

초전도 자속고정 특성 향상을 위한 ZrO₂ 나노점의 형성 연구Formation of ZrO₂ nanodots for the enhanced flux pinning properties in high T_c superconducting films정국채^{1*}, 유재무¹, 김영국¹, 이혜문¹, X. L. Wang², S. X. Dou²Kookchae Chung^{1*}, Jaimoo Yoo¹, Youngkuk Kim¹, Hyemoon Lee¹, X. L. Wang², S. X. Dou²

Abstract: To achieve high transport current without degradation under magnetic field, it is essential to artificially generate the pinning sites at which moving magnetic flux can be pinned. In this work, ZrO₂ nanodots were formed on the substrate surface using electro-spray deposition method. On top of the nanodots, the extended and effective pinning centers can be created. The positively charged Zr precursor solution was sprayed out from the needle using the corona discharge phenomena. Then, the sprayed precursor was deposited onto the negatively charged substrate surface followed by the heat treatment under the controlled atmosphere. Using the electrostatic force among the charged particles of precursor, evenly distributed and nano-sized dots were formed on the substrate surface. The size and density of the nanodots were studied by Atomic Force Microscopy. Also discussed are the effect of the deposition time and solution concentration on the size and density of the nanodot and processing variables in electro-spray method for the effective flux pinning centers in the superconducting films.

Key Words: Electro-spray, nanodots, flux pinning.

1. 서 론

초전도 모터, 발전기, 군사용 등으로 초전도 선재를 사용하기 위해서는 가해준 자기장하에서 높은 임계전류를 필요로 한다 [1]. 초전도 물질 내부에 자연적으로 형성되는 전위, 산소 공공, 적층 결함 등은 낮은 밀도로 인하여 자속 고정점으로 사용하기 어렵다 [1, 2]. 따라서 고자기장하에서 초전도 임계전류 향상을 위해 인공적인 자속고정점을 도입하려는 연구들이 전 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다 [1-4]. 그 중에서 무거운 입자에 의한 방사와 자기 배열화된 나노점으로 형성된 기둥형태의 결함은 같은 방향으로 가해준 자기장에 대하여 강한 초전도 자속고정 특성을 보여주었으며, 자기장하 높은 임계전류 측정값은 응용에 있어 유망할 것으로 보인다 [1, 3]. 하지만 위의 방법은 상당히 고가이며, 초전도 장선재 제조에 적용하기에는 한계를 가

지고 있다.

고온 초전도에서 강한 초전도 자속고정 특성을 보이고 있는 기둥형 결함을 유도하기 위한 전략으로 초전도 선재의 전체 구조에서 완충층으로 사용되고 있는 층의 표면에 나노크기의 입자, 즉 나노점을 균일하게 분산시켜 형성한 후 나노점을 seed로 하여 그 위에 기둥형 결함을 유도할 수 있을 것이다. 나노점 위에 증착되는 초전도 물질은 격자 불일치에 의한 misfit strain과 chemical poisoning에 의해 초전도 상이 형성되지 않기 때문이다 [4].

최근 화학적 방법에 의한 증착 공정에 많은 관심이 집중되고 있다. 특히 초전도 선재 제조 공정에서도 완충층의 제조에 가격 경쟁력이 있는 화학적 방법에 의한 연구들이 활발하게 이루어지고 있다 [5, 6]. 위에서 제안한 방법 또한 나노점 형성방법으로 화학적인 방법인 전기방사법을 이용하고 초전도층도 화학적인 방법인 Metal Organic Deposition(MOD)을 사용한다면 초전도 선재의 가격 경쟁력 확보 뿐 아니라, 자기장하 고특성의 선재 제조도 가능할 것이다. 특히 전기방사법은 정전기력에 의하여 분사되는 입자의 뭉침을 방지할 수 있고, 코팅되는 기판은 음으로 대전되어 있어 양전하로 대전된 물질이 효과적으로 붙을 수 있어 나노점 형성에 유리한 방법이다[7].

