

Effects of Precursor Composition on the J_c of YBCO thin Films Prepared by DCA-MOD Method

Byeong-Joo Kim, Hye-Jin Kim, Jong-Beum Lee, Hee-Gyoun Lee and Gye-Won Hong*

Korea Polytechnic University, Gyunggi-do, Korea

Received 30 October 2007

DCA-MOD 방법으로 제조하는 YBCO 박막의 임계전류밀도에 미치는 전구체 조성의 효과

김병주, 김혜진, 이종범, 이희균, 홍계원*

Abstract

YBa₂Cu₃O_{7-δ} films have been prepared on LaAlO₃ (100) single-crystal substrates by the metal organic deposition using dichloroacetate precursors (DCA-MOD). DCA precursor solutions with different composition such as; Yttrium-excess(15 at%), barium-poor(25 at%), and a stoichiometric(Y:Ba:Cu=1:2:3) were prepared in order to investigate the effects of precursor composition on the properties of YBCO films prepared by DCA-MOD method. Coated films were calcined at low temperature up to 500°C in flowing humid oxygen atmosphere. Conversion heat treatment was performed 800°C for 2 h in flowing Ar gas containing 1000 ppm oxygen with a humidity of 9.45%. For the film prepared using excess yttrium composition, high critical current density (J_c) of >2MA/cm² was obtained whereas, for the films prepared using barium-poor composition, J_c was lower than 1MA/cm².

Keywords : thin film, YBCO, DCA-MOD, Yttrium-excess, barium-poor

I. Introduction

금속기판에 YBCO 초전도 박막을 coating 하여 제조하는 coated conductor(CC)는 powder in tube(PIT) 방법에 의한 Ag/BSCCO 복합선재에 비하여 높은 자기장이 걸린 상태에서도 상대적

으로 임계전류밀도(J_c)의 감소가 적으며, 모재 금속으로 고가의 은 대신에 상대적으로 가격이 저렴한 Ni, Stainless steel 등의 금속을 사용할 수 있기 때문에 초전도 전력기기의 상용화에 적절한 것으로 평가되고 있다. CC를 고자장 환경에서 사용하기 위해서는 높은 자기장에서 임계전류밀도의 감소가 적은 것이 유리하며 이를 위해서는 YBCO 박막의 magnetic flux pinning 효과가 높이는 것이 필요하다. 이에 따라 최근

*Corresponding author. Fax : +82 31 8041 0349

e-mail : gwhong@kpu.ac.kr

TFA-MOD 공정에서 nano 분말 첨가, 금속산화물의 조성을 달리한 출발원료를 사용하는 전구체 제조방법으로 높은 J_c 를 보이는 YBCO 초전도 박막의 제조기술 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1-3].

DCA-MOD 공정은 trifluoroacetic acid(TFA) 유기 화합물을 대신하여 dichloroacetic acid (DCA)를 사용해서 전구용액을 개발하여 단결정 기관 위에서 이축배향성을 보이는 초전도 박막이 제조 될 수 있음을 보였다[4, 5]. 또한 DCA-MOD 공정에 용매의 종류를 바꾸어 2-methoxyethanol를 사용하여 초전도 특성을 향상 시키는데 성공하였고[6], 하소열처리시 반응시간을 3 시간으로 대폭 줄일 수 있었다 [7].

본 연구에서는 DCA-MOD 공정을 사용하여 전구용액 제조 시 yttrium을 과량으로 첨가, Barium을 부족하게 넣어 용액제조 후 YBCO 박막의 미세조직 및 초전도 특성변화에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

II. Experimentals

전구체 용액을 제조하기 위해 Y, Ba, Cu-acetate를 출발원료로 사용하여 DCA-MOD 용 전구용액을 제조하였다. 금속 이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu=1+x:2:3(x=0.15)이 되도록 yttrium acetate를 과량첨가 하였고, Y:Ba:Cu=1:2-x:3(x=0.5)은 barium acetate를 부족하게 넣었다. 칭량된 acetate 원료를 증류수에 희석한 후 DCA를 넣고 가열하면서 acetate 원료가 완전히 용해되도록 하였다. 용해가 완료된 용액을 rotary evaporator로 사용하여 과량첨가 된 DCA, acetic acid 및 증류수를 제거 하기 위해 감압 건조 하였다. 파란색의 점성이 큰 겔이 형성될 때까지 감압 건조하였고 겔은 메탄올에 녹여 3 회 정도 반복하여 감압건조하였다. 파란색의 DCA 전구체는 2-methoxyethanol을 용매로 희석하여 총 금속 양이온을 기준으로 2 M 농도의 DCA-MOD 전구용액을 제조하여 박막제조에 사용하였다.

