

TFA-MOD 방법에 의한 YBCO 박막제조에서 nano size Y₂O₃ 첨가효과

Effect of nano size Y₂O₃ addition on the superconducting properties and microstructure of YBCO thin film prepared by TFA-MOD method.

박진아*, 김병주*, 홍계원**, 이희균***, 유재무#, 김영국#

Jin-A Park*, Byung-Joo Kim*, Gye-Won Hong**, Hee-Gyoun Lee***,
Jai-Moo Yoo#, Young-Kuk Kim#

Abstract: The effect of the addition of the nano size Y₂O₃ powder on the microstructure and superconducting properties of YBCO thin film deposited on LAO single crystalline substrate by TFA-MOD method was studied. Nano size Y₂O₃ powder was added to the stoichiometric precursor solution with a cation ratio of Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 prepared using TFA as chelating agent. Precursor solutions with and without Y₂O₃ addition were coated on LaAlO₃(100) single crystalline substrates by dip coating method. Calcination and conversion heat treatments were performed in controlled atmosphere containing moisture. Current carrying capacity(Jc) of YBCO film was enhanced about 50 % by Y₂O₃ doping and it is thought to be due to the better connectivity of YBCO grains and/or the flux pinning by the Y₂O₃ particles embedded in YBCO grains.

Key Words: superconductor, coated conductor, YBCO, flux pinning.

1. 서 론

최근 TFA-MOD 공정에 의한 REBCO 초전도 박막의 제조기술 연구가 활발하게 진행되고 있다. 금속기판에 REBCO 초전도 박막을 coating 하여 제조하는 coated conductor는 powder in tube 방법에 의한 Ag/BSCCO 복합선재에 비하여 높은 자기장이 걸린 상태에서도 상대적으로 임계전류밀도의 감소가 적으며, 모재금속으로 고가의 은 대신에 상대적으로 가격이 저렴한 Ni, Stainless Steel 등의 금속을 사용할 수 있기 때문에 초전도 전력기기의 상용화에 적절한 것으로 평가되고 있다. coated conductor를 고자장 환경에서 사용하기 위해서는 높은 자기장에서 임계전류밀도의 감소가 적은 것이 유리하며 이를 위해서는 REBCO 박막의 자기속박효과(magnetic flux pinning effect)가 높이는 것이 필요하다.

액체질소를 냉매로 사용하는 고온초전도선재(coated conductor)를 실용화하기 위해서는 초전도 통전 임계전류(Ic)가 100 A/cm-width 이상인 길이 100 m 이상의 장선재 개발이 필수적이다. 이것을 달성하기 위해 요구되는 고온초전도 선재의 가장 기본적인 물성 중 하나는 액체질소 온도(77K)에서 1 MA/cm²이상의 고임계전류밀도(Jc)를 나타내야 한다는 것이다. 고온 초전도선재 중 최근에 가장 활발히 연구되고 있는 coated conductor(CC)는 금속기판위에 한 층이상의 완충층과 YBCO계 초전도체를 박막층을 코팅하여 제조한다. 이 때 증착되는 YBCO 초전도층에서 일반적으로 나타나는 입계에서의 약결합(weak link)특성에 의한 임계전류의 감소를 방지하기 위하여 고각입계가 없는 이축배향된 금속기판 위에 완충층과 초전도 YBCO 박막층을 에피택시알하게 성장시키는 것이 중요하다. 따라서 임계전류밀도가 우수한 초전도체를 제작하기 위해서는 초전도 층이 높은 이축배향성과 함께, 균열이나 기공이 없는 미세구조를 가지는 것이 중요하다. 미세구조가 우수하고 이축배향도가 높은 YBCO 초전도층을 제조하기 위해 Pulsed Laser Deposition (PLD), Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Metal Organic Deposition(MOD)등이 많이 연구되고 있다[1].