본 연구에서는 전기방사법을 사용하여 기판 표면에 나노점을 형성하였다. Atomic Force Microscopy (AFM)를 통해 형성된 나노점의 크기 및 분포에 대하여 조사하였으며, 효과적인 자속고정 특성을 위한 나노점의 밀도 증진에 대한 연구와 초전도내 기둥형 결함과의 관계에 대하여 알아보았다.

2. 실험방법

전기방사법을 이용하여 ZrO₂ 나노점을 기판표면에 형성하였다. 나노점 형성을 위해 유리기판과 단결정 YSZ위에 CeO₂가 증착된 것을 사용하였다. 기판의 크기는 10 x 10 mm²이고 한쪽 면만 연마가 되어 있으며, 표면의 평균 Roughness는 0.25nm이하였다. Fig. 1

에 전기방사법에 사용된 코팅장비의 사진을 나타내었다. Zr 전구체 용액은 syringe pump에 의해서 주사기 노즐로 밀려 나오게 된다. 주사기에 앞에 있는 노즐은 고전압의 양극이 걸려 있어 Zr 전구체 용액은 양으로 대전되어서 노즐로부터 분무가 되며, 분무된 액적은 음으로 대전된 기판방향으로 끌려가서 기판 표면에 코팅이 된다. Zr 전구체 용액이 코팅된 기판은 열처리 노에 넣어 후열처리를 하여 나노점을 형성하였다. ZrO₂를 형성하기 위하여 산소 가스를 흘려주면서 약 1-2시간 동안 열처리하였다.

¹정 회 원 : 한국기계연구원 부설 재료연구소

²비 회 원 : ISEM, Univ. of Wollongong

*교신저자 : kcchung@kmail.kimm.re.kr

원고접수 : 2008년 02월 04일

심사완료 : 2008년 03월 21일

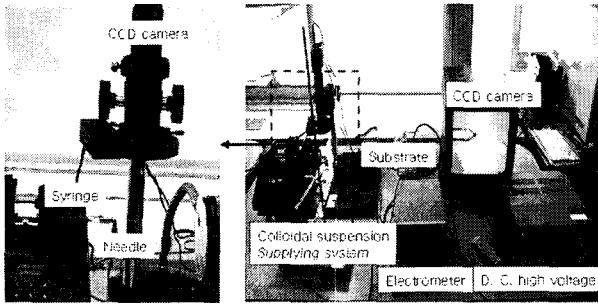


Fig. 1 Experimental set-up for electro-spray coating.

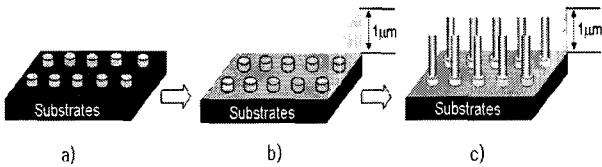


Fig. 2. Schematic illustration of this research. (a) formation of ZrO_2 nanodots using electro-spray deposition, (b) REBCO deposition (Metal Organic Deposition), and (c) columnar defects can be induced on top of nanodots in HTS materials.

나노점의 크기 및 밀도를 조절하기 위하여 Zr 전구체의 농도를 변화시켜서 실험하였으며, 코팅시간에 따른 변화도 관찰하였다. Zr 전구체 용액을 균일하게 분무하기 위해서는 주사기 노즐 끝에서 conejet이 형성되어야 한다. 주사기 노즐 끝에서 분무되는 형상을 조절하기 위하여 CCD 카메라를 설치하여 모니터를 관찰하면서 가해주는 전압 및 전구체 용액의 주입속도를 조절하여 conejet를 형성시켰다 [7]. 기판 표면에 형성된 나노점의 크기 및 밀도를 분석하기 위하여 AFM을 사용하여 표면을 관찰하였으며, 단면 분석을 수행하였다.

