

TFA-MOD공정에서 BaCeO₃ 첨가에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 박막의 임계전류밀도 증가

Enhancement of critical current density in BaCeO₃ doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin Films deposited by TFA-MOD process

이종범¹, 김병주², 이희균³, 홍계원^{4*}

Jong-Beom Lee¹, Byeong-Joo² Kim, Hee-Gyoun Lee³ and Gye-Won Hong^{4*}

Abstract: The effect of BaCeO₃ doping on the critical current density of YBCO film by TFA-MOD method was studied. BaCeO₃ doping was made by two method; one is direct addition of BaCeO₃ nano-sized powder prepared by citrate process followed by grinding with planetary ball mill for 10 hours. Another is addition of Ba-Ce precursor solution prepared with Ba-acetate and Ce acetate dissolved in TFA to the YBCO-TFA precursor solution. The film was made by standard dip coating and heat treatment process with conversion temperature of 790 °C in 1000 ppm oxygen containing moisturized Ar gas atmosphere. The direct addition of BaCeO₃ powder resulted in YBCO film with good epitaxial growth and no evidence of second phase formation. The addition through precursor solution resulted in the increase of critical current density upto 30 at% doping and uniform dispersion of BaCeO₃ fine inclusion was confirmed by SEM-EDX.

Key Words: TFA-MOD, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, BaCeO₃.

1. 서 론

최근 산화물계 고온 초전도체 선재의 응용과 산업화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데 그 중, REBCO 초전도 산화물을 coating하여 제조 하는 coated conductor가 자기장에서의 우수한 임계전류 밀도특성과 원재료의 경제성이 뛰어나 산업화에 유리 할 것으로 판단되고 있다.

이러한 coated conductor의 제조는 RABiTS법이나 IBAD법으로 제조한 템플릿 위에 확산방지와 격자상수를 맞추기 위한 buffer layer를 증착시키고 최종적으로 초전도층을 PLD(Pulsed Laser Deposition)[1, 2], MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

[3], MOD(Metal Organic Deposition)[4] 공정을 통하여 이루어진다. 이 중 PLD공정은 수백m 이상의 장 선재 생산에 성공하였지만, 구리 선재를 대체하기에는 비싼 공정비용이 큰 부담으로 작용하고 있다. MOCVD법은 저 진공 하에서 대 면적 생산이 용이하기 때문에 장 선재 제조에 유리한 공정으로, 유기금속 화합물을 원료로 사용하여 최근에 SuperPower에서 790m에서 190A를 흘릴 수 있는 YBCO 선재를 제조하였다. 그러나 출발원료로 사용하는 유기금속 화합물이 매우 비싸기 때문에 값싼 대체 원료 개발이 요구되고 있으며, 진공 분위기에서 증착을 해야 하는 단점이 있다.

반면 MOD공정은 진공 장치를 사용하지 않으며, 화학양론적인 조절이 매우 쉽다는 장점과 함께 우수한 초전도 특성을 구현할 수 있어 현재는 여러 가지 전구 용액을 사용하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. MOD공정 중에서 TFA-MOD공정[5]은 YBCO coated Conductor를 제조하기 위하여 널리 사용되고 있는 방법 중 하나로써, trifluoroacetate(TFA)를 유기용매로 사용하는 방법으로, 1 MA/cm² 이상의 높은 임계 전류 밀도를 가지는 박막의 제조가 가능하며 coated conductor 실용화에 적용될 가능성이 가장 높은 방법 중 하나이다[1-4].

Coated conductor를 고 자기장 하에서 사용하는 경우 초전도 특성이 저하되며, 자기장이 있는 상태에서 임계전류밀도를 높이기 위해서는 REBCO박막의 flux pinning 특성이 향상되어야 한다.

