

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

Keum Young Yi^a, Youn Kyung Kwon^a, Byeong Joo Kim^a, Ji Hyun Ahn^a, Jong Beom Lee^a, Hye Jin Kim^b, Hee Gyoun Lee^a, G.ye Won Hong^a, Jai-Moo Yoo^c, Hyung Chul Ri^d

^a Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Korea

^b Backend Module Owner (FCB Development team) SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO.,LTD, Korea

^c Korea Institute of Machinery and Materials

^d Kyungpook National University

Received 17 August 2006

MOD-TFA공정에 의한 YBCO박막 제조 시 cerium첨가효과에 관한 연구

이금영^a, 권연경^a, 김병주^a, 안지현^a, 이종범^a, 김호진^b, 이희균^a, 홍계원^a, 유재무^c, 이형철^d

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 under a moisture-containing oxygen atmosphere. Superconducting YBCO films have been obtained by performing conversion heat treatment at temperature of 780~810 °C under a moisture-containing Ar (1,000 ppm oxygen) atmosphere. It has been shown that the critical current (I_c) of YBCO film was degraded by doping of Ba and Ce atoms. But I_c 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

I. Introduction

1986년 Bednorz와 Mueller에 의해 산화물계

고온초전도체가 개발된 후 많은 연구를 통하여 전력기기에 응용할 수 있는 유연하고 임계전류 밀도가 높은 초전도 선재 제조기술이 개발되어 왔다. Ag/BSCCO 복합선재 제조기술과 coated conductor 제조기술이 그 중 대표적인 기술로서

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

금속기판에 여러 가지 공정방법이다. REBCO 초전도 산화물을 coating 하여 제조하는 coated conductor가 자기장에서의 우수한 임계전류밀도 특성과 원재료의 경제성이 뛰어나 산업화에 유리할 것으로 기대되어 많은 연구가 수행되었으며 현재도 많은 연구가 수행되고 있다.

Coated conductor 제조공정 중에서 초전도 산화물 박막의 증착방법은 PLD (Pulsed Laser Deposition) [1, 2], MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [3], MOD (Metal Organic Deposition) [4, 5] 등이 사용되고 있다. PLD로 대표되는 PVD 법에 의해 제조되는 초전도 박막의 특성은 우수하나 고가의 장치비와 공정비용 그리고 느린 박막제조 속도 등의 이유로 MOCVD 나 MOD 방법에 비하여 산업화에 불리한 것으로 전망되고 있다. 특히 유기금속증착 (MOD) 공정은 조성의 정확한 조절이 용이하고, 대면적 코팅에도 적용 할 수 있으며 상압 (1 atm) 공정이 가능하여 장치비가 저렴하다는 장점으로 산업화에 가장 적합한 공정으로 기대되고 있다.

A. Gupta 등 [4]에 의해 개발된 MOD-TFA 공정은 $BaCO_3$ 상 형성을 막고 $BaCO_3$ 상보다 열역학적으로 안정한 BaF_2 상을 형성하여 변형 열처리 공정 중에 수분과의 반응으로 BaO 로 변환되어 Y_2O_3 및 CuO 와 반응하여 특성이 우수한 YBCO 박막을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 이 공정에 대한 많은 연구결과로서 특성이 향상되어 최근 AMSC에 의하여 길이가 77 meter이고 I_c 가 250 A/cm width인 장선재가 개발되었다 [6]. 그러나 coated conductor를 고자장 하에서 사용하는 경우 초전도 특성이 저하되며 자기장이 있는 상태에서 임계전류밀도를 높이기 위해 REBCO 박막의 flux pinning 특성 향상에 관한 연구가 더 필요하다.

최근 Lee [7]등에 의하여 YBCO박막제조 시 전구용액의 조성을 Y-excess로 하여 제조한 박막에서 Yttrium의 함량이 증가할수록 임계전류밀도가 크게 향상될 수 있다는 연구결과가 발표되었으며 YBCO입자 내에 미세한 제 2 상 입자를 분포시키면 초전도 특성이 향상된다고 보고 되었다 [8].