ZrO_2 나노점이 형성된 template를 사용하여 초전도층을 제조하였으며, 초전도층은 Metal Organic Deposition법을 사용하였다. 초전도 전구체 용액은 Fluorine이 없는 Y과 Cu 전구체와 Ba-TFA를 혼합하여 사용하였다. 습윤한 산소분위기에서 하소하여 초전도 전구체 박막을 형성하였으며, 이후 낮은 산소분위기의 습윤한 분위기에서 고온 열처리를 하여 초전도층을 형성하였다. X-ray diffraction법으로 초전도층의 상형성 및 조직을 관찰하였으며, 초전도 임계전류밀도는 액체질소 온도 77K, self-field에서 4단자 법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 토론

자기장하 임계전류 특성 향상을 위하여 초전도 물질 내부에 자속고정점을 유도하기 위한 전략으로 기판 표면위에 나노점을 형성하였다. 나노점이 형성된 template위에 초전도층을 증착하여 초전도층 내부에 나노점을 seed로 하여 그 위에 기동형 결함을 초전도층의 표면 끝까지 유도하는 것이다. Fig.2에 초전도층 내부에 기동형 결함을 유도하기 위한 전략을 도식적으로 나타내었다. Fig. 2a에 보이듯이 전기방사법을 사용하여 기판 표면에 나노점을 형성한다. 그리고 나노점이 형성된 기판, 즉 template위에 REBCO 초전도층을

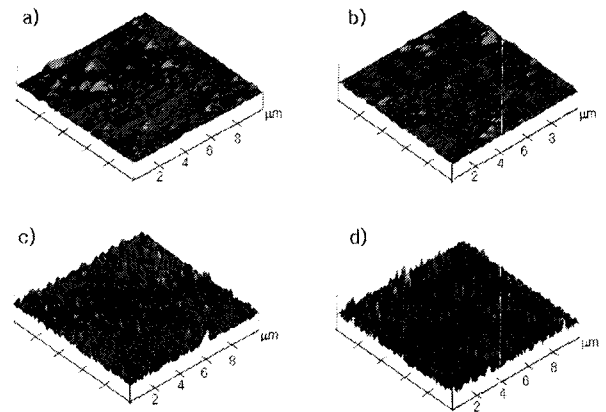


Fig. 3. AFM observation of ZrO_2 nanodots at different coating time; (a) 10sec. (b) 30sec. (c) 60sec. and (d) 180sec.

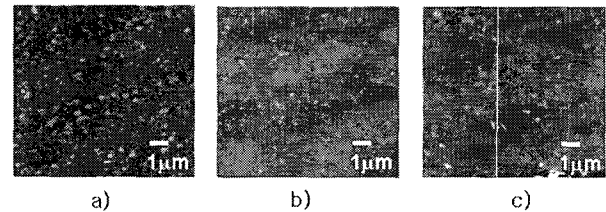


Fig. 4. AFM observation of ZrO_2 nanodots processed at different concentration of Zr precursor solution; (a) original one, (b) 5 times diluted, and (c) 10 times diluted.

Metal Organic Deposition방법을 사용하여 초전도 전구체 용액을 코팅한다(Fig. 2b). 이후 하소 및 고온 열처리에 의하여 초전도층 내부에 나노점을 seed로 하여 Fig.2c처럼 기동형 결함을 seed위로 유도하게 된다. 물리적인 증착방법인 pulsed laser deposition과 sputtering에 의해 형성된 나노점은 균일한 분포를 보여주었으나 나노점의 높이가 낮은 편이다 [4]. 현재 나노점의 크기, 특히 높이와 유도되는 기동형 결함과의 관계에 대한 체계적인 실험은 진행되지 않았다. 그러나 나노점의 높이가 높을수록 초전도층 내부에 기동형 결함을 유도하기 유리할 것으로 생각된다.

Fig. 3에 시간에 따른 ZrO_2 나노점의 형성 결과를 나타내었다. 전기방사법으로 나노점 형성을 위한 예비 실험으로 유리 기판을 사용하여 조사하였다. 분무 시간을 10초, 30초, 60초, 180초까지 변화시켰을 때 나노점의 밀도는 각각 $2.3/\mu m^2$, $5.3/\mu m^2$, $7.3/\mu m^2$, $16/\mu m^2$ 로 변화하였다. 즉 코팅시간이 증가함으로써 나노점의 밀도도 같이 증가했음을 알 수 있다. 코팅 시간을 180초 이상으로 늘렸을 경우, 나노점의 밀도에는 큰 변화가 없었으나 나노점들이 서로 응집하여 크기가 비대해졌으며 나노점 직경이 μm 이상까지 관찰할 수 있었다.