MOD공정에서도 도포용액에 flux pinning center로 작용하는 제 2상을 미세 분포 시키는 여러 가지 연구 결과가 보고된 바 있었는데, 2005년도 Lee등에 의하여 YBCO 박막 제조 시 Yttrium의 함량을 증가시킴에 따른 임계전류밀도의 향상에 대한 발표가 있었으며[7], 2006년도에는 Yi[6]등에 의하여 BaCeO₃를 첨가 하였을 때의 flux pinning 효과에 대해 발표가 있었고, 2007년도에 J.Gutierrez[8]가 BZO 도핑용액을 제조하여 이를 YBCO코팅용액에 도핑 시킴으로서, 등방성구조를 가지는 강한 flux pinning효과가 나타난다는 연구결과 등이 발표되었다. 이러한 결과들은 제 2상들의 c축으로 미세하게 분포되어 강한 자속고정 효과를 나타낸다고 알려졌다.

본 연구에서는 첫째로 BaCeO₃분말을 고상반응법과 citrate Process에 의한 공정으로 합성하여 YBCO코팅 용액 내에 직접 첨가하여 박막 내에 BaCeO₃을 분포 시켰다. 둘째로 YBCO 코팅용액에, Ba,Ce-acetate를 사용하여[9] doping 용액을 제조하고 이를 코팅용액 안에 미량 첨가하여 1차, 2차 열처리를 통해 YBCO 박막 안

¹학생회원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정

²학생회원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원 박사과정

³정 회 원 : 한국산업기술대학교 신소재공학과 부교수

⁴정 회 원 : 한국산업기술대학교 에너지대학원 정교수

*교신저자 : gwhong@kpu.ac.kr

원고접수 : 2008년 01월 10일

원고접수 : 2008년 01월 10일

에 BaCeO₃ nano-dot을 형성시켰다. 제조된 박막은 XRD와 SEM 분석 그리고 임계전류 밀도를 측정하였다.

2. 실험방법

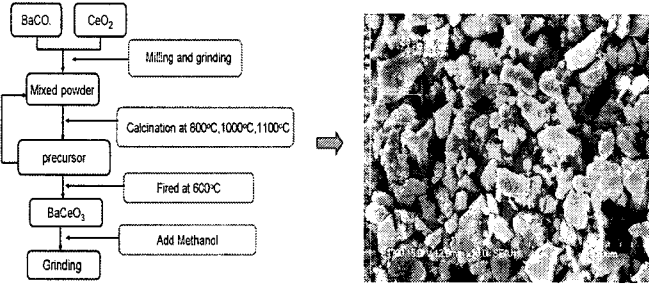
1. TFA-MOD YBCO 전구체 제조

Y-acetate (aldrich, 99.99%), Ba-acetate (aldrich, 99.99%), Cu-acetate (aldrich, 98%)를 금속이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu= 1:2:3 되도록 칭량하였다. 칭량한 분말에 증류수 100cc에 TFA 11cc를 첨가하여 hot plate에서 magnetic bar를 사용하여 교반 하면서 70~80°C에서 5시간 용해하였다. 용해된 용액을 filtration 한 후, 잔류 TFA와 아세트산, 수분을 제거하기 위하여 rotary evaporator를 이용하여 55°C 에서 1회 증류 회석 하고, acetate결합이 깨지는 것을 방지하기 위하여, 상온에서 증류회석을 2회시행하여 blue gel을 제조한 다음 Methanol로 회석시켜 총 금속 양 이온 농도가 2M인 전구용액을 제조하였다.

2.1. BaCeO₃ 파우더 합성

Fig. 1.은 solid state reaction method와 citrate Process를 합성하는 과정에 모식도 및 그에 따라 제조된 분말의 SEM 사진이다. 이 사진은 분쇄공정 전의 사진이며, 고상반응법으로 합성한 분말은 1.5~2um의 크기를 가졌고, citrate process로 합성한 분말은 열처리 온도에 따라 100nm~300nm정도의 크기를 가졌다. citrate process제조한 분말이 더 미세하므로 이를 planetary mill을 이용해 500rpm 10시간 분쇄하면 30nm정도 균일한 분말이 만들어졌다.

