

STO기판에 금 나노입자가 분산된 YBCO 박막의 특성

Characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films on SrTiO_3 substrate with surface modification by Au nanoparticles

오세권¹, 장건익^{2,*}, H.D. Tran³, 강병원⁴, 이초연⁵, 혼옥배⁶

Se Kweon Oh¹, Gun Eik Jang^{2,*}, Hai Duc Tran³, Byoung Won Kang⁴, Cho Yeon Lee⁵, Ok Bae Hyun⁶

Abstract: For many large-scale applications of high-temperature superconducting materials, large critical current density(J_c) in high applied magnetic fields are required. A number of methods have been reported to introduce artificial pinning centers(APCs) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) films for enhancement of their J_c . In this work, we investigated electric characteristic of YBCO films on SrTiO_3 (100) substrates whose surfaces were modified by the introduction of Au nanoparticles (AuNPs). Au nanoparticles were uniformly dispersed on STO substrates with one of typical solution techniques, self assembled monolayer. After heating the STO substrates with Au nanoparticles, the size of Au nanoparticles was around 29~32 nm in height and 41~49 nm in diameter. XRD diffraction patterns taken on the YBCO film with Au nanoparticles show the c-axis orientation. The measured T_c of YBCO /AuNPs films was around 89K and the J_c was 0.75 MA/cm² at 65 K and 1 T.

Key Words: YBCO, Self-assmebled monolayer, flux pinning, Au nanoparticle.

1. 서 론

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 와 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO , $\text{RE} = \text{Er}$, Nd , Sm , Gd)로 제조한 coated conductor는 자기장에서 우수한 임계전류밀도의 특성을 지니고 있어 산업화에 유리할 것으로 판단되고 있으며 이를 초전도케이블, 한류기, 모터 등에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 고온초전도체는 고자장하에서 통전능력이 급격히 저하되는 문제점을 안고 있으며 [1,2], 고자장에서 높은 초전도 전류를 유지하기 위해서는

REBCO 박막의 자기속박효과(magnetic flux pinning effect)를 극대화하는 노력이 반드시 필요하다. 이를 위해 인위적으로 자속고정점(BCS)을 도입하여 초전도체에 높은 자기장하에서도 탁월한 자속고정 특성을 보여주는 연구 결과가 꾸준히 보고되고 있다. 최근 REBCO 박막에 자발적으로 나노점이나 나노막대로 형성되는 Y_2BaCuO_5 , Y_2O_3 , BaZrO_3 (BZO), BaSnO_3 (BSO)의 물질을 도입하여 상당한 전류밀도의 향상에 대한 발표가 있었다[3-6]. 이외에도 기판에 PLD, 스퍼터, 화학적인 방법으로 CeO_2 , Au , Ag , Y_2O_3 의 물질을 나노점으로 생성, 초전도 박막에 자속고정점(BCS)을 형성하는 연구들이 수행되어 왔다[7-9]. 기판의 표면에 형성된 일부 나노점들은 초전도 박막과 격자상수 차이로 인하여 나노점 위에 증착된 초전도 박막의 결정성장에 별다른 기여를 못하기도 하였으며 특히 나노점을 균일하게 분산하는 기술은 자속고정 연구의 핵심 분야 중 하나이다.

금속, 금속 산화물과의 계면 성질을 조절하여 나노입자를 간단한 방식으로 분리할 수 있는 방식으로 액상법인 자기조립 단분자막(Self-assmebled monolayer) 법이 이용되고 있다. 자기조립 단분자막과 기판 표면의 계면 성질을 조절하면 자속고정점 역할을 하는 나노입자의 분산을 용이하게 제어 할 수 있다.

