

Effects of Excess Yttrium Addition on YBCO Thin Films Prepared by TFA-MOD Process

Seung-Yi Lee^a, Seul-A Song^a, Byeong-Joo Kim^a, Jin-A Park^a, Ho-Jin Kim^a, Hee-Gyoun Lee^a, Gye-Won Hong^a, Seog Heon Jang^b, Jinho Joo^b, Jai-Moo Yoo^c, Halder Pradeep^d

^a Korea Polytechnic University, Gyunggi-do, Korea

^b Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

^c Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, Korea

^d Collage of NanoScale Science and Engineering, University at Albany, SUNY

Received 17 August 2005

MOD-TFA 공정에 의한 YBCO박막제조시 과잉 yttrium첨가 효과에 관한 연구

이승이^a, 송슬아^a, 김병주^a, 박진아^a, 김호진^a, 이희균^a, 홍계원^a, 장석현^b, 주진호^b, 유재무^c, Halder Pradeep^d

Abstract

YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films were fabricated on LaAlO₃(100) substrate by TFA-MOD process. Yttrium-excess (0, 2.5, 5, 10, 15, 20 at%) coating solution was prepared by adding extra amount of yttrium into a stoichiometric(Y:Ba:Cu=1:2:3) TFA precursor solution. Results are presented concerning the influence of excess yttrium additions on the microstructure development and superconducting properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} film. Large sized CuO particles was observed by SEM EDS investigation. The addition of excess yttrium affected little on T_c of YBa₂Cu₃O_{7-x} film. J_c of YBCO film was enhanced with excess yttrium addition. J_c maximum of 2.21 MA/cm² (77 K, self field) appeared with the 15 at% addition of excess yttrium. With further yttrium addition up to 20 at%, J_c decreased down to 0.9 MA/cm².

Keywords : excess yttrium, TFA-MOD, J_c, YBCO, flux pinning

I. Introduction

YBCO(YBa₂Cu₃O_{7-x}) coated conductor는 PIT (Powder In tube)방법으로 제조하는 Ag/BSCCO 복합선재에 비하여 자장 하에서의 임계전류특성이 우수하고, 고가의 은을 금속모재로 사용

*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8306
e-mail : hglee@kpu.ac.kr

하지 않으므로 선재의 가격을 낮출 수 있는 장점이 있다.

금속도재에 완충층과 초전도산화물 층을 coating하여 제조하는 coated conductor 제조시 YBCO 박막 제조에 사용되는 코팅 방법으로는 Molecular Beam Epitaxy(MBE), sputter deposition, PLD(Pulsed Laser Deposition) 등과 같은 물리적 증착법과 Sol-Gel, MOD(MetalOrganic Deposition), MOCVD(MetalOrganic Chemical Vapor Deposition) 방법과 같은 화학증착법이 있다. 금속유기증착법(MOD)은 YBCO coated conductor를 제조하기 위하여 널리 사용되고 있는 방법 중 하나로서, 이중 TFA-MOD 공정은 trifluoroacetate(TFA)를 유기용매로 사용하는 방법으로, 1 MA/cm² 이상의 높은 임계 전류밀도를 가지는 YBCO 박막의 제조가 가능하여 coated conductor 실용화에 적용될 가능성이 가장 높은 방법의 하나이다 [1~4]. 통상적인 TFA-MOD 공정에서는 금속 아세트산염을 출발물질로 사용하여왔으나 최근 REBa₂Cu₃O_{7-x} 분말이나 금속산화물을 출발원료로 사용하는 전구체 제조방법으로도 높은 J_c를 보이는 초전도 박막의 연구결과가 발표되어 원료비를 절감할 수 있는 방법으로 평가되고 있다. [5~7]

본 연구에서는 Y₂O₃, BaCO₃와 CuO 분말을 출발물질로 사용하여 TFA-MOD 전구용액을 제조하였다. 이 때 조성변화에 따른 초전도 특성의 변화를 관찰하고자 전구용액 제조시 yttrium을 과량으로 첨가하여 과잉 yttrium에 의한 YBCO 박막의 미세조직 및 초전도 특성변화를 관찰하여 우수한 특성의 조성을 찾는 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. Experimentals

고순도 Y₂O₃, CuO, BaCO₃분말 (Aldrich사)을 출발원료로 사용하였다. 금속 이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu=(1+x):2:3이 되도록 Y₂O₃를 과잉으로 첨가하였으며 이 때 과잉 x는 0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2까지 첨가하였다. 칭량한 혼합