(a) solid state reaction method



(b) citrate process

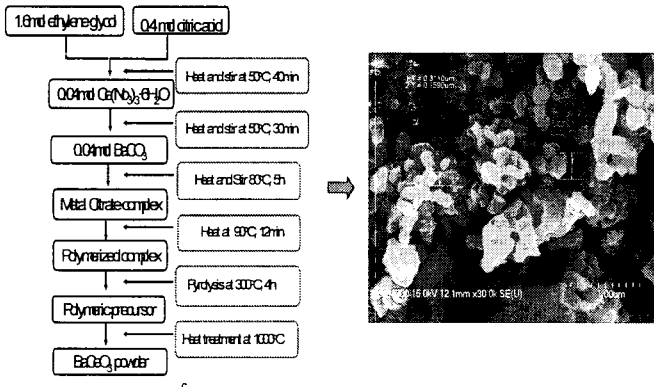


Fig. 1. Fabrication method and SEM image of BaCeO₃ powder by solid state reaction method and citrate process.

2.2. Ba,Ce-acetate 이용한 BaCeO₃ 도핑용액 제조

Ba-acetate(aldrich, 99.99%) Ce-acetate (aldrich 99.9%)를 출발 원료로 사용하여, Ba과 Ce의 비가 1:1 되도록 칭량하였다. 칭량한 분말에 증류수와 TFA를 첨가하여 hot plate에서 magnetic bar를 사용하여 90°C에서 5시간 용해하였으며, 이를 filtration하고 rotary evaporator를 이용하여 55°C 에서 1회 감압해 gel을 만들었다. 또한 이를 Methanol로 회석시키고, 나노입자가 뭉치는 현상을 방지하기 위하여 pH를 측정하여 코팅용액과 같게 pH를 맞추어 총 금속 양의 전구용액을 제조하였다.

위의 2.1과 2.2 두 가지 방법으로 제조된 파우더 및 도핑용액의 첨가하는 것을 보기 쉽게 Fig. 2에 나타내었고, 이후에, 각 실험방법에 대한 결과의 혼동을 막기 위하여 이를 A, B로 명명하였다.

3. 코팅

Citrate process로 만들어진 BaCeO₃ 나노분말을 0~15 at%첨가하여 BaCeO₃의 코팅용액에 첨가하였다. 또한 YBCO 전구체 용액에 Ba,Ce-acetate를 이용하여 도핑 용액을 제조하고 이를 10~40 at% 첨가하고 이를 (100)LaAlO₃ (LAO) single crystal(width : 4 mm, length : 12 mm)기판을 이용하여 dip-coating (substrate pulling speed : 25 mm/min)을 하였다.

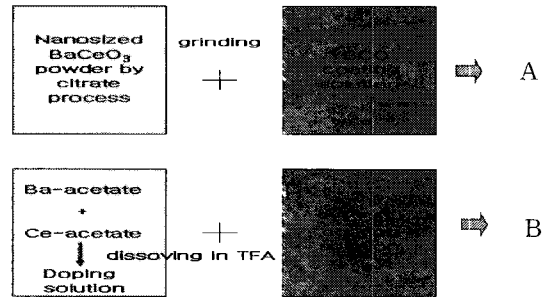


Fig. 2. BaCeO₃ addition method in YBCO coating solution.

4. 열처리와 분석

Fig. 3(a)의 1차 하소 열처리와 YBCO생성을 위한 Fig. 3(b)의 2차 변환 열처리를 하였다. 2차열처리는 1000 ppm 산소를 포함하는 아르곤가스를 45°C로 가열된 물을 통과시켜 수분을 포함한 분위기에서 행하였고 이때 가스유량은 1000 cc/min 온도는 Yi[6]의 실험에서와 같이 790°C에서 하였다. 또한 2차 열 처리 후 산소 분위기에서 500°C에서 5시간 동안 열처리하였다.