본 논문에서는 자기조립 단분자막법을 이용하여 Au 나노입자(AuNPs)를 STO 기판에 균일하게 분산하고 이 후 표면에 YBCO 박막을 증착하여 YBCO 박막에서 Au 나노입자의 자속고정 여부를 조사하고자 하였다. 먼저 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)과 Atomic Force Microscopy (AFM)을 통하여 자기조립 단분자막법에 의해 제조된 Au 나노입자의 크기 및 밀도, 균일성 여부를 분석하였다. 상과 결정성 방향을 측정하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)를 이용하였으며 Magnetic property measurement system (MPMS)을 이용하여 임계온도와 전류밀도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. Au 나노입자의 합성

먼저 자기조립 단분자막법에 사용할 Au 나노입자의 합성하였다. 중류수 450 ml에 HAuCl_4 197 mg을 리플렉스 장치에서 heating mantle로 가열된 상태로 교반하고, 38.8 mM의 trisodium citrate dehydrate 50 ml를 첨가하였다. 용액을 10분간 강하게 교반 후 색의 변화를 일차적으로 확인하고 heating mantle를 제거한 상태로 다시 15분간 교반 후 상온에서 냉각하였다.

¹학생회원 : 충북대학교 신소재공학과 석사과정

²정회원 : 충북대학교 신소재공학과 교수

³비회원 : 충북대학교 물리학과 박사과정

⁴비회원 : 충북대학교 물리학과 교수

⁵비회원 : 한국표준과학연구원 연구원

⁶정회원 : 전력연구원

*교신저자 : gejang@chungbuk.ac.kr

원고접수 : 2010년 08월 20일

심사완료 : 2010년 09월 06일

제재확정 : 2010년 09월 06일

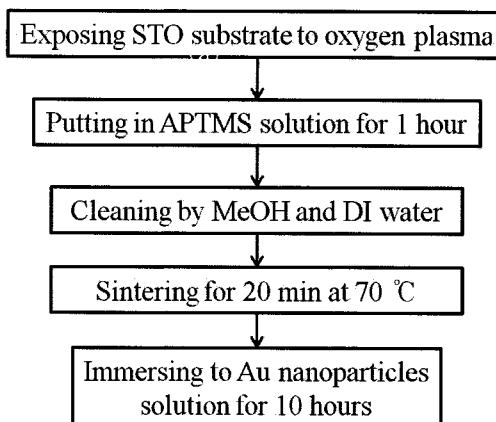


Fig. 1. Procedures for preparing AuNPs/STO substrate by self assembled monolayer.

2.2. Au 나노입자의 분산

Au 나노입자를 자기조립 단분자막법을 이용하여 STO 기판 표면에 분산하였으며 공정의 전반적인 과정을 그림 1에 간략하게 요약하였다. 먼저 STO 기판을 plasma cleaning system에서 20분간 산소 플라즈마 처리를 한 후 메탄을 9.5 ml, 탈이온수(1% 아세트산) 0.5 ml 그리고 0.1 μ l의 APTMS (Aminopropyltrimethoxysilane) 혼합액에 상온에서 1시간 동안 반응시켰다. 기판은 다시 메탄을 탈이온수로 세척하고 70 °C에서 20분 동안 열처리를 하였으며 이후 Au 콜로이드 용액에 각각 8, 10시간 동안 담가 놓았다. 최종적으로 Au 콜로이드 용액을 탈이온수로 세척하였다. 그림 2는 STO 기판 위 Au 나노입자 부착을 위한 자기조립 단분자막법의 공정 개략도이다. APTMS는 기판 표면에 양극의 성질을 나타내는 유기 조립체를 형성하고 trisodium citrate dehydrate로 합성된 Au 나노입자는 표면이 음극 성질을 나타내어 유기 조립체와 화학적 친화도로 결합을 하게 된다.

2.3. PLD를 이용한 YBCO 증착

PLD system을 이용하여 Au 나노입자가 분산된 STO 기판에 YBCO 박막을 증착하였다. YBCO 박막은 KrF excimer laser ($\lambda=248\text{nm}$)를 사용하였으며 250 mJ/pulse의 에너지를 사용하였다. 산소 분압은 200 mTorr이었으며 타겟과 기판사이의 거리는 5.7 cm로 고정하였고, 증착 온도는 800 °C를 유지하였다. YBCO 박막 증착 후 챔버의 진공을 파기하지 않고, 온도를 500 °C로 유지한 상태에서 산소를 500 Torr를 주입하여, 1시간 동안 in-situ로 후열처리하였다.