금속유기증착법(MOD)은 금속유기화합물 전구용액을 사용하여 일차박막을 입힌 다음 calcination 및 변형 열처리를 통하여 초전도체 박막으로 합성하는 방법으로 고진공을 사용하지 않고, 원료의 수율이 높으며, 넓은 박막을 한번에 만들 수 있어서 높은 특성을 얻을 수 있는 공정조건이 확립되면 가장 경제적인 방법이 될 것으로 분석되고 있다. MOD 방법 중에서 현재 가장 많이 연구되는 TFA-MOD 방법은 TriFluoro-Acetate(TFA) 유기용매를 사용하는 방법으로, 1 MA/cm² 이상의 높은 임계 전류밀도를 보이는 YBCO 박막의 제조가 가능하여 coated conductor 실용화에 적용될 가능성이 가장 높은 방법의 하나이다[2-4]. 최근 미국의 AMSC와 일본의 ISTEK 등에서는 10 meter 이상의 금속기판에 100 A 이상의 임계전류를 보이는 연구결과를 발표하고 있다[5-7].

이제까지의 연구를 통하여 MOD 방법에 의하여 제조된 CC가 실제 사용에 필요한 기본적인 특성을 보이게 되었으나 고자장 분위기에서 사용범위를 넓히기 위해서는 자기장이 걸린 조건에서 높은 임계전류밀도를 유지하는 것이 필요하다. 이를 위하여 YBCO의 조성을 다른 희토류 원소를 치환하거나, 조성을 조절하거나, 다른 원소를 치환하여 자기 속박효과를 나타낼 수 있는 방법이 여러 가지로 제안되고 있다[8-12].

본 연구에서는 TFA-MOD 초전도 박막을 제조하는

* 학생회원 : 한국산업기술대, 에너지대학원, 석사과정

** 정 회원 : 한국산업기술대, 에너지대학원, 교수

*** 정 회원 : 한국산업기술대, 신소재공학과, 교수

정 회원 : 한국기계연구원, 신기능재료연구본부

원고접수 : 2006년 2월 6일

심사완료 : 2006년 3월 28일

데 있어 용액 제조 단계에서 나노 분말 Y_2O_3 를 첨가하였을 때, 제조된 박막의 미세조직과 결정구조를 관찰하여 나노분말의 첨가가 공정조건에 미치는 영향을 검토하고, 이때 제조된 초전도 박막의 임계전류를 측정하여 나노크기 Y_2O_3 가 초전도 특성에 미치는 효과를 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 YBCO박막제조를 위하여 사용한 전구 용액은 Y, Ba, Cu 의 아세테이트와 YBCO 초전도 산화물 분말을 H_2O 로 희석한 TFA 용매에 넣고 상온에서 용해하여 제조하였으며 Fig. 1은 이 과정을 간단하게 나타낸 것이다. YBCO 분말이 완전히 용해되어 투명한 파란색 용액이 형성하도록 12시간 동안 $80^\circ C$ 에서 교반시킨다. 그리고 YBCO 이온과 결합되지 않는 TFA 와 H_2O 를 제거하기 위하여 Rotary Evaporator를 사용하여 용액을 파란색의 gel 이 될 때 까지 건조하며, 완전하게 불순물이 제거되도록 한번 형성된 gel을 메탄올로 녹이고 다시 건조하는 공정을 3 회 반복하였다. 최종적으로 얻어진 파란색의 gel 에 메탄올을 용해시켜 coating 용 전구체 용액을 제조한다. 이 때, 용액의 농도는 총 금속 양이온을 기준으로 2.4 M이 되도록 조절하였다. 이러한 방법으로 제조된 용액에 Y기준으로 10% Y_2O_3 를 첨가하여 용액을 제조하였다.

제조된 용액들을 Dip-coater를 이용하여 $LaAlO_3$ (100) 단결정 기판을 25 mm/min의 속도로 전구용액에 잠긴상태에서 올리면서 coating 한 후, Hood에서 건조하였다. YBCO 초전도 상을 형성시키기 위하여 전구체 박막을 Fig. 2에 나타낸 열처리 과정에 따라 2회 열처리하였다. 먼저 3000 cc/min의 산소를 30 min동안 흘려 산소분위기를 만든 후, $100^\circ C$ 까지 dry O_2 로 유지하면서 $100^\circ C$ 이후부터는 wet O_2 분위기에서 $2.9^\circ C/min$ 의 속도로, $200^\circ C$ 에서 $250^\circ C$ 까지는 $0.14^\circ C/min$, $250^\circ C$ 에서 $300^\circ C$ 까지 $0.5^\circ C/min$, $300^\circ C$ 에서 $400^\circ C$ 까지 $5^\circ C/min$ 으로 열처리하였다 (Fig. 2(a) 참조). 이때, TFA 화합물에서 유기물의 분해 및 중합 반응에 의하여