본 연구에서는 $BaCeO_3$ 제 2상이 미세하게 분포된 YBCO 박막을 합성하기 위하여 YBCO-TFA 전구용액에 같은 양의 Ba과 Ce을 사용하여 제조한 Ba-Ce TFA 전구용액을 섞어서 코팅용 전구용액을 제조하였다. 이 때 Ba, Ce의 첨가량과 열처리 온도에 따라 제조된 YBCO박막의 초전도 특성변화와 미세구조를 관찰하였다.

II. Experiments

Y-acetate (aldrich, 99.99 %), Ba-acetate (aldrich, 99.99 %), Cu-acetate (aldrich, 98 %)를 금속이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu=1:2:3되도록 칭량하였다. 칭량한 분말에 증류수 100 cc에 TFA 10.72 cc를 첨가하여 hot plate에서 magneticbar를 사용하여 교반하면서 70 ~ 80°C에서 24 시간 용해하였다. 용해된 용액을 Filtration 한 후, 잔류 TFA와 아세트산, 수분을 제거하기 위하여 rotary evaporator를 사용하여 50°C에서 1 회 증류회석하고, acetate 결합이 깨지는 것을 방지하기 위하여 상온에서 증류회석을 2 회 시행하여 blue gel을 제조한 다음 Methanol로 gel을 희석시켜 총 금속 양 이온농도가 2 M인 전구용액을 제조하였다(용액 1).

Ce-acetate (Aldrich, 99.9 %), $BaCO_3$ (High Purity Chemicals, 99 %)분말을 금속이온의 화학양론비가 Ce-acetate: $BaCO_3$ =1:1가 되도록 칭량하였다. 칭량한 분말에 증류수 50 cc에 TFA 5.36 cc를 첨가하여 hot plate에서 magnetic bar를 사용하여 교반 하면서 70 ~ 80°C에서 3 시간 용해하였다. Filtration 1 회 시행 한 후, 잔류 TFA와 아세트산, 수분을 제거하기 위하여 rotary evaporator를 사용하여 50°C 증류, 회석 1 회, acetate 결합이 깨지는 것을 방지하여 상온 증류, 회석 2 회 시행하여 투명한 gel을 제조하였다. Methanol로 총 금속 양 이온 농도 2 M의 용액을 제조하였다(용액 2). 용액 1에 용액 2를 각각 5 %, 10 %, 15 %첨가하였다. 제조된 용액은 dip-coater를 이용하여 $LaAlO_3$ (100) 단결정 기판 (4 mm x 12 mm)에 25 mm/min 일정 속도로 1 회

coating하여 전구체 박막을 제조하였다. 유기-금속 화합물의 분해를 위한 Fig. 1(a)의 1차 하소 열처리와 YBCO생성을 위한 Fig. 1(b)의 2차 변환열처리를 하였다. 2차 열처리 시 humid조건에서는 1000 ppm 산소를 포함하는 아르곤 가스를 45°C로 가열된 물을 통과시켜 수분을 포함한 분위기에서 행하였다. 이 때 가스유량은 1000 cc/min로 하였다. 열처리 후 산소 분위기에서 500°C로 12시간 동안 열처리하고 특성을 분석하였다.

Cu K α 을 이용한 θ -2 θ X-선 회절 분석을 통해 제조된 박막의 상 분석과 결정성을 분석하였다. SEM (scanning electron microscope)으로 박막의 미세구조를 관찰하였으며 초전도 특성을 알아

보기 위해 4 단자법을 사용하여 임계전류를 측정하였으며, 박막의 두께는 시편의 절단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였다.

III. Results and discussion

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.

Fig. 2는 Ba과 Ce의 첨가량을 다르게 하여 제조한 YBCO 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 변환열처리 온도는 790°C에서 행하였다. 모든 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.

