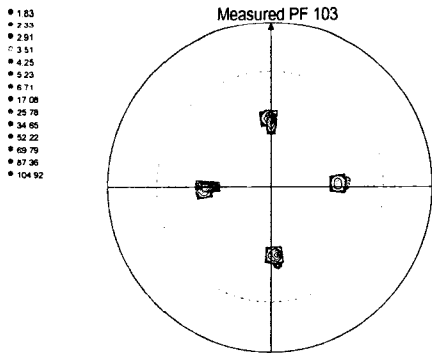


그림 6. MOD-DCA로 제조된 YBCO 박막의 (103) 극점도.

그림 6에 나타낸 YBCO 박막의 (103) 극점도에 보는 바와 같이 (100)<001>의 cube texture가 형성된 것을 알 수 있다. EuBCO 박막과 GdBCO 박막의 경우에도 비슷한 결과를 얻었다. (100)<001>의 cube texture가 형성된 것으로부터 초전도 박막이 기판과 epitaxial한 관계를 가지고 성장하였음을 알 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 TFA에 fluorine이 없는 다른 유기산을 사용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 연구에서는 고품성 REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE=Y, Eu, Gd) 박막 제조를 위하여 기존에 발표되어 많이 사용하는 MOD-TFA 공정 대신 다른 유기산 DCA(dichloroacetic acid)를 사용하여 새로운 MO 전구용액을 제조하는데 성공하였다.

2. 공정변수로 산소분압, 수증기압, 승온 속도, 열분해 온도 등의 실험 조건을 최적화 하여 박막을 얻는데 성공하였다.

3. 한번의 코팅과 열처리로 막 두께 0.5 micron의 박막을 얻을 수 있었으며 제조된 박막의 초전도 임계온도(T_c)는 90 K 이상이었고 임계전류밀도(J_c)는 0.5 MA/cm² (77 K, self-field) 이상의 결과를 보였다.

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단에서 지원하는 에너지인력양성센터 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] 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
- [2] I. Yamaguchi, T. Manabe, M. Sohma, K. Tsukada, W. Kondo, K. Kamiya, S. Mizuta, and T. Kumagai "Metal Organic Deposition of Epitaxial Y123 Films Using a Low-Cost Vacuum Technique" presented at 2004 Applied Superconductivity Conference
- [3] P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, Jr., and R. B. Hallock, J. Appl. Phys. 71(4), 1868-77, (1992)
- [4] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, etc., Appl. Phys. Lett. 69(12) (1996) 1795.
- [5] Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno, Y. Ikeno, IEEE Trans. Appl. Supercond. 3 (1993) 1510.
- [6] A.P. Malozemoff, S. Annamurthy, L. Fritzemeier, Li, V. Prunier, M. Rupich, C. Thieme, W. Zhang, A. Goyal, M. Paranthaman, and D.F. Lee, Superconductor Sci. & Technol. 13, 473-476 (2000).
- [7] Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, J. Shibata, S. Asada, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, b, Takashi Saitoh bPhysica C 392.396 (2003) 909.912