3. 실험결과 및 토론

그림 3은 Au 콜로이드 용액에 STO 기판을 각각 8, 10시간 반응시킨 후의 Au 나노입자가 표면에 분산된 시편의 SEM 사진이다. 자기조립 단분자막법으로 분산된 Au 나노입자는 기판에 입자간 응집 현상 없이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. Au 콜로이드 용액에서 8시간 동안 분산된 기판보다 10시간 동안 분산된 기판이 Au 나노입자의 밀도가 상당히 증가된 것을 확인하였다. 10시간 동안 반응한 Au 나노입자의 밀도를 분석한 결과 $120\text{-}140 \mu\text{m}^{-2}$ 로 분석되었고 전체

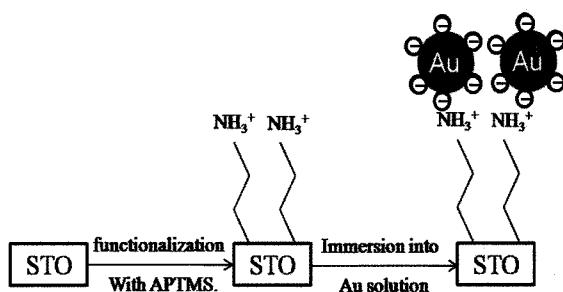


Fig. 2. Schematic representation for the chemical self-assembly deposition process of Au nanoparticles.

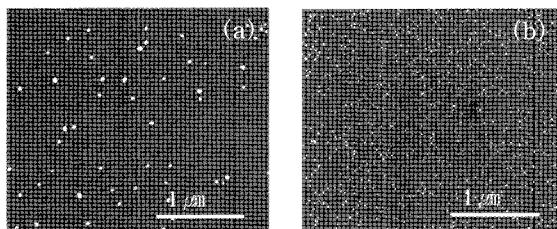


Fig. 3. SEM images of Au nanoparticles coated on STO surface with APTMS solution for (a) 8, (b) 10 hours.

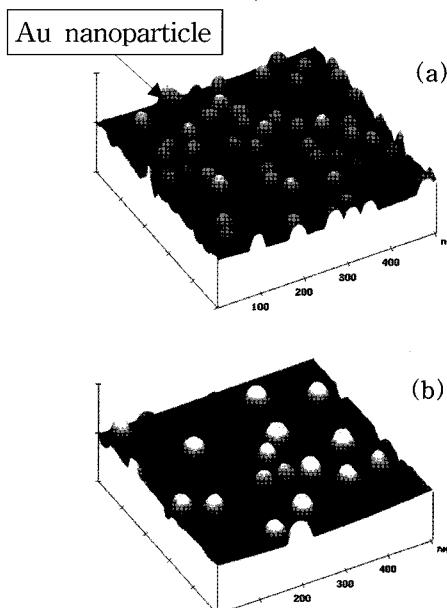


Fig. 4. The 3-Dimensional AFM images of (fig. 3(b))Au nanoparticles on the STO (a) before heating at 800 °C and (b) after heating at 800 °C.

적으로 원형의 형상을 나타내고 있다.

YBCO 증착 조건이 Au 나노입자 형상에 미치는 영향을 확인하기 위해 Au 콜로이드 용액에서 10시간 동안 반응시킨 기판을 진공 상태에서 800 °C로 열처리하였다. 그림 4는 자기조립 단분자막법으로 Au 나노입자가 분산된 기판의 열처리 전 후의 AFM 사진이다. 열처리 전 Au 나노입자의 높이는 29-32 nm, 지름은 41-49 nm로 측정되었고 열처리 후의 높이는 25-30 nm, 지름은 52-60 nm를 나타내었다. 미세구조 분석을 통하여 열처리에 의한 Au 나노입자의 변화는 그다지 크게 나타나지 않았으며 온도에 따른 조대한 입자성장도 관측되지 않았다.