3. 결과 및 토론

Fig 4.는 Fig.2의 A공정 에서 BaCeO₃ 분말의 합성방법에 따른 XRD회절 패턴을 나타내어준다. 우선 피크의 위치를 확인함으로써 2가지의 합성방법에 모두 비교적 순수한 BaCeO₃이 합성되었음을 알 수 있었고, 회절패턴을 통하여 고상반응법보다 citrate process로 제조된 BaCeO₃의 intensity가 높아 결정성이 더 좋을 수 있고, 또한 반가폭이 더 넓어 입자크기가 작음을 알 수 있었으며, 이를 분쇄했을 경우 일부가 비정질 형태로 변하여 강도가 다소 낮아지는 경향을 보였다.

Fig. 5는 Fig. 2의 A공정에 solution을 코팅한 후, 2차 열처리 뒤에 얻어진 XRD회절 패턴이다. 이를 통하여 BaCeO₃를 첨가하여도 YBCO 상생성에 영향을 주지

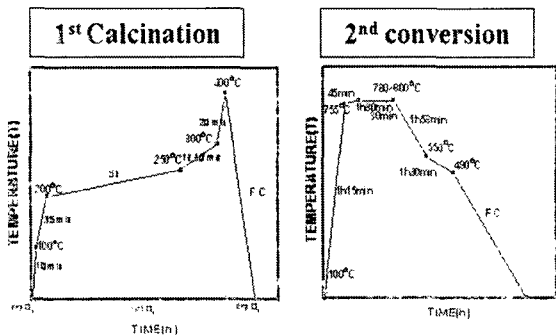


Fig. 3. Heat treatment schedules. (a)calcining , and (b)conversion.

않음을 알 수 있었으며, 제 2상의 피크는 관찰되지 않았다. 이는 planetary mill에 의한 분쇄하는 과정에서 BaCeO₃가 비정질형태로 바뀌어서 intensity가 낮아져서 관찰되지 않는 것이라고 생각되지만, 좀 더 명확한 규명이 요구된다. 하지만 결정성이 뛰어나고 texture가 잘 발달한 YBCO상이 얻어졌으므로 BaCeO₃분말을 직접 첨가하는 방법으로 우수한 박막을 만들 수 있다는 가능성을 확인하였다.

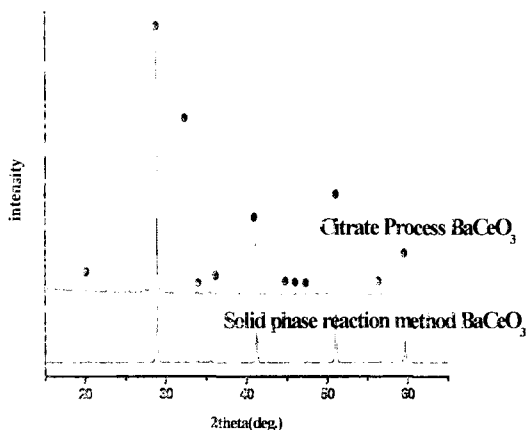


Fig. 4. XRD patterns of BaCeO₃ powder prepared by solid state reaction method and citrate process.

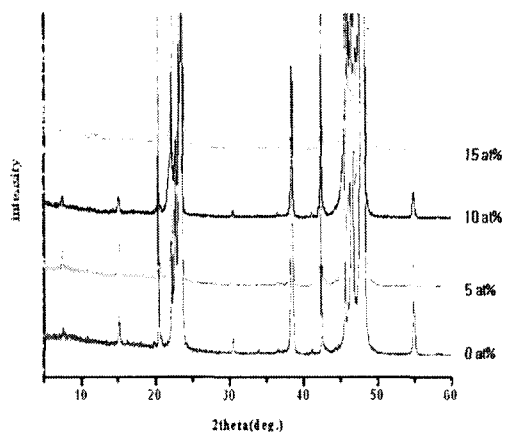


Fig. 5. XRD patterns of YBCO films prepared with 0~15 at% addition of Nano-sized BaCeO₃ powder ; conversion temp : 800°C.