분말에 TFA 25 cc와 증류수 100 cc를 첨가한 용액을 hot plate에서 magnetic bar를 사용하여 교반하면서 80 °C에서 20시간 동안 용해시켜 푸른 색의 용액을 얻었다. 원료가 용해된 용액을 50 °C에서 rotary evaporator로 3시간 동안 감압 건조 후 20 cc의 메틸알콜에 용해시켜 총 금속 이온 기준으로 1.5 M 농도의 코팅용 전구용액을 준비하였다. 준비한 전구 용액을 LaAlO₃ (100) 단결정 기판에 dip coater를 사용하여 1회 도포한 후 130 °C에서 1시간 30분 동안 건조하였다. 이때 도포용액에서 단결정 기판을 끌어올리는 속도는 32 mm/min로 조절하였다. 도포막에 균열이 생기지 않도록 Fig. 1(a)의 하소 조건에 따라 1차 하소 열처리를 행하였다. 노 내부를 100 °C까지 예열한 후 시료를 장입하여 시편 표면에서의 막의 뭉침현상을 방지하였다. 2차 열처리는 Fig. 1(b)의 조건으로 하였으며, 1, 2차 열처리 시 반응로에 주입되는 가스량은 800

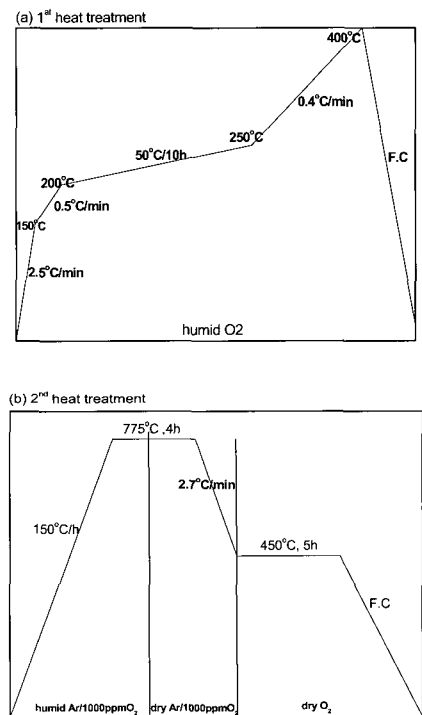


Fig. 1. Heat treatment schedules for (a) the calcination and (b) the phase conversion.

cc/min로 하였고, 1차 열처리와 2차 열처리 초기의 humid 조건에서는 50 °C로 가열한 물을 통과하여 반응로로 주입시켜 적당한 양의 수증기가 공급되도록 하였다.

주사현미경으로 제조한 막의 단면과 표면 미세조직을 관찰하였으며, 상 분석은 Cu K α 선을 이용한 θ -2 θ X-선 회절 분석을 통해 확인하였다. 또한 임계온도는 4단자법을 사용하여 77 K부터 시료를 서서히 가열하며 측정하였다. 임계전류는 직류전류장치와 전압측정장치를 이용하여 4단자법으로 77 K, self field에서 측정하였다. 임계전류밀도는 측정된 임계전류를 SEM을 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 주어 얻었다.

III. Results and discussion

Yttrium 첨가에 따른 초전도 박막에서의 상생상을 X-선 회절을 이용하여 분석하였다. Fig. 2는 yttrium 첨가량을 각기 다르게 하여 제조한 전구용액을 사용하여 제조한 YBCO 박막의 X-선 회절 곡선이다. X-선 회절곡선으로부터 Y123 상이 형성되었음을 확인하였으며 yttrium 첨가량과 관계없이 모든 박막에서 YBCO 초전도체 (001)면으로부터의 회절선 만이 강도가 높게 나타난 것으로 보아 입자가 c-축으로 배향되어 있음을 알 수 있다. 과량의 yttrium을 20 at%까지 첨가하여 제조한 박막에서 조차 Y₂O₃상은 관찰이 되지 않았다. 첨가한 20 at%의 yttrium이 모두 상을 형성하여 제 2상으로 존재한다고 가정하면, 제 2상인 Y₂O₃의 체적분율은 약 8.8 vol%로 상당히 많은 양으로 X-선으로 검출 가능하다고 사료된다. TFA-MOD법으로 제조한 YBCO 박막에서 제 2상인 Y₂Cu₂O₅ 혹은 BaCuO₂이 보고된 바 있다[8]. 따라서 yttrium을 20 at%까지 과잉으로 첨가하여 제조한 박막에서는 제 2상이 존재할 것으로 생각된다. 또한 X-선 회절곡선에서 제 2상의 회절선이 나타나지 않은 것은 Y₂O₃ 혹은 Y₂Cu₂O₅ 상의 크기가 X-선으로 검출되기에는 너무 작기 때문으로 사료된다.