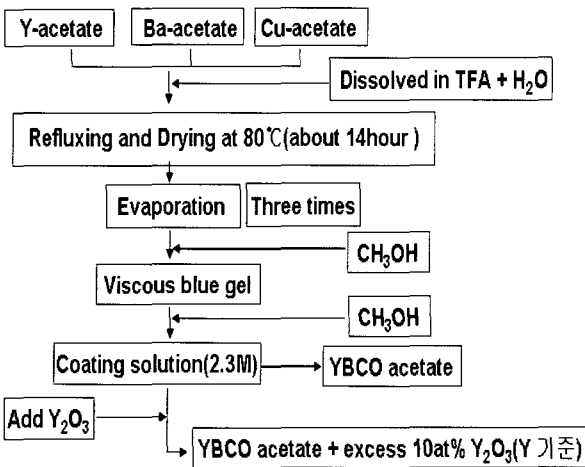


Fig. 1. Procedures for preparing precursor solution by TFA-MOD method.

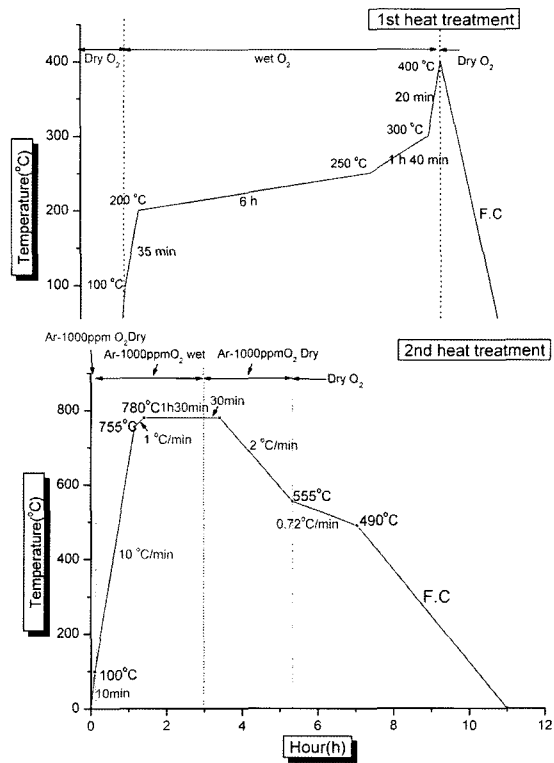
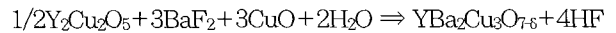


Fig. 2. Heat treatments for thin film prepared by TFA-MOD process.

$Y_2Cu_2O_5$, CuO , BaF_2 등의 화합물이 형성되며, 이를 다시 Fig. 2-(b)에서와 같이 $Ar-1000\text{ ppm } O_2$ 를 3000 cc/min 흘려주어 maximum $780^\circ C$ 까지 2시간동안 열처리 하였다. 마지막으로 산소 어닐링을 위하여 $555^\circ C$ 이하에서는 dry O_2 분위기로 치환하여 $490^\circ C$ 까지 1시간 30분 동안 유지한 후 상온까지 냉각하였다. 이러한 2차 소결열처리에 의하여 아래와 같은 반응식을 통하여 초전도성을 갖는 YBCO film으로 전환된다고 알려져 있다[13].



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

3. 결과 및 토론

Fig. 3은 TFA-MOD법으로 제조된 YBCO박막의 X선 회절 결과로, 이 그림에서 보는 것과 같이 $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 결정립이 c-축방향으로 배향된 결정구조를 가지는 것을 알 수 있다. 그림에 nano 크기의 Y_2O_3 를 첨가한 박막의 회절결과인 (a)에서는 Y_2O_3 와 CuO 의 회절 peak 가 관찰되었으나 Y_2O_3 를 첨가하지 않은 (b)의 경우는 이 들이 관찰되지 않았고, 약간의 a-축 배향된 peak가 관찰되었다.