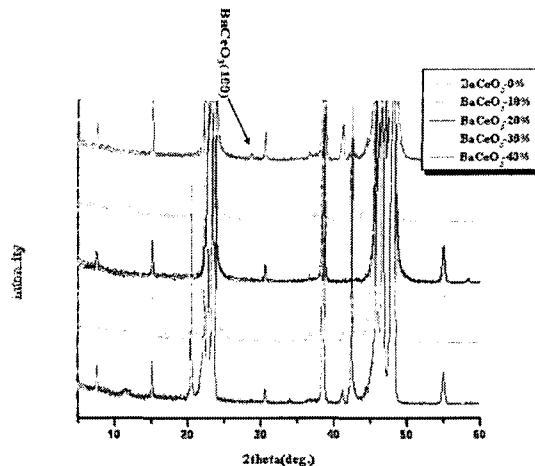


Fig. 6. XRD patterns of YBCO doped with various amount of BaCeO₃ precursor solution. Conversion heat treatment was 790°C.

Fig. 6은 Fig 2의 B공정 즉, Ba-acetate, Ce-acetate 로 도핑용 전구체용액을 제조하여 YBCO코팅용액에 첨가하여 1차, 2차 열처리 후, 제조한 박막의 XRD 회절패턴이다. 우선 이러한 공정에서도 분말 첨가와 마찬가지로 도핑양이 증가하더라도 YBCO의 상 형성 및 배향성은 크게 영향을 받지 않는 것을 관찰 할 수 있었다. 10~20 at%부근에서는 눈에 띄는 제 2상 피크는 관찰 되지 않았으며 2차상 피크가 있어도 intensity가 다소 낮았으며, 30~40 at%첨가한 것에서는 28도와 부근에서 제2상인 BaCeO₃(110) peak을 관찰 할 수 있었다. 하지만 42도 부근이 BaCeO₃(200)이 확인되는 곳인데, 기판에서 뜨는 피크와 중첩되기 때문에 확인할 수 없었다. 이 결과로서 BaCeO₃ 도핑용액의 첨가량이 증가함에 따라 최종 YBCO박막에 BaCeO₃(110)의 상이 생성함을 명확하게 알 수 있다.

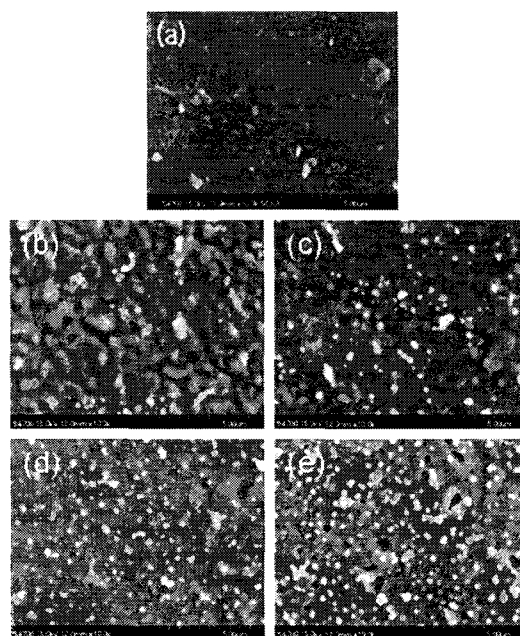


Fig. 7. SEM image of YBCO films fired at 790°C. The doping amount of BaCeO₃ precursor was (a) 10 a.%(b) 20 at%, (c) 30 at% and (d) 40 at%.