Yttrium 첨가량을 각기 다르게 한 전구용액을 사용하여 제조한 YBCO 박막의 미세조직 사진을 Fig. 3에 나타내었다. yttrium 첨가량에 따라 미세조직이 조금씩 차이를 보이는 것으로 확인되었다. 과량으로 첨가한 yttrium 양이 증

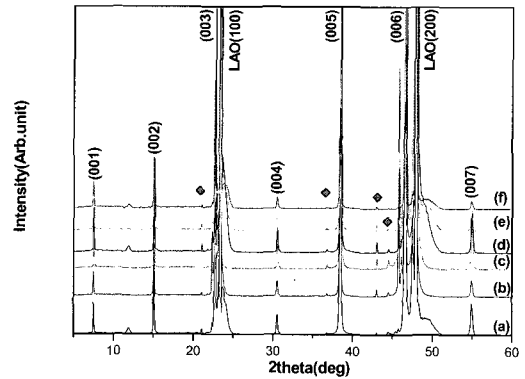


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of excess yttrium additions on YBCO films : (a)x=0, (b)x=0.025, (c)x = 0.05, (d)x=0.1, (e)x=0.15, (f)x=0.2. Where. : second phase.

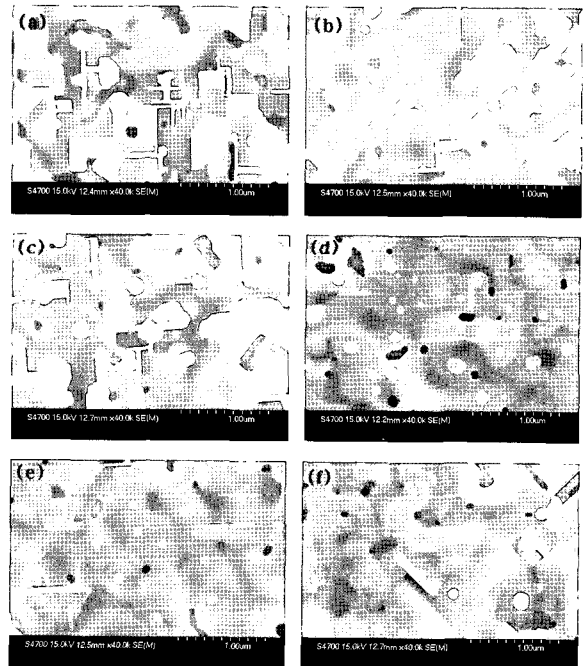


Fig. 3. The SEM images of YBCO films at a magnification of $\times 40,000$: (a) $x=0$, (b) $x = 0.025$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.1$, (e) $x=0.15$, (f) $x=0.2$.

가할수록 미세 조직상에서 a,b-축으로 성장한 입자의 수가 현저하게 줄어들었다. a,b-축으로 성장한 입자가 많이 존재할수록 박막의 통전능력이 저하되는 것으로 알려져 있으며 따라서 과량으로 첨가한 yttrium양이 증가할수록 임계전류밀도가 증가할 것으로 기대된다. 또한 과량으로 첨가한 yttrium양이 증가할수록 표면에 존재하는 입자들의 크기가 작아지는 것이 관찰되며 이들은 제 2상 입자인 것으로 사료된다.

Fig. 4는 초전도 박막의 온도-저항변화 곡선이다. yttrium 첨가량이 증가할수록 임계온도가 감소함을 확인 할 수 있으나 수치적으로는 0.25 K으로 크게 차이가 나지 않는다. T_c 가 감소하는 원인은 Fig. 2의 x-선 회절 분석결과와 Fig. 3의 미세구조 분석결과에서 확인되는 Y_2O_3 등의 2차상들의 영향으로 사료된다. 박막 내 2차상과 더불어 a-축 방향 결정립의 존재는 박막의 균일성을 저해하여 T_c 감소 및 ΔT_c 를 나타나게 한다는 보고가 있다[9]. Fig. 3(a)에서 알 수 있는 바와 같이 박막의 시편 내에 a-축 방향 결정립으로 보이는 결정립이 산재해 있고, Fig. 3(b)에서는 a-축 결정립이 감소된다는 점으로 미루어 a-축 방향 결정립의 존재를 T_c 감소와 연결시키는 것은 본 실험결과에는 부적절하다고 생각된다.

Fig. 5는 yttrium 첨가량에 따른 YBCO 박막

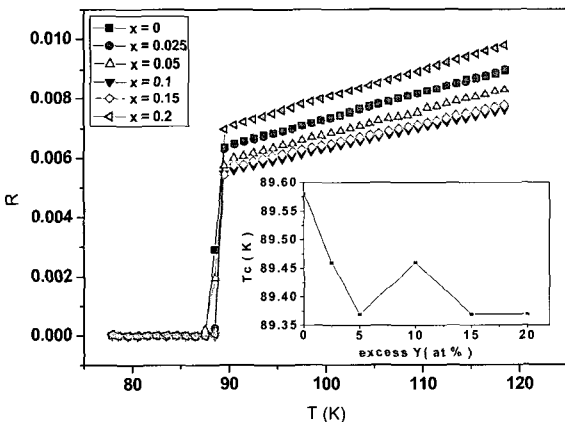


Fig. 4. Critical temperature of excess yttrium additions on YBCO films.