Fig. 3은 변환열처리 온도를 780°C에서 810°C까지 각기 달리하여 YBCO 박막의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 온도에 따라 결정의 배향성 및 상생성이 크게 달라지지 않음을 알 수 있다. $2\theta = 21^\circ, 40 \sim 42^\circ$ 각도에서 각각 BaCeO₃와 BaCO₃로 생각되는 peak가 존재하는

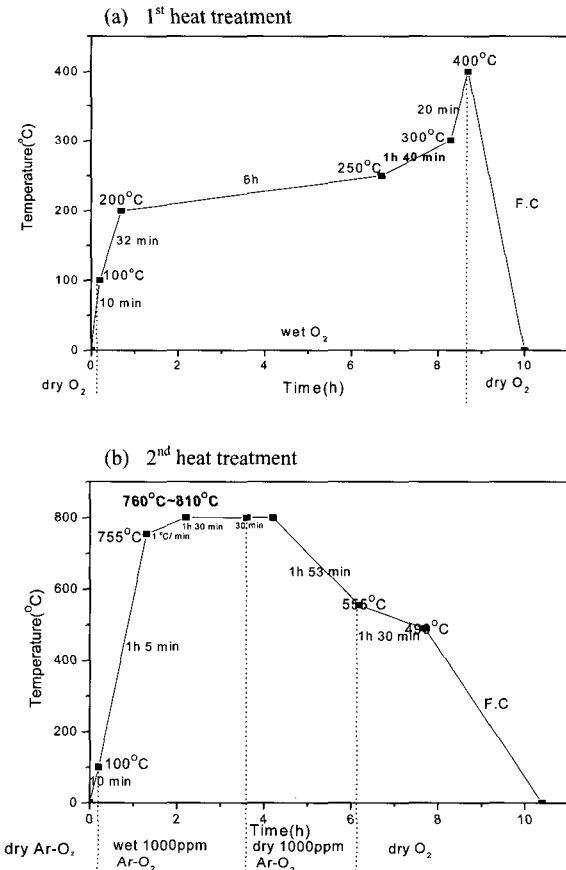


Fig. 1. Heat treatment schedules. (a) Calcining process, and (b) firing process.

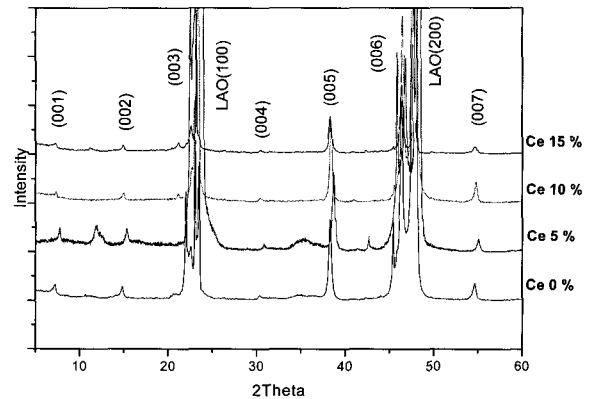


Fig. 2. XRD patterns of YBCO doped with various amount of Ba and Ce atoms. Conversion heat treatment was made at 790°C.

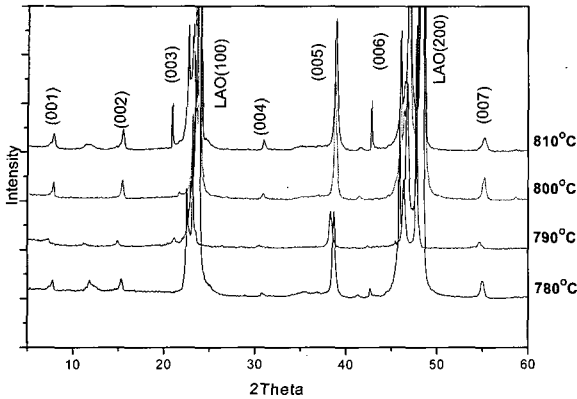


Fig. 3. XRD patterns of YBCO prepared at various conversion temperature. 15 at% Ba and Ce atoms were doped.

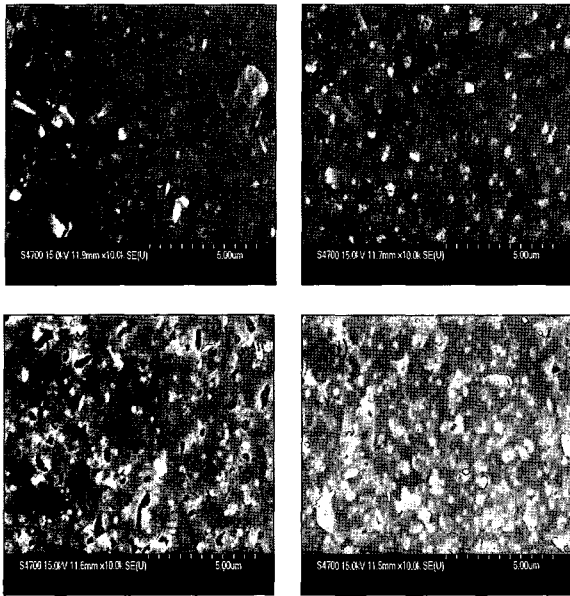


Fig. 4. SEM image of BaCeO₃ x at% doped YBCO films fired at 790°C. (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.10, and (d) x=0.15.