Fig. 7. 은 Fig. 6의 시편들을 SEM으로 미세조직을 관찰한 사진들이다. 이 사진들에서 도핑양이 증가함에 따라 사각형 모양의 2차상의 분포가 많아지는 것을 볼 수 있다. 이는 BaCeO₃의 전구체용액을 도핑 함으로서 열처리 시 박막내부에 제 2상의 형성이 증가하는 것을 나타낸다. 또한 40 at%첨가 하였을 때는 제 2상의 분포가 많아지지만, 박막 내에 기공이 발생하였으며 전체적으로 박막이 균일하지 못함을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 8. 은 도핑양이 증가함에 따라 보여 지는 사각형 모양의 2차 입자를 line scan으로 EDS 분석한 결과이다. 정량 분석결과 Ba은 주변의 분포되어있는 YBCO의 영향에 의하여 가운데서 올라오는 피크의 강도가 Ce에 비해 약하게 보이나 가운데 쪽에서 피크의 강도가 높아지는 현상을 관찰 할 수 있어서 사각형 모양의 2차상은 BaCeO₃라고 판단되어 진다.

Fig. 9은 790°C에서 conversion공정 뒤 도핑용액의 첨가 양에 따른 YBCO박막의 임계전류와 임계전류 밀도를 측정 한 결과이다. 임계전류를 측정한 결과는 10 at%에서는 임계전류가 낮아졌으나, 도핑양이 증가 할수록 임계전류가 높아지다가 도핑양이 30 at%가 넘어 설 때 임계전류가 다시 감소하였다. 이를 임계전류 밀

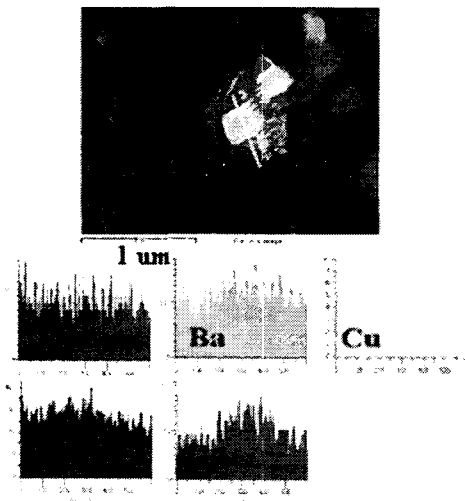


Fig. 8. EDS results of 2nd phase particle.

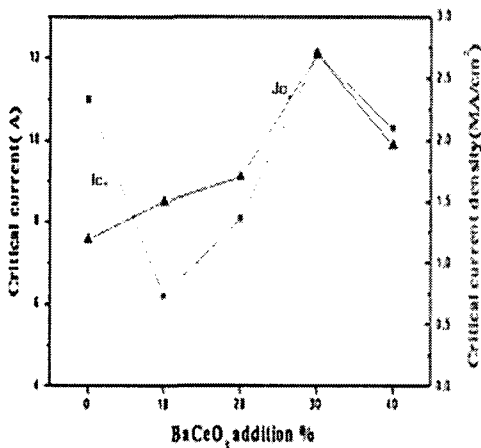


Fig. 9. Effect of BaCeO₃ additions on critical current of YBCO films (sample size : 4mm*12mm).

도로 환산하면 그 값은 점진적으로 30 at%까지 증가하는 경향 보였으며 도핑양이 0 at% (1.24 MA/cm²)일 때에 비해 30 at% (2.71 MA/cm²)일 때 가장 큰 임계전류밀도 값을 가졌다.

이는 BaCeO₃상에 의한 flux pinning 작용에 의해 나타나는 현상으로 생각되며, 또한 40 at%에서는 임계전류밀도가 다시 낮아지는 현상이 관찰되었는데, 이러한 현상은 40 at%에서 박막의 기공의 증가와 분석하지 못한 또 다른 변수들에 의한 임계전류밀도의 저하 현상으로 판단되어진다.

차후, 자장특성분석과 TEM 분석 등을 통하여 명확한 규명이 필요되어지며, 또한 2차상들을 좀 더 미세하게 형성하고 균일하게 분포시키기 위하여 적절한 분산제 투입과 그에 따른 여러 변수에 대한 적절한 조건을 찾는다면, 좀 더 미세상의 분포를 유도할 수 있을 것이며 막의 균일성도 크게 향상 되어 강한 flux pinning 효과를 가지는 박막을 제조할 수 있을 것 이라고 생각되어진다.

