

MOD-TFA공정에 의한 YBCO박막 제조 시 cerium첨가효과에 관한 연구

이금영, 권연경, 김병주, 이희균, 홍계원, 유재무*

Effect of Cerium Doping on Superconducting Properties of YBCO Film Prepared by TFA-MOD Method

Keum Young Yi, Youn Kyung Kwon, Byeong Joo Kim, Hee Gyoun Lee, Gye Won Hong, Jai-Moo Yoo*
Korea Polytechnic University, *Korea Institute of Machinery and Materials

Abstract : The effects of Ba and Ce addition has been investigated in YBCO prepared by trifluoroacetate (TFA) metalorganic deposition (MOD) method. Precursor solutions with cation ratios of Y:Ba:Cu:Ce = 1:2+x:3:x (x = 0, 0.05, 0.1 and 1.5) have been prepared by adding an excess amount of cerium and barium. Coated film was calcined at lower temperature and conversion heat treatment at temperature of 780~810°C. It has been shown that the critical current (Ic) of YBCO film was degraded by doping of Ba and Ce atoms. But Ic was increased as the amount of doped Ba and Ce content increased from 5 % to 15 %. It was observed that there was little increase of a flux pinning force with Ba and Ce addition in YBCO film prepared by TFA-MOD process.

Keywords: cerium, flux pinning, YBCO, TFA-MOD

1. 서 론

A. Gupta 등 [1]에 의해 개발된 MOD-TFA 공정은 BaCO₃상 형성을 막고 BaCO₃상보다 열역학적으로 안정한 BaF₂상을 형성하여 변환 열처리 공정 중에 수분과의 반응으로 BaO로 변환되어 Y₂O₃ 및 CuO와 반응하여 특성이 우수한 YBCO 박막을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 coated conductor를 고 자장 하에서 사용하는 경우 초전도 특성이 저하되며 자기장이 있는 상태에서 임계전류밀도를 높이기 위해 REBCO 박막의 flux pinning 특성 향상에 관한 연구가 더 필요하다.

최근 Lee [2]등에 의하여 YBCO박막제조 시 전구 용액의 조성을 Y-excess 로 하여 제조한 박막에서 Yttrium 의 함량이 증가할수록 임계전류밀도가 크게 향상될 수 있다는 연구결과가 발표되었으며 YBCO입자 내에 미세한 제 2 상 입자를 분포시키면 초전도 특성이 향상된다고 보고 되었다 [3].

본 연구에서는 BaCeO₃ 제 2상이 미세하게 분포된 YBCO 박막을 합성하기 위하여 YBCO-TFA 전구용액에 같은 량의 Ba 과 Ce 을 사용하여 제조한 Ba-Ce TFA 전구용액을 섞어서 코팅용 전구용액을 제조하였다. 이 때 Ba, Ce 의 첨가량과 열처리 온도에 따라 제조된 YBCO박막의 초전도 특성변화와 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험

Y, Ba, Cu-acetate를 금속이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu=1:2:3되도록 칭량하였다. 칭량한 분말에 증류수에 희석 후 TFA를 첨가하여 온도를 올리면

서 교반하였다. 용해된 용액을 Filtration 한 후, 잔류 TFA와 아세트산, 수분을 제거하기 위하여 rotary evaporator를 사용하여 감압 건조하였다. Methanol로 희석한 후 용액의 농도가 2 M인 전구 용액을 제조하였다.

Ce-acetate, BaCO₃ 분말을 금속이온의 화학양론비가 Ce-acetate:BaCO₃=1:1가 되도록 칭량하였다. 나머지 공정은 위와 동일하게 감압후 농도를 2M로 제조하였다. 제조된 용액은 YBCO 용액에 각각 5 %, 10 %, 15 %첨가하였다. 제조된 용액은 dip-coater를 이용하여 LaAlO₃ (100) 단결정 기판 (4 mm x 12 mm)에 25 mm/min 일정 속도로 coating하여 전구체 박막을 제조하였다. 열처리는 하소열처리와 변환 열처리로 2단계로 나누어 진행하였다. 박막의 상분석과 결정성을 XRD로 측정하여 분석하였고, SEM으로 박막의 미세구조를 관찰하였으며, 초전도 특성을 알아보기 위해 임계전류를 측정하였으며, 박막의 두께는 시편의 절단면을 관찰하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

Ba와 Ce가 과잉으로 첨가된 시료를 만들기 위해 Y:Ba:Cu=1:2:3으로 제조한 TFA-MOD 용액에 Ba:Ce=1:1로 제조한 TFA 용액을 5 at%, 10 at%, 15 at%까지 첨가하여 제조한 YBCO박막의 특성변화를 관찰하였다.