것을 볼 수 있다. 그러나 이들 peak가 각각의 상의 특성 X선 peak과 정확하게 일치하지는 않으며 초전도 상의 X선 peak가 중첩되어 제 2상 생성에 대한 것은 보다 자세한 분석이 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Ba과 Ce의 첨가량을 5 at% ~ 15 at%

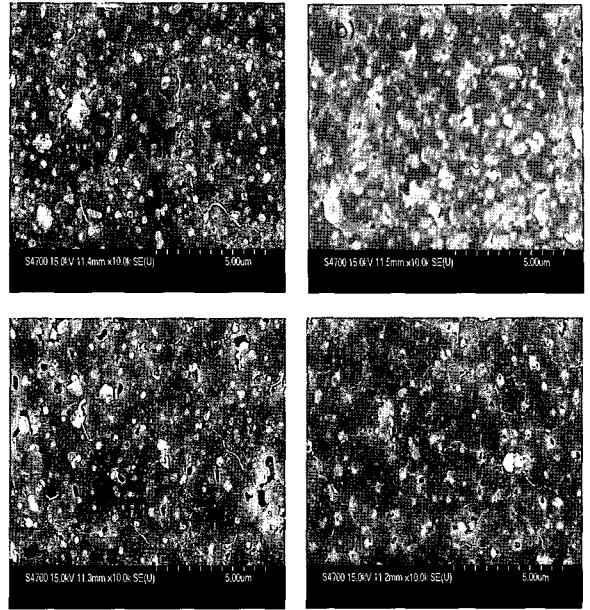


Fig. 5. SEM image of YBCO films of 15% Cerium additions (a) fired at 780°C, (b) fired at 790°C, (c) fired at 800°C, and (d) fired at 810°C

로 달리하여 제조한 박막 표면의 SEM 관찰 결과이다. Ba과Ce의 첨가량이 많아질수록 박막 내의 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.

Fig. 5는 변환열처리 온도를 780°C ~ 810°C로 달리하여 제조한 박막 표면의 SEM 관찰 결과이다. 변환열처리온도가 높아질 수록 박막에 존재하는 제 2상 입자의 수가 감소하는 것을 관찰할 수 있었고, 790°C에서 열처리한 박막의 density가 다른 온도에서 열처리한 박막보다 높은 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6은 Ba과 Ce의 첨가량에 따른 박막의 I_c 변화이다. Ba과 Ce를 첨가하지 않은 undoped YBCO박막의 I_c는 열처리 온도에 따라 크게 변하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Ba과 Ce을 10 at%와 15 at% 과잉으로 첨가한 박막에서는 변환열처리 온도에 따라 I_c가 크게 변화했으며 790°C에서 가장 높은 I_c를 보였다. 전체적으로

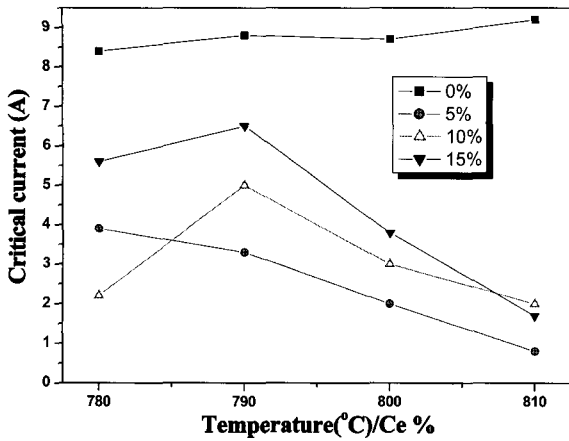


Fig. 6. Effect of Ce % on the critical current of BaCeO₃ doped YBCO films.