4. 결 론

1. BaCeO₃ 분말을 고상반응법과 citrate process 를 통하여 일차분말을 제조한 후 planetary ball mill 로 이차 분쇄하여 제조하였다. 고상반응법에 비하여 citrate process 로 만들어진 분말의 결정성이 더 우수하며 크기도 30 nm 정도로 미세한 nano 크기의 분말을 얻을 수 있었다.
2. 고상반응법과 citrate process로 BaCeO₃분말을 제조할 수 있었으며, citrate process에서 더 미세하고 결정성이 우수한 분말이 제조되었다.
3. BaCeO₃분말을 직접 첨가하여 YBCO박막을 제조한 결과 제 2상과 반응하지 않고, YBCO texture가 잘 발달하였다.
4. Ba-actate와 Ce-acetate로 전구용액을 제조하여 BaCeO₃를 첨가해 제조한 YBCO박막에서 30 at% 첨가시 가장 임계전류밀도가 높고 (2.71 MA/cm²), 치밀한 미세구조의 박막이 얻어졌으며 40 at%이상이 첨가는 기공이 증가하여 임계전류밀도를 낮추는 결과를 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업 자원부 전력 연구 개발 사업과 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] Ijima Y, Kimura M, Saitoch T and Takeda K, "Development of Y-123-coated conductors by IBAD process," Physica C 335, 15 (2000).
- [2] Ijima Y, Kakimoto K, Kimura M, Takeda K and Saitoh T, Kakimoto K, Kimura M, T, "Reel. to

reel continuous formation of Y-123 coated conductors by IBAD and PLD method," IEEE Trans. Appl. Supercond. 11, 2816 (2001).

- [3] Yamane H, Hirai T, Watanabe K, Kobayashi N, Muto Y, Hasei M and Kurosawa H, "Preparation of a high-Jc Y-Ba-Cu-O film at 700 °C by thermal chemical vapor deposition," Appl. Phys. 69, 7984 (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. Lett., 52, 2077-2079 (1988).
- [5] P. C. McIntyre, M. J. Cima, and M. F. Ng, "Metal organic deposition of high-Jc Ba YCu O thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO," J. Appl. Phys., vol. 68, 4183 - 4187 (1990).
- [6] Kem Young Yi, et al, . "Effect of Cerium Doping on Superconducting Properties of YBCO film prepared by TFA-MOD method" Progress in Superconductivity vol.8 No.1, 87-92 (2006).
- [7] Seung-yi Lee, et al., "Effect of precursor composition on Jc enhancement of YBCO film prepared by TFA-MOD method," Appl Physica C, Superconductivity, vol 445-448, pp. 578 -581 (2006).
- [8] J.Gutierrez, et al., "Strong isotropic flux pinning in solution-derived YBa₂Cu₃O_{7-δ} nanocomposite superconductor films," Nature materials vol 6, pp. 367-373(2007).
- [9] K. Ouzaoui et al., "Electrical conductivity of BaCeO₃ synthesized by new sol-gel method," M. J. CONDENSED MATER Volume7, number1, (2006).
- [10] Dong Wook Lee et al, "Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process," Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 39, No. 6, pp. 604-609, (2002).

저 자 소 개



이종범(李種範)
1983년 12월 29일생, 2005 호서대학교 신소재공학과, 2007 한국산업기술대학교 에너지대학원 석사과정.



김병주(金炳柱)
1980년4월 23일 생, 2006 한국산업기술대학교, 에너지대학원(석사),현 박사과정.



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, 한국원자연구소, 2001-2003, 미국 IGC SuperPower, 2003- 한국산업기술대학교 신소재공학과 교수



홍계원(洪啓源)
1956년 4월 3일생, 1978년 서울대학교 공과대학 요업공학과 졸업, 1980년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1983년 동 대학원 재료공학과 졸업 (공학 박사), 1983 - 2001, 한국원자력연구소 근무, 2001- 한국산업기술대학교, 에너지 대학원 교수.