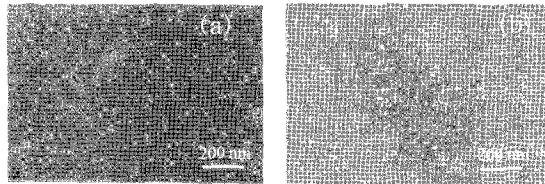


Fig. 5. SEM images of (a) pure YBCO and (b) YBCO deposited on AuNPs/STO substrate.

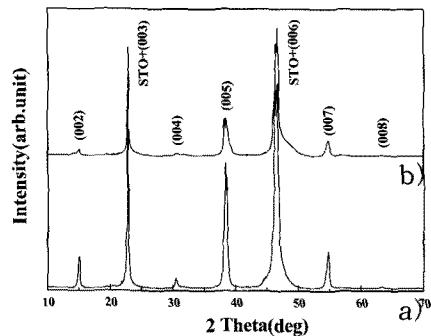


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for (a) pure YBCO and (b) YBCO deposited on Au NPs/STO substrate.

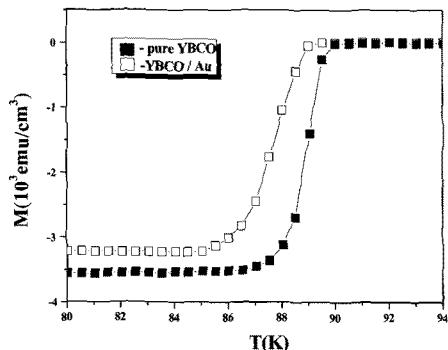


Fig. 7. Temperature dependence of resistance for the pure YBCO film and YBCO film deposited on AuNPs/STO substrate.

그림 5는 Au 나노입자 분산에 따른 박막의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림 5(a)에 나타낸 Au 나노입자가 적용되지 않고 제조된 박막의 경우는 적은 기공과 나노입자를 확인하였다. 반면에 그림 5(b)의 Au 나노입자가 적용된 시편의 SEM 사진의 경우 표면에 다수의 2차상의 나노입자의 존재를 확인하였다. 이는 자속고정점을 유도하기 위해 사용한 Au 나노입자가 YBCO 초전도막의 2차상 형성을 증가시키고 임계전류밀도를 감소시킨 원인이 되었다고 판단된다.

그림 6는 AuNPs/STO 기판 위에 PLD방식으로 제조된 YBCO 박막의 X선 회절 결과이다. 그림 6에서 보는 것과 같이 PLD에 의해 STO 기판 위에 직접적으로 증착된 YBCO 박막과 AuNPs/STO 기판 위에 증착된 YBCO 막은 동일하게 c-축으로 배향된 결정구조를 가지는 것을 알 수 있었다. 하지만 STO 기판위에 직접 증착된 YBCO 막의 피크 강도(a)는 AuNPs/STO 기판 위에 증착된 YBCO 막(b)의 피크 강도보다 상대

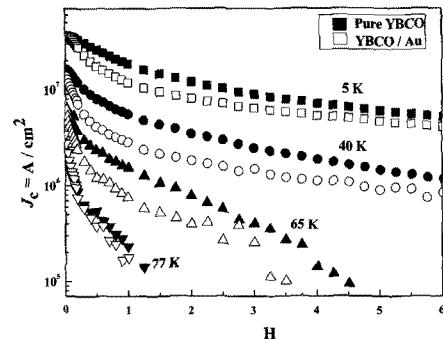


Fig. 8. Critical current density J_c versus magnetic field (5, 40, 65, 77K, $B//c$) for a pure YBCO film and YBCO film deposited on AuNPs/STO substrate.