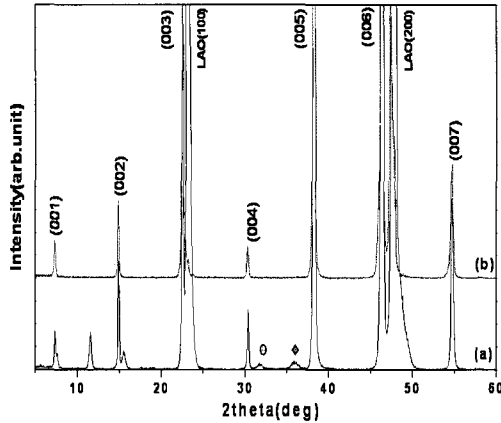


Fig. 3. XRD results for Y₂O₃ doped and undoped YBCO film prepared by TFA-MOD method.
 (a) Y₂O₃ added film, (b) Y₂O₃ non-added film.
 ○ : Y₂O₃, ◆ : CuO.

Fig. 4는 나노 분말 Y₂O₃ 첨가에 따른 박막의 미세 구조를 나타낸 것이다. 모든 박막이 매우 많은 기공을 가지고 있는 것으로 보아 전형적인 TFA-MOD법에 의해 제작된 YBCO film이라는 것을 알 수 있다. 이 높은 기공률은 TFA-MOD법의 가장 큰 단점으로 이를 해결하기 위한 많은 노력이 필요하며, 또한 본 실험의 열처리 조건이 아직 완전하게 최적화되지 못한 것을 나타낸다. Fig. 4(b)에 나타낸 나노 분말 Y₂O₃를 첨가한 열처리한 박막의 경우, YBCO 결정립이 작은 미 반응물로 둘러싸인 것을 알 수 있는데, 이것은 Fig. 3의 X-선 분석결과에서 예측된 것이기도 하다. 또한, 미 반응물 보다 매우 작은 알갱이들도 보이며, 이것은 첨가된 나노 분말 Y₂O₃가 제 2상을 형성한 것으로 생각되나 EDX 분석에서는 아직 제 2상 화합물을

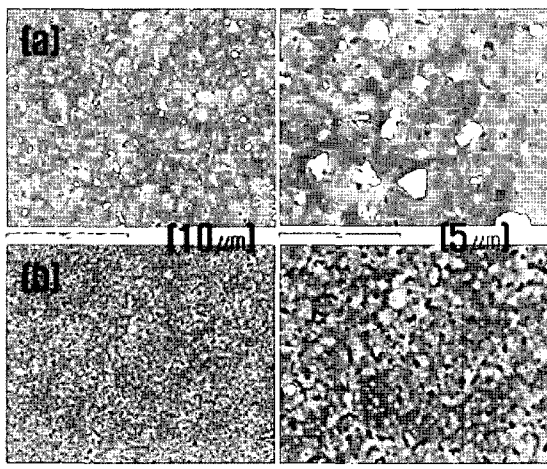


Fig. 4. SEM surface microstructure of Y₂O₃ doped YBCO thin film prepared on LAO by MOD-TFA.
 (a) YBCO, (b) Y₂O₃ doped YBCO.

확실하게 관찰하지는 못하였다. 반면에 Fig. 4(a)에 나타낸 나노 분말 Y₂O₃를 첨가하지 않고 열처리한 박막의 경우는 미세조직에서 흰색의 이차상이 매우 크게 관찰되며 이것이 결정립계에서의 약결합성을 증가시키고 임계전류를 감소시킨 원인이 되었다고 생각된다.