그림1은 Ba과 Ce의 첨가량을 다르게 하여 제조한 YBCO 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 변환열처리 온도는 790°C에서 행하였다. 모

든 시료에서 YBCO 초전도 박막이 형성된 것을 알 수 있으며 (001) 회절선이 주 peak을 형성하고 있다. 이는 YBCO 박막이 LaAlO₃ (100) 단결정 기판 면에 a-b 면이 평행한 c-축으로 성장이 되었음을 나타낸다.

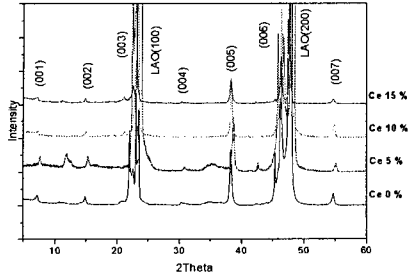


그림 1. 제조된 시편의 X-ray 패턴.

그림 2는 Ba과 Ce의 첨가량을 5 at%~15%로 달리하여 제조한 박막 표면의 SEM 관찰 결과이다. Ba과Ce의 첨가량이 많아질수록 박막내의 존재하는 작은 입자들이 더 많아지는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 과잉으로 첨가한 Ba과 Ce에 의해 형성된 제 2상으로 생각된다. 첨가량에 따른 제 2상 입자 크기는 비교하기가 어려웠다.

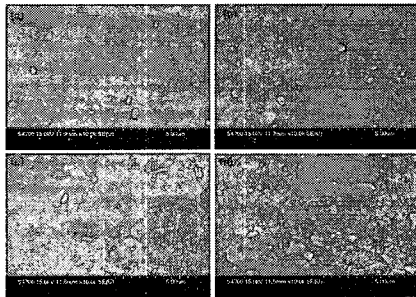


그림 2 790°C에서 열처리한 YBCO 박막.
(a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.10, and (d) x=0.15

그림 3은 Ba과 Ce의 첨가량에 따른 박막의 I_c 변화이다. Ba과 Ce를 첨가하지 않은 undoped YBCO박막의 I_c 는 열처리 온도에 따라 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Ba과 Ce를 10 at%와 15 at% 과잉으로 첨가한 박막에서는 변환열처리 온도에 따라 I_c 가 크게 변화했으며 790°C에서 가장 높은 I_c 를 보였다. 전체적으로 보면 Ba과 Ce을 첨가한 시료의 경우 첨가하지 않은 박막에 비해 낮은 I_c 를 나타내고 있다. Ce을 첨가하는 경우 Ce은 일부가 Y site에 치환되고 대부분의 Ba과 Ce은 BaCeO₃를 형성한 것으로 생각되며[4], 이는 YBCO박막의 I_c 감소에 기여한 것으로 사료된다.

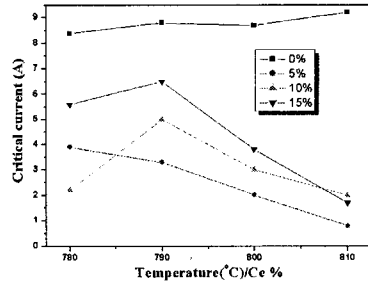


그림 3 BaCeO₃ 첨가의 따른 I_c 결과

한편으로 첨가량에 따른 I_c 의 변화를 보면 첨가량이 증가할수록 I_c 가 증가하는 결과를 나타내었다.

4. 결론

TFA-MOD법으로 제조한 YBCO 박막에서 Ba과 Ce을 과잉으로 첨가함에 따른 YBCO 박막의 미세 조직, 상생성, 초전도 특성 변화에 대해 관찰하였다. 전반적으로 Ba과 Ce을 과잉으로 첨가하면 박막 내에 제 2상의 양이 증가하였으며 I_c 가 감소하였다. 그러나 Ba과 Ce의 첨가량을 증가시키면 다시 I_c 가 증가하는 것이 관찰되었다. Ba과 Ce의 첨가량이 증가함에 따라 나타나는 I_c 의 증가 현상은 YBCO 입자 내에 존재하는 제 2상의 양이 증가함에 따라 flux pinning force의 증가에 의한 것으로 사료된다.

감사의 글

This research was supported by a grant from Center for Applied Superconductivity Technology of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Science and Technology, Republic of Korea

참고 문헌

- [1] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey, *Appl. Phys.*, 52, 2077 (1988).
- [2] Seung-yi Lee, et al, *Progress in Superconductivity Vol.7 No.1*pp. 87-91(2005)
- [3] A. Kaneko, J. Matsuda, R. Teranishi, K. Nakaoka, Y. Aoki, H. Fujii, K. Murata, T. Goto, A. Yoshinaka, A. Yajima, T. Izumi, Y. Shiohara, *Physica C* 426-431,949 (2005) .
- [4] G. Ma, T. Shimura and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 120, 51 (1999)