Zr 전구체 용액의 농도에 따른 나노점의 형성 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 원 용액의 농도를 5배, 10배까지 희석하여 사용하였으며, 코팅시간은 180초로 고정하였다. Table. 1에는 농도에 따른 나노점의 직경, 높이, 밀도, 그리고 나노점 상호간의 거리를 나타내었다. 농도가 묽어짐에 따라 나노점의 직경과 높이는 줄어드는 경향을 보여 주었다. 직경은 5배, 10배에서 약

Table 1. AFM cross section analysis of ZrO₂ nanodots as shown in Fig. 3.

	Diameter (nm)	Height (nm)	Spacing between nanodots (nm)	Density (/μm ²)
1 x	~440	~120	~ 300	~16
5 x	~200	~61	~600	~4
10 x	~200	~28	~1000	~1

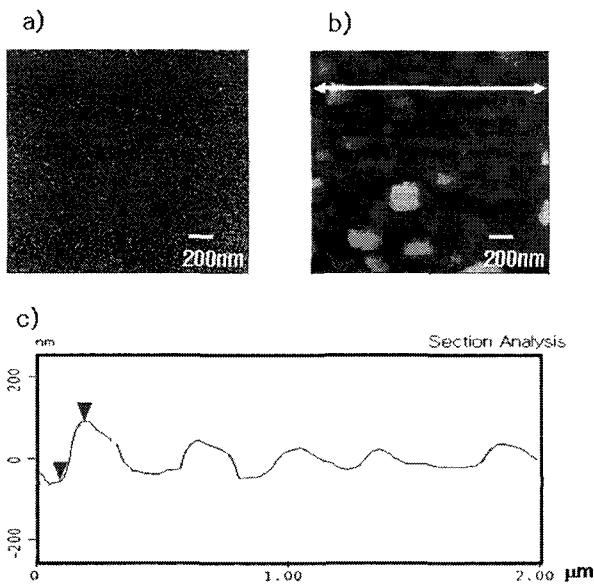


Fig. 5. AFM surface image (a) of CeO₂/YSZ and (b) after the formation of ZrO₂ nanodots on CeO₂/YSZ. The cross-section analysis of surface marked arrow in (b).

200nm로 원 용액에 비하여 1/2정도로 줄어들었고, 높이는 ~120nm, ~61nm, ~28nm로 변화하였으며, 원 용액에 비하여 나노점의 높이는 각각 농도 5배 희석에서 1/2, 그리고 10배 희석에서 1/4로 줄어들었다. 한편 나노점 상호간의 평균거리는 원 용액의 ~300nm에 비하여 5배 희석한 경우는 ~600nm 그리고 10배 희석한 경우에는 ~1000nm로 늘어났으며 이에 따라 나노점의 밀도는 각각 ~16/μm², ~4/μm², ~1/μm²로 계산되었다.

Gurevich의 이론적 고찰에 의하면, 초전도 물질에서 얻을 수 있는 최대 임계 전류 밀도는 약 28MA/cm²로, 이는 3차원에서 자속고정점의 분포와 실제 초전도 전류가 흐를 수 있는 유효 면적을 고려한 것이다 [8]. 이때 이론적 계산에 사용한 자속고정점의 크기는 1~3nm로 77K에서 초전도 물질의 간섭길이와 같은 값이며, 자속고정점 상호간의 거리는 약 10nm로 계산되었다. 나노점을 seed로 하여 유도되는 기동형 결함이 위와 같은 조건을 만족시키려면 나노점의 직경은 더 줄어들어야 하며 밀도를 높이는 연구가 필요하다. 실제 위의 이론적 고찰은 자속고정점이 3차원에서 균일하게 분포되어 있는 것을 가정한 것이므로 실제 기동형 결함이 유도된다면 가해준 자기장과 같은 방향에서의 자