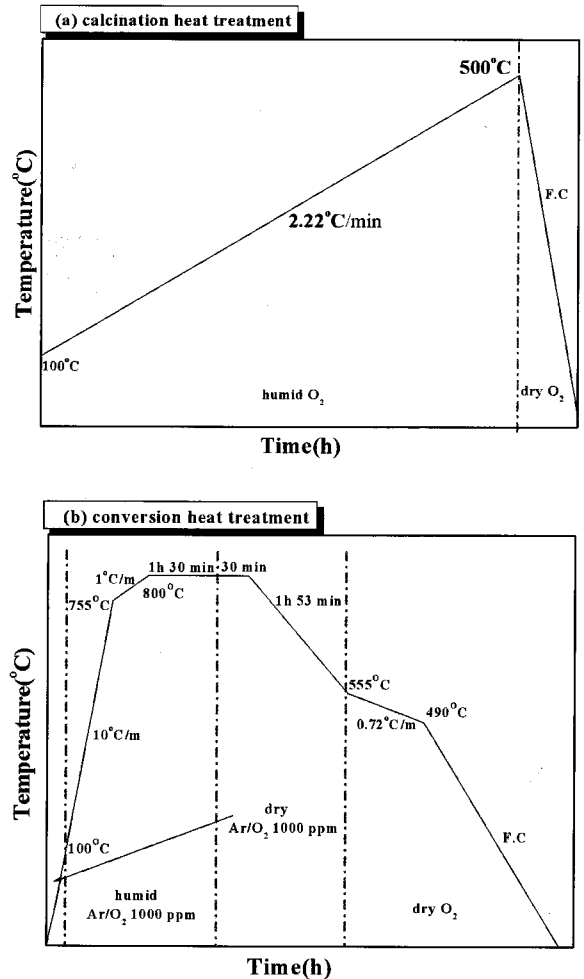


Fig. 1. Heat treatment schedules for (a) calcinations and (b) conversion heat treatment.

제조된 용액은 dip coater를 사용하여 LaAlO_3 (100) 단결정 기관(폭 4 mm, 길이 12 mm)을 25 mm/min 속도로 1회 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하였다. 코팅된 DCA 전구체 막의 열처리 조건은 그림 1과 같다.

DCA 전구체 막의 하소열처리 조건은 이전 연구에서 사용한 조건을 참고하여 진행하였고 [7], 변환열처리는 TFA-MOD 공정에서 일반적으로 사용하는 조건과 유사하게 진행하였다. 먼저 하소열처리는 수증기가 포함된 산소 분위기에서, 가스의 유량은 500 sccm, 수증기압은 7.2%를 유지하면서 진행하였고 이 때 하소열

처리시 500°C까지의 승온속도는 2.22°C/min(3 h)으로 하였다(그림 1(a)). 500°C에서 열처리한 시료는 100°C까지 냉각한 다음 다시 변환열처리를 시행하였다. 변환열처리는 산소 1000 ppm을 포함하는 아르곤 가스에 9.45%의 수증기가 포함된 분위기에서 800°C 범위에서 1000 sccm의 가스를 흘리면서 진행하였다(그림 1(b)).

Cu-K α 를 이용한 θ -2 θ X-선 회절 분석을 통해 제조된 박막의 상 분석과 결정성을 분석하였고, Field Emission scanning electron microscope(FE-SEM)을 이용하여 박막의 미세구조를 관찰하였다. DC 4 probe 방법으로 제조된 박막의 전류-전압(I-V) 특성을 측정하여 임계전류를 측정하였고 이를 SEM을 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 임계전류밀도(J_c) 값을 구하였다.

III. Results and discussion

그림 2는 일반적인 YBCO 초전도 박막과 yttrium-excess 및 barium-poor로 제조된 초전도 박막의 X-선 회절 분석 결과이다. 모든 박막에서 YBCO(001)면의 회절선 만이 강도가 높게 나타난 것으로부터 초전도 박막이 기판과 epitaxial한 관계를 가지고 성장하였음을 알 수 있다. Yttrium을 과량 첨가한 박막에서 가장 높은 강도(intensity)값을 보였고 반면에 Barium 량을 적게 첨가한 시편은 화학적인 양론비가 Y:Ba:Cu=1:2:3인 시편보다도 낮은 강도 값을 보였다. Yttrium이 과량 첨가된 시편에서는 33°에서 (004)면을 가지는 Y₂O₃ peak가 관찰되었다.