Fig. 5는 제조된 박막의 통전 임계전류를 DC 4 단자법으로 측정된 결과로서 4~5×10 mm의 크기의 sample에 2 μm두께의 Ag 층을 d.c.sputtering 방법으로 입힌 후, 0.5 A/s의 스캔속도로 전류를 가하면서 측정된 것이다. I_c는 1 μV/cm를 기준으로 계산하였다. 나노 분말 Y₂O₃를 첨가하지 않은 박막의 I_c값은 12 A/cm으로, Fig. 4(a)에 미세구조로 볼때 YBCO 결정립 간의 연결성이 매우 좋지 않아 얻어진 결과로 생각되어지고, 나노분말 Y₂O₃를 첨가한 박막의 I_c값은 나노분말 Y₂O₃를 첨가하지 않은 박막보다 더 큰 값인 16 A/cm를 나타낸 이유는 나노 분말 Y₂O₃를 첨가하지 않은 박막보다 우수한 c-축 배향성을 가지며 결정립 간에 연결성이 좋고, 첨가한 Y₂O₃가 제 2상으로 형성되어 자속고정효과(magnetic flux pinning effect)를 나타낸 것으로 사료되어진다. 본 실험의 결과는 예비실험단계로 일단 TFA 전구용액에 Y₂O₃ 분말을 첨가하여 제조되는 박막의 임계전류 특성을 관찰하였는데 이 결과는 다른 연구자들이 TFA-MOD 방법으로 제조한 박막에서 2 차상의 형성에 의하여 임계전류밀도가 향상된다는 보고와 일치되는 경향을 보였다[10-11]. 그러나 본 실험에서는 아직 미세조직에서 2 차상의 존재를 확인하지 못하였고, 또 자기장에서의 임계전류밀도를 측정하여 flux pinning 효과에 대한 측정이 이루어 지지 않았으며 현재 이에 대한 추가 실험을 계획 중이다.

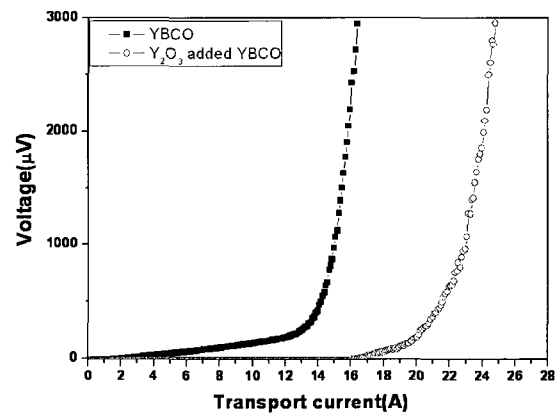


Fig. 5. Critical transport current of Y₂O₃ doped YBCO thin film prepared on LAO by MOD-TFA.

4. 결 론

본 연구에서는 TFA-MOD법을 이용하여 YBCO 전구용액을 제조한 후 나노분말 Y₂O₃를 첨가하여, 이에 따른 YBCO 박막의 미세구조와 초전도 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 나노분말 Y₂O₃가 첨가됨에 따라 임계전류가 50 % 정도 향상되는 결과를 보였으며 이는 미세조직에서 Y₂O₃의 첨가에 의해 첨가되지 않은 박막에 비해 결정립간의 연결성이 향상되었으며, Y₂O₃와 CuO의 제2상의 형성에 의한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] Yuh Shiohara and Yuji Aoki, "Activity of R&D for coated conductors in Japan", Physica C 426-431, Part 1, pp 1-7, 2005.

[2] 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.

[3] P. C. McIntyre, M. J. Cima, and M. F. Ng, "Metalorganic deposition of high-Jc Ba YCu O thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO₂", J. Appl. Phys., vol. 68, pp. 4183 - 4187, 1990.

[4] T. Araki, T. Yuasa, H. Kurosaki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, T. Kato, T. Hirayama, Y. Iijima, and T. Saito, "High-Jc YBa Cu O films on metal tapes by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates," Supercond. Sci. Technol., vol. 15, pp. L1 - L3, 2002.

[5] Dr. Gregory J. Yurek, "HTS INDUSTRY STATUS AND OUTLOOK", AMSC 2005 DOE peer review August 2, 2005.

[6] Hiroshi Fuji, Ryo Teranishi, Yutaka Kito, Junko Matsuda, Koichi Nakaoka, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yutaka Yamada, Akimasa Yajima and Takashi Saitoh, "Progress on TFA-MOD coated conductor development", Physica C, 426-431, Part 2, pp 938-944, 2005.