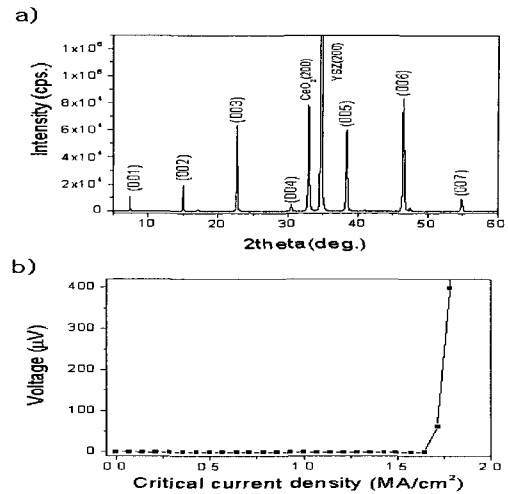


Fig. 6. Superconducting properties of MOD-YBCO films using ZrO₂ nanodots deposited using electro-spray method on CeO₂/YSZ; (a) XRD θ -2 θ scan data and (b) critical current density.

속특성은 더욱 향상될 것이라 생각된다.

고온 초전도 coated conductor에 나노점 형성에 의한 기동형 결함 유도를 적용하기 위한 실험으로서 YSZ 단결정을 이용하였다. 먼저 YSZ 단결정 기판위에 완충층 CeO₂를 증착하여 coated conductor 구조와 비슷한 조건에서 나노점 형성을 조사하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 rf-sputtering으로 증착한 CeO₂층은 표면 Roughness가 ~0.7nm로 나타났으며, 전기방사법으로 ZrO₂ 나노점이 형성된 후에는 ~24nm로 증가하였다. AFM 단면 분석을 해 본 결과 나노점의 직경은 ~200nm, 높이는 ~140nm, 밀도는 ~6/μm²로 측정되었으며, 계산결과 나노점 사이의 거리는 ~350nm로 나타났다. 유리기판과 비교해 보면 직경은 반 정도로 줄고, 밀도도 반 이상 줄어들었음을 확인할 수 있다. 유리 표면 및 CeO₂층의 표면 상태와 그 위에 형성되는 나노점은 밀접한 관계가 있을 것으로 보이며, 계면에서의 상호 반응 부분도 고려해야 할 것이다. 이 부분에 관해서는 좀 더 연구가 진행되어야 할 것이다[5, 6].

ZrO₂ 나노점이 형성된 YSZ 단결정 기판을 사용하여 MOD법으로 초전도층을 증착하였다. Fig. 6에 나타난 XRD θ -2 θ scan 데이터를 분석을 해 보면 YBCO 초전도층은 기판의 수직방향인 c-축으로 성장하였으며, ZrO₂ 나노점에 의한 다른 변화는 관찰되지 않았다. 그리고 액체 질소 온도 77K, self-field에서 임계전류밀도는 1.7MA/cm²로 측정되었다. XRD나 임계전류밀도에 의한 측정 결과는 나노점의 형성에 의해 초전도 물질의 특성에 큰 영향을 주지는 않은 것으로 보인다. 나노점 위 기동형 결함의 유도 및 자기장하 임계전류 특성의 향상 여부에 대하여는 단면 TEM 분석 및 자기장하 임계 전류 측정 실험이 요구되며 현재 진행 중이다. 또한 나노점의 크기 및 분포에 따른 기동형 결함의 유도 관계 및 자기장하 임계 전류 특성도 체계적인 분석이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

전기방사법을 사용하여 기판 표면위에 ZrO₂ 나노점

을 형성하였다. 나노점을 seed로 하여 초전도층 내부에 기둥형 결함을 유도하면 자기장하 임계 전류 특성을 향상시킬 수 있다. 물리적인 증착법에 비교하여 나노점의 높이가 100nm 이상으로 높이는 것이 가능하였으며, 향후 기둥형 결함 등을 유도하기에 유리할 것으로 생각된다. 유리 기판을 사용한 예비실험에서는, 증착시간을 변화시켜 180초에서 나노점의 밀도값 $16/\mu\text{m}^2$ 을 얻었다. 한편, Zr 전구체 용액의 농도변화 실험에서는 농도가 묽어질수록 나노점의 직경, 높이, 그리고 밀도가 감소하였으며, 직경은 감소정도가 적은 것으로 나타났다.

