

Comparison of Y_2O_3 and ZnO Nanoparticles Introduced in YBCO Multilayered Films as Artificial Pinning Centers

C. H. Wie^a, D. H. Tran^a, W. B. K. Putri^a, B. Kang^{*,a}, Y. J. Kim^b, S. J. Oh^b,
N. H. Lee^c, and W. N. Kang^c

^a Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, Korea

^b National Fusion Research Institute, Daejeon, Korea

^c Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

(Received 31 October 2011 accepted 23 November 2011)

YBCO 다층박막에 첨가된 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자의 자속꽃음 중심 특성 비교

위창환^a, H. D. Tran^a, W. B. K. Putri^a, 강병원^{*,a}, 김이정^b, 오상준^b, 이남훈^c, 강원남^c

Abstract

We investigated the properties of artificial pinning centers of YBCO multilayer films in which Y_2O_3 and ZnO nanoparticles are uniformly introduced by using the pulsed laser deposition (PLD) technique. Y_2O_3 and ZnO nanoparticles were deposited on top of YBCO buffer layer and the density of nanoparticles was controlled by varying the number of nanoparticle layers. YBCO superconducting layers with total thickness of 250 nm were deposited on top of Y_2O_3 and ZnO nanoparticles. Based on analyses of the surface morphology, the transition temperature T_c , and the critical current density J_c , we discussed the difference between the two kinds of nanoparticles as flux pinning centers.

Keywords : YBCO, Y_2O_3 , ZnO, flux pinning, flux pinning center, critical current density

I. 서론

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 초전도체는 여러 산업 분야에 다양하게 응용 할 수 있다. 특히 전력 분야 응용에 이점이 있는데, 이를 위해서는 자기장 안에서 높은 임계전류밀도 (J_c) ($>10^6$ A/

cm^2)를 갖는 것이 중요하다 [1, 2]. 순수한 YBCO 박막의 임계전류밀도는 자기장이 없는 상태(zero field)에서 3-7 MA/ cm^2 (77 K, $B \parallel c$) 이다 [3]. 자기장 안의 YBCO 초전도체의 자속 흐름은 결맞음 길이 ξ (coherence length)에 해당하는 직경 2-3 nm의 자속(magnetic flux)이 서로 침투 깊이(penetration depth) (약 10-30 nm)의 평균 거리를 갖고 침투하면서 생긴다. 자기장 안의 초전도체에서 자속은 Lorentz force $f_p = J_{ext} \times \Phi_0$

*Corresponding author. Fax : +82 43 274 7811
e-mail : bwkang@chungbuk.ac.kr

(J_{avr} 는 vortex lattice를 통과해 지나는 외부전류 밀도, Φ_0 는 자속양자)에 의해 이동된다. 자기장 안에서 큰 임계전류밀도(J_c)값을 갖기 위해서는 자속흐름(flux flow)이 발생하지 않도록 자속꽂음(flux pinning)을 해야 한다. 자속흐름을 효과적으로 제어하기 위한 방법 중 하나는 자속꽂음 중심(flux pinning center)을 초전도 박막에 첨가하는 것이다. 첨가된 자속꽂음 중심, 즉 인공 꽂음중심(Artificial Pinning Center, APCs)은 Lorentz force에 대항하는 꽂음 힘(pinning force) f_p 을 강화시켜 자속흐름을 억제할 수 있다. 인공 꽂음중심(APC)은 그것이 갖는 차원에 따라 분류할 수 있는데, 선형 결점(linear defects), 나노막대기(nanorods) 같은 1 차원 APC와 결정경계(grain boundary), 경계 면(interface) 같은 2 차원 APC 그리고 나노입자(nanoparticles), 불순물 도핑(impurity doping) 같은 3 차원 APC로 분류된다 [3, 4].

최근 연구에 의하면 YBCO 초전도체에 외부 자기장을 가했을 때 3차원의 같은 종류의 결점(defects)의 첨가가 임계전류밀도 (J_c)를 크게 향상시킬 수 있음이 발표되었다 [5]. 또한 결점의 크기가 초전도체의 결맞음 길이 ξ (~2-4 nm, YBCO ≤ 77 K의 경우)에 근접하고 결점의 밀도 수가 대략 $(H/2) \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ (H 는 외부자기장)일 때 자속꽂음으로써 최적화 된다 [6]. 현재까지 Y_2O_3 첨가에 따른 YBCO 초전도 박막의 특성에 대해서는 많은 연구가 진행되었고, Y_2O_3 가 나노입자로 첨가 되었을 때 효과적인 자속꽂음 중심으로 작용 한다는 것이 알려져 있다 [7]. Y_2O_3 는 YBCO를 구성하는 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 중 하나이고, YBCO와 화학적 반응이 일어나지 않으며, YBCO와 Y_2O_3 간의 격자 불일치(lattice mismatch) 또한 0.6 %로 매우 작아 YBCO 기판에서 에피택시 성장이 가능하다 [5, 14]. 반면에 ZnO 첨가에 따른 YBCO 초전도체의