[7] Yuji Aoki, Ryo Teranishi, Yutaka Kito, Hiroshi Fuji, Koichi Nakaoka, Toshi Koyama, Junko S. Matuda, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yoshitaka Tokunaga "Fabrication of 10-m class Y-123 coated conductors using continuous reel-to-reel process by TFA-MOD method", Physica C 426-431, Part 2, pp 945-948, 2005.

[8] Geo-Myung Shin, Sung-Hun Wee, Hee-Gyoun Lee, Gye-Won Hong, Kyu-Jeong Song, Chan Park, Seung-Hyun Moon, and Sang-Im Yoo, "Fabrication of High-Jc YBCO Films by the TFA-MOD Process Using YBCO Powder as Precursor", IEEE Trans. Appl. Supercond. vol.15(2) 2649-2651, 2005.

[9] S. H. Wee, G. M. Shin, K. J. Song, G.W. Hong, C. Park, S. H. Moon, and S. I. Yoo, "Fabrication of YBCO thin film on SrTiO₃ (100) substrate by modified TFA-MOD method," J. Kor. Ins. Appl. Supercond. & Cryo. vol. 6, pp. 12 - 17, 2004.

[10] Seung-Yi Lee, Seul-A Song, Byeong-Joo Kim, Jin-A Park, Ho-Jin Kim, Hee-Gyoun Lee,

Gye-Won Hong, Seog Heon Jang, Jinho Joo, Jai-Moo Yoo, Halder Pradeep., "Effects of Excess Yttrium Addition on YBCO Thin Films Prepared by TFA-MOD Process.", Progress in Supercond. vol.7(1) 87-91, 2005.

[11] A. Kaneko, J. Matsuda, R. Teranishi, K. Nakaoka, Y. Aoki, H. Fuji, K. Murata, T. Goto, A. Yoshinaka, A. Yajima, T. Izumi and Y. Shiohara, "Fabrication of Y_{1-x}RE_xBa₂Cu₃O_{7-y} film by advanced TFA-MOD process", Physica C, 426-431, 949-953, 2005.

[12] U. Schoop, M. W. Rupich, C. Thieme, D. T. Verebelyi, W. Zhang, X. Li, T. Kodenkandath, N. Nguyen, E. Siegal, L. Civale, T. Holesinger, B. Maiorov, A. Goyal, and M. Paranthaman, "Second generation HTS wire based on RABiTS substrates and MOD YBCO", IEEE Trans. Appl. Supercond. vol.15(2) 2611-2616, 2005.

[13] Winnie Wong-Ng et al, "Phase Equilibrium Relations of High Tc Superconductors", NIST, Presented at the 2003 Annual Peer Review U.S. Department of Energy, Superconductivity Program for Electric Systems, July 23, 2003 Washington, D.C.

저 자 소 개



박진아(朴進娥)
1979년 9월 15일생, 2005 한국산업기술대학교 에너지대학원 석사.



김병주(金炳柱)
1980년 4월 23일 생, 2006 한국산업기술대학교, 에너지대학원 (석사), 현 박사과정.



홍계원(洪啓源)
1956년 4월 3일생, 1978년 서울대학교 공과대학 요업공학과 졸업, 1980년 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (공학석사), 1983년 동 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 1983 ~ 2001, 한국원자력연구소 근무, 2001 ~ 한국산업기술대학교, 에너지대학원 부교수.



이희균(李喜均)
1958년 3월 1일생, 1981년 서울대학교 공과대학, 금속공학과 졸업, 1983년 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (공학석사), 1986년 동 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 1987 ~ 2001, 한국원자력연구소, 2001 ~ 2003, 미국 IGC SuperPower, 2003 ~ 한국산업기술대학교, 신소재공학과 부교수.



유재무(劉載武)

1963년 12월 30일생, 1987년 연세대학교 공과대학 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대 대학원 재료공학과 졸업 (공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업 (공학박사), 1994 ~ 현재, 한국기계연구원, 초전도 재료팀 책임연구원.



김영국(金榮國)

1973년 2월 20일생, 1995년 고려대학교 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업 (공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업 (공학박사), 2002 ~ 한국기계연구원 신기능재료연구부 초전도재료팀 선임연구원.