단결정 YSZ 위에 CeO_2 를 증착한 후 전기방사법으로 나노점 ZrO_2 를 형성하였다. 직경은 $\sim 200\text{nm}$, 높이는 $\sim 140\text{nm}$ 로 관찰되었으며, 나노점 밀도는 $\sim 6/\mu\text{m}^2$ 을 얻었다. MOD법으로 초전도층을 증착하였으며 77K, self-field에서 $1.7\text{MA}/\text{cm}^2$ 을 얻었다. ZrO_2 나노점에 의한 기둥형 결함 유도 여부 및 자기장하 임계 전류 특성 향상에 관하여 TEM 분석 등이 진행중이며, 나노점의 형태 및 분포에 따른 자속고정점의 유도 관계에 대하여 향후 체계적인 연구가 필요할 것이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 2006년도 국제과학기술협력재단 Global Partnership Program의 지원(No. M60602000012)과 한국기계연구원 부설 재료연구소 Top Brand Project의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee, "High-Performance High- T_c Superconducting Wires", Science, 311, pp. 1911, 2006.

[2] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Melsenkothen, M. Sumption, "Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor", Nature, 430, pp. 867, 2004.

[3] S. Kang, A. Goyal, J. Li, P. Martin, A. Ijaduola, J. R. Thompson, M. Paranthaman, "Flux-pinning characteristics as a function of density of columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods in epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films for coated conductor applications", Physica C, 457, pp. 41, 2007.

[4] A. Crisan, S. Fujiwara, J. C. Nie, A. Sundaresan, H. Ihara, "Sputtered nanodots: A costless method for inducing effective pinning centers in superconducting thin films", Appl. Phys. Lett., 79, pp. 4547, 2001.

[5] S. Engel, T. Thersleff, R. Huhne, L. Schultz, B. Holzapfel, "Enhanced flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ layers by the formation of nanosized BaHfO_3 precipitates using the chemical deposition method", Appl. Phys. Lett., 90, pp. 102505, 2007.

[6] A. Pomar, A. Llordes, M. Gibert, S. Ricart, T. Puig, X. Obradors, "Tuning the superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tapes grown by chem-

ical methods", Physica C, 460-462, pp. 1401, 2007.

[7] K. Nakaso, B. Han, K.H. Ahn, M. Choi, K. Okyama, "Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by an electrospray assisted chemical vapor deposition method", J. Aerosol Sci., 34, pp. 869, 2003.

[8] A. Gurevich, Presented at www.energetics.com/meetings/supercon04/pdfs/presentations/f_uw_coated_conductor_peer_rev_04final.pdf.

저 자 소 개



정국채(鄭國采)

1969년 10월 17일생, 1996년 경희대 물리학과 졸업, 1998년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사), 2004년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 2004년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 에너지재료연구그룹 선임연구원.



유재무(劉載武)

1963년 12월 30일생, 1987년 연세대 금속공학과 졸업, 1990년 미국 미시간주립대학원 재료공학과 졸업(공학석사), 1994년 동 대학원 재료공학과 졸업(공학박사), 1994-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 에너지재료연구그룹 책임연구원.



김영국(金榮國)

1973년 2월 20일생, 1995년 고려대 공대 재료공학과 졸업, 1997년 포항공대 대학원 신소재공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 신소재공학과 졸업(공학박사), 2002년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 에너지재료연구그룹 선임연구원.



이혜문(李惠文)

1971년 11월 10일생, 1994년 경희대 환경공학과 졸업, 1996년 경희대 대학원 환경공학과 졸업(공학석사), 2006년 히로시마 대학 대학원 화학공학과 졸업(공학박사), 2006년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 나노기능분말연구그룹 선임연구원.



Xiaolin Wang

1999 - present : Coordinator, Research Fellow, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, NSW 2522, Australia.



Shi Xue Dou

Ph. D. High-Temperature Chemistry, Dalhousi University, Canada(1984), Director of Institute for Superconducting & Electronic Materials(1996 -), ARC Australian Professorial Fellow(2002-).