금속양이온의 조성을 다르게 한 DCA 전구체 용액을 사용하여 제조한 YBCO 박막의 미세조직 사진을 그림 3에 나타내었다. Yttrium 첨가량이 많은(Y:Ba:Cu = 1.15:2:3) 시편에서는 제 2상의 양이 적고 크기도 작았다. 또한, Y123 정량 조성의 시편보다 결정입계가 깨끗하고 연결성이 우수하였다. 반면에 barium 양이 적게 들어간(Y:Ba:Cu = 1:1.5:3) 시편에서는 전체적으로 커다란 제 2상과 큰 기공들이 많이 관찰되었다. 이러한 미세조직은 그림 4에서 보여주

는 바와 같이 단면사진에서도 확인 할 수 있었다. 결정입계가 잘 연결된 Yttrium 과량 첨가한 시편은 막의 두께가 전체적으로 일정하고 표면도 균일하였으나 barium 양이 적거나 화학양론적으로 양이온 조성 비율이 맞는 시편은 막의

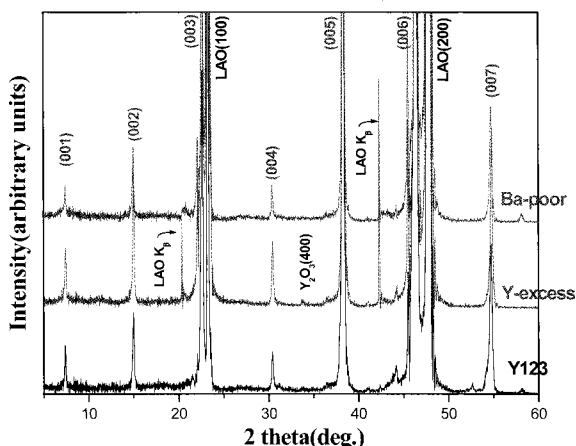


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of YBCO films prepared by DCA-MOD with different composition.

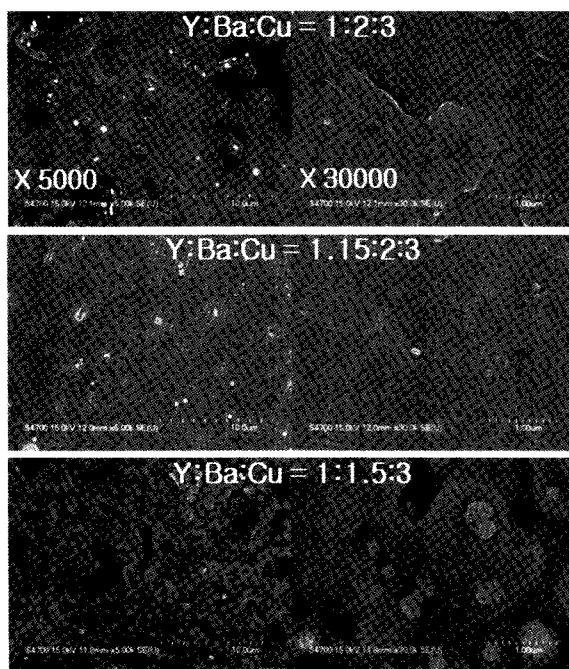


Fig. 3. The SEM images of YBCO films prepared by DCA-MOD with different composition.

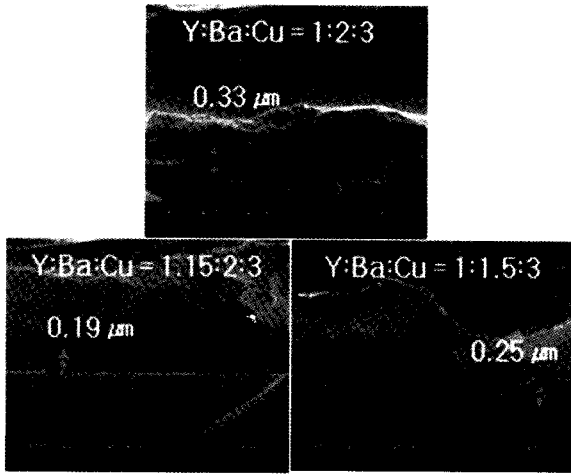


Fig. 4. Cross sectional SEM images of YBCO films prepared by DCA-MOD with different composition.