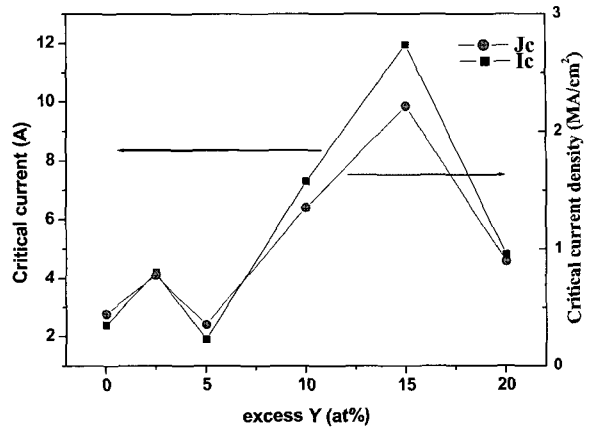


Fig. 5. Critical current and critical current density of excess yttrium additions on YBCO films.

의 임계전류와 임계전류밀도를 나타내었다. 시편 크기는 4×10 mm이고, YBCO 박막의 두께는 $0.135 \mu m$ 로 측정되었다. yttrium을 15 at%까지 과잉으로 첨가했을 때 임계전류값은 12 A로 측정되었으며 20 at%를 첨가했을 때의 임계전류값은 4.8 A로 측정되었다. 15 at%의 yttrium을 과량으로 첨가했을 때 $2.21 MA/cm^2$ 으로 높은 임계전류밀도를 나타냈는데, yttrium을 10 at%, 15 at% 과잉으로 첨가한 시료의 SEM 미세조직이 가장 치밀하기 때문인 것으로 사료된다. 20 at% 첨가한 박막에서는 pore가 약간 증가하였으며 이로 인해 임계전류밀도가 다시 감소한 것으로 사료된다. 앞서 언급한 바와 같이 yttrium을 과잉으로 첨가하면 Y_2O_3 혹은 yttrium을 포함하는 제 2상이 생성될 것으로 생각되나 본 실험에서 XRD, SEM 관찰을 통해서 이를 확인할 수는 없었다.

IV. Conclusions

본 연구에서는 acetate에 비해 가격이 저렴한 Y_2O_3 , CuO, $BaCO_3$ 분말을 초기 원료로 사용하는 TFA-MOD 공정에서 과량의 yttrium(0, 2.5, 5, 10, 15, 20 at%)을 첨가하여 YBCO 전구용액을 제조한 후, 이에 따른 YBCO 박막의 미세구조

와 초전도 특성에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Y_2O_3 , CuO , $BaCO_3$ 분말을 초기 원료로 사용하는 TFA-MOD법을 이용하여 2 MA/cm^2 이상의 높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO 박막을 제조하였다.
2. 과량으로 첨가한 yttrium의 양이 증가할수록 YBCO 박막의 임계전류밀도는 증가하였다. 박막의 임계전류밀도는 yttrium을 15 at% 과량으로 첨가했을 때 최고치를 나타내었으며 이보다 많은 20 at%를 첨가하면 다시 감소하였다.
3. YBCO 박막의 임계온도는 첨가한 yttrium의 양을 20 at%까지 증가시켜도 크게 변화되지 않았다.

Acknowledgement

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [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] 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) SrTiO", *J. Appl. Phys.*, vol. 68, pp. 4183-4187, (1990).
- [3] 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).
- [4] Dr. Gregory J. Yurek, "HTS INDUSTRY STATUS AND OUTLOOK", AMSC 2005 DOE peer review August 2, (2005).
- [5] 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 TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 15, NO. 2, JUNE (2005) 2649-2651*.
- [6] 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. Korea Institute of Appl. Supercond. and Cryogenics*, vol. 6, pp. 12-17.
- [7] S. H. Wee, W. J. Jung, H. G. Lee, C. J. Kim, G. W. Hong, K. J. Song, J. G. Ghung, C. Park, S. H. Moon, and S. I. Yoo, "YBCO films prepared by the TFA-MOD process using YBCO powder as the starting material", 6th European Conference on Applied Superconductivity Proceedings. (to be published) (2004).
- [8] Y. Xu, A. Goyal, K. Leonard, P. Martin, "High performance YBCO films by the hybrid of non-fluorine yttrium and copper salts with Ba-TFA", *Physica C*, 421, 67-72 (2005).
- [9] T. Araki, Y. Takahashi, K. Yamagiwa, T. Yuasa, Y. Iijima, K. Takeda, S. B. Kim, Y. Yamada, and I. Hirabayashi, "Fabrication of YBa₂Cu₃O_{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).