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 [9], 이는 YBCO박막의 I_c 감소에 기여한 것으로 사료된다.

한편으로 첨가량에 따른 I_c 의 변화를 보면 첨가량이 증가할수록 I_c 가 증가하는 결과를 나타내었다. 앞의 미세조직 관찰 결과 Ba과 Ce을 첨가하면 제 2상의 양이 많아지는 것을 관찰하였다. 따라서 Ba과 Ce의 첨가량이 많은 15 at% 시료의 I_c 가 첨가량이 적은 5 at% 시료에 비하여 증가한 것은 BaCeO₃의 양이 증가한 때문으로 분석된다. 이는 Ba와 Ce의 첨가에 의하여 저하된 박막의 YBCO 초전도 상의 결정성 및 미세조직 특성이 이들의 첨가량이 증가함에 따라 늘어난 BaCeO₃ 제 2상의 flux pinning 효과에 의하여 일부 회복된 때문으로 분석된다.

Fig. 7은 Ba과 Ce을 각기 15 at% 첨가한 경우와 첨가하지 않은 YBCO박막의 M-H curve를 77 K에서 1 Tesla 까지 측정하여 이를 임계전류 밀도로 환산한 결과이다. 측정 결과 Ba과 Ce을 첨가한 박막이 0.5 Tesla 부근에서 약간 높은 자기장 특성을 나타내었으며 이는 Ba과 Ce을 첨가에 의한 pinning force의 증가에 의한 것으로 판단된다. 그러나 증가 정도가 아직 미약하

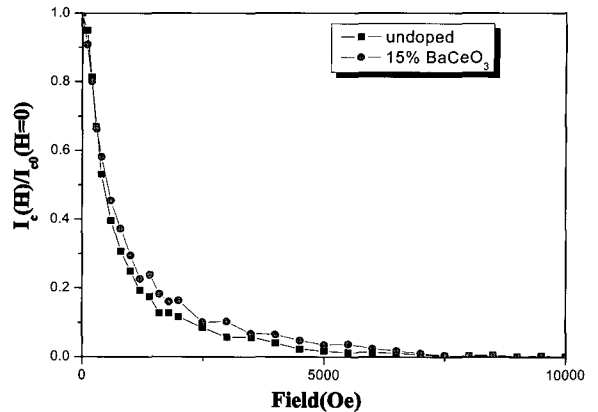


Fig. 7. Relative critical current density of YBCO films with and without Ba and Ce atoms estimated from Magnetization measurement upto external field of 2 tesla. Conversion heat treatment temperature was 790 °C.

여 이를 높이기 위해 Ba, Ce의 첨가량을 더 높이는 실험이 진행 중이다.

IV. Conclusions

TFA-MOD법으로 제조한 YBCO 박막에서 Ba과 Ce을 과잉으로 첨가함에 따른 YBCO 박막의 미세조직, 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.

Acknowledgments

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.

References

- [1] Iijima Y, Kimura M, Saitoh T and Takeda K, *Physica C* 335, 15 (2000).
- [2] Iijima Y, Kakimoto K, Kimura M, Takeda K and Saitoh T, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11, 2816 (2001).
- [3] Yamane H, Hirai T, Watanabe K, Kobayashi N, Muto Y, Hasei M and Kurosawa H, *Appl. Phys.* 69, 7948 (1991).
- [4] 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.*, 52, 2077 (1988).
- [5] P. C. McIntyre et al., *J Appl. Phys.* 71, 1868 (1992).
- [6] S. Fleshler, A. Malozemoff and M. Rupich, 2006 DOE peer review on superconductivity, July 25, Washington (2006).
- [7] Seung-yi Lee, et al, *Progress in Superconductivity Vol.7* No.1pp. 87-91, 2005.
- [8] A. Kaneko, J. Matsuda, R. Teranishi, K. Nakaoka, Y. Aoki, H. Fuji, K. Murata, T. Goto, A. Yoshinaka, A. Yajima, T. Izumi, Y. Shiohara, *Physica C* 426-431 (2005) 949.
- [9] G. Ma, T. Shimura and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 120, (1999) 51.