적으로 높은 것을 확인할 수 있었으며 Au 나노입자의 피크는 관찰되지 않았다. 이는 Au 나노입자가 YBCO의 c-축 배향성에 부분적인 영향을 미친 것으로 사료된다.

그림 7은 자기조립 단분자막법으로 AuNPs/STO 기판 위에 YBCO 박막을 증착한 시편의 임계온도 결과이다. 나노입자가 없는 기판에 증착된 YBCO 박막은 $T_c(\text{onset})=90 \text{ K}$ $\Delta T=4 \text{ K}$ 로 측정되었고, AuNPs/STO에 박막의 경우 $T_c(\text{onset})=89 \text{ K}$, $\Delta T=5 \text{ K}$ 를 나타내었다. Au 나노입자가 적용된 YBCO 박막이 순수한 YBCO 박막 보다 상대적으로 임계온도가 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 자속 고정점으로 사용된 Au 나노입자의 존재로 인하여 박막 내에 방향성이 저해되고 2차상의 존재로 박막의 균일성이 저해되어 임계온도의 감소가 나타난 것으로 판단된다 [10].

MPMS을 이용하여 온도별로 자기이력곡선을 측정한 다음 Bean model을 이용하여 전류밀도를 계산하였으며 관계식은 다음과 같다.

$$J_c = 20 \Delta M / [a(1 - a/3b)] \quad (1)$$

여기서 M 은 자화값, a 와 b 는 각각 한 변의 길이를 의미하며 $a > b$ 로 나타낸다.

그림 8은 AuNPs/STO 기판 위에 YBCO 박막을 증착한 후 온도와 인가된 자기장에 따라 임계전류밀도를 측정한 결과이다. 65 K, 1 T에서 Au 나노입자가 포함된 박막의 전류밀도는 0.75 MA/cm^2 로 측정되었으며 순수 STO 기판 위에 증착된 YBCO 박막은 1.54 MA/cm^2 를 나타내었다. Au 나노입자가 적용된 YBCO 박막은 순수한 YBCO 박막 보다 상대적으로 임계전류밀도치가 더 낮은 경향을 보였다. 이는 그림 5의 X선 회절 결과 Au 나노입자의 존재와 용액 제조시 일부 불순물의 유입으로 YBCO 박막의 결정성과 균일성이 부분적으로 저하된 결과로 판단된다. 차후 TEM 연구를 통하여 Au 나노입자의 자속고정 여부를 좀 더 체계적으로 조사하고자 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 자속고정점의 형성을 유도하기 위해 Au 나노입자를 액상법인 자기조립 단분자막법을 이용

하여 STO 기판 위에 균일하게 분산하였다. 이후 PLD 방식을 이용하여 Au 나노입자가 분산된 STO 기판 위에 YBCO 박막을 증착하였다. 800 °C에서 열처리 전의 Au 나노입자 밀도는 120-140 μm^{-2} 로 나타났으며, 열처리 후의 나노입자 높이는 25-30 nm, 지름은 52-60 nm 였다. XRD 분석결과 Au 나노입자가 분산된 기판 위에 증착된 YBCO 박막은 나노입자가 없이 증착된 YBCO 박막에 비해 결정성과 배향성이 상대적으로 낮았다. 임계온도 분석 결과 Au 나노입자가 없이 기판에 증착된 YBCO 박막은 $T_c(\text{onset}) = 90 \text{ K}$, $\Delta T = 4 \text{ K}$ 로 측정되었으며, Au 나노입자가 분산된 YBCO 박막의 경우 $T_c(\text{onset}) = 89 \text{ K}$, $\Delta T = 5 \text{ K}$ 를 나타내었다. 임계전류 밀도는 65 K, 1 T에서 Au 나노입자가 포함된 박막의 전류밀도는 0.75 MA/cm²로 측정되었고 순수 STO 기판 위에 증착된 YBCO 박막은 1.54 MA/cm²를 나타내었다. 나노입자가 적용된 시편의 임계온도와 임계전류밀도가 약간 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Matin, 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] S. Wee, A. Goyal, Y. Zuev, C. Cantoni, "High performance superconducting wire in high applied magnetic fields via nanoscale defect engineering", *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 092001, 2008.
- [3] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, 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. 867-870, 2004.
- [4] K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, M. Mukaida, "Critical Current Control in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films Using Artificial Pinning Centers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, pp. L246-L248, 2005.
- [5] M. Mukaida, T. Horide, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, Y. Yoshida, O. Miura, K. Matsumoto, K. Yamada, N. Mori, "Critical Current Density Enhancement around a Matching field in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films with BaZrO_3 Nano-Rods", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, pp. L952-L954, 2005.
- [6] C. V. Varanasi, P. N. Barnes, L. Burke, L. Brunke, I. Maartense, T. J. Haugan, E. A. Stinzianni, K. A. Dunn, P. Haldar, "Flux pinning enhancement in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films with BaSnO_3 nanoparticles", *Supercond. Sci. Technol.*, 19, pp. L37-L41, 2006.