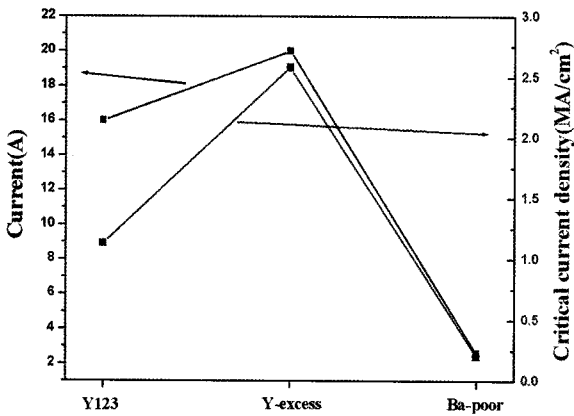


Fig. 5. Variation of I_c and J_c of Ba-poor and Y-excess addition on YBCO films.

두께가 일정하지 못하고 균일도가 떨어지는 것으로 관찰되었다.

그림 5는 화학적인 양론비에 따른 YBCO 초전도박막의 임계전류(I_c)와 임계전류밀도(J_c)를 나타낸 것이다. Y123 조성 시편의 임계전류밀도는 $1 \text{ MA}/\text{cm}^2$ 정도였는데, Ba-poor 조성의 시편에서는 I_c , J_c 특성이 모두 저하 되었다. Y-excess 시편인 경우에는 $2.5 \text{ MA}/\text{cm}^2$ 이상의 높은 임계전류밀도를 나타냈는데, 이는 미세조직 사진에서 Y123, Ba-poor한 시편보다도 더 균일하고 치밀한 조직을 가지기 때문인 것으로 사

료된다.

출발 용액의 양이온 조성비에 따라 미세조직과 임계전류밀도가 차이가 나는 원인을 더 자세하게 규명하여 YBCO 박막의 초전도 특성을 향상시키기 위해서는 출발조성에 따른 YBCO 결정성장에 관한 더 자세한 실험과 고찰이 필요한 것으로 판단되며 이에 대한 추가적인 연구가 진행 중 이다.

IV. Conclusions

MOD-DCA법에 의한 YBCO 박막의 제조시 박막의 특성에 영향을 미치는 전구체 조성비의 영향을 실험하였다.

1. XRD 결과 Yttrium을 과량 첨가한 박막이 가장 높은 c-축 배향성을 보였고, 결정입계에서 제 2상이 적고 연결성이 좋은 미세조직이 관찰되었다.
2. Barium이 적게 들어간 시편은 Y123 보다 낮은 c-축 배향성을 보였고, 크기가 큰 기공과 제2상이 많은 미세조직을 보였다.
3. 임계전류 측정결과 15% excess-Y 시편에서 J_c 가 $2.5 \text{ MA}/\text{cm}^2$ 으로 가장 높게 측정되었으며 이는 치밀하고 결정입계의 연결성이 우수하기 때문으로 생각된다.

Acknowledgements

This research was supported by the Ministry of Commerce, Industry and Energy(MOCIE), Republic of Korea.

References

[1] J-A. park, B-J Kim, G-W Hong, H-G Lee, J-M Yoo, Y-K Kim "Effect of nano size Y_2O_3 addition on the superconducting properties and microstructure of YBCO thin film prepared by TFA-MOD method" The Korea Institute of Applied Superconductivity and

- Cryogenics, vol. 8, no.3, 13(2006).
- [2] S-Y Lee, S-A Song, B-J Kim, J-A Park, H-J Kim, H-G Lee, G-W Hong, S-H Jang, J Joo, J-M Yoo, H. Pradeep "Effects of Excess Yttrium Addition on YBCO Thin Films Prepared by TFA-MOD Process" Progress in superconductivity, vol.7, No.1, 87 (2006).
- [3] Teruo Izumi, Applied Superconductivity Conference, Seattle (ASC2006).
- [4] B.J-Kim, S-W Lim, H-J Kim, G-W Hong, H-G Lee "Development of Fluorine-free MOD Precursor Solution for fabricating REBCO Superconducting Films", Progress in superconductivity, vol. 2, No.2, 152 (2006).
- [5] B-J Kim, S-W Lim, H-J Kim, G-W Hong, H-G Lee "New MOD solution for the preparation of high J_c REBCO superconducting films", Phys. C, 445-448, 582 (2006).
- [6] B-J Kim, H-J Kim, K-Y Yi, J-B Lee, H-J Kim, H-G Lee, G-W Hong "The Preparation of High J_c YBCO Films by DCA-MOD Method", Progress in superconductivity, vol. 8, No.1, 59 (2006).
- [7] B-J Kim, H-J Kim, H-W Cho, Y-K Kwon, J-H Ryu, H-G Lee, G-W Hong " Effect of heating rate on calcinations heat treatment of YBCO thin films by DCA-MOD method", Progress in superconductivity, vol. 8, No.2, 186 (2007).