- [7] A. H. Li, H. K. Liu, M. Ionescu, X. L. Wang, S. X. Dou, E. W. Collings, M. D. Sumption, M. Bhatia, Z. W. Lin, J. G. Zhu, "Improvement of critical current density and thermally assisted individual vortex depinning in pulsed-laser-deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrate with surface modification by Ag nanodots", *J. Appl. Phys.*, 97, 10B107, 2005.
- [8] K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, "Effect of surface modification of CeO_2 buffer layers on J_c and defect microstructures of large-area YBCO thin films", *Supercond. Sci. Technol.*, 19, pp. 873-882, 2006.
- [9] P. Mikheenko, A. Sarkar, V. S. Dang, J. L. Tanner, J. S. Abell, A. Crisan, "c-Axis correlated extended defects and critical current in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films grown on Au and Ag-nano dot decorated substrates", *Physica C*, 469, pp. 798-804, 2009.
- [10] T. Araki, Y. Takahashi, K. Yamagiwa, T. Yuasa, Y. Iijima, K. Takeda, S. B. Kim, Y. Yamada, I. Hirabayashi, "Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films on Buffered Metal Tapes Fired at Low Temperature by MOD Method using Trifluoroacetate Salts", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 11, 2867-2872, 2001.

저 자 소 개



오세권(吳世權)

1982년 12월 9일생, 2008년 충북대 재료공학과 졸업, 현재 동대학원 신소재공학과 석사과정.



장건익(張建翼)

1956년 5월 8일생, 1982년 한양대 무기재료공학과 졸업, 1987년 미국 유태대 재료공학과 졸업(공학석사), 1992년 미시간주립대학교 재료공학과 졸업(공학박사), 1994-1995년 원자력 연구소 초 전도 응용 기술팀 선임연구원, 현재 충북대학교 신소재 공학과 교수.



Tran Hai Duc

1984년 12월 6일생, 2006년 베트남 대학교 물리학과 졸업, 2009년 충북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 현재 동대학원 물리학과 박사과정.



강병원(姜丙媛)

1966년 7월 18일생, 1989년 이화여자대학교 물리학과 졸업, 1991년 동대학원 물리학과 졸업(이학석사), 1998년 미국 캘리포니아 대학교 물리학과 졸업(이학박사), 현재 충북대학교 물리학과 교수.



이초연(李草演)

1985년 4월 16일생, 2008년 충북대 재료
공학과 졸업, 2010년 동대학원 신소재공
학과 졸업(공학석사), 현재 한국표준과학
연구원 위촉연구원.



현옥배(玄鈺培)

1953년 2월 11일생, 1976년 연세대 물리
학과 졸업, 1987년 미 아이오와 주립대
물리학과 졸업(이학박사), 현재 한전전력
연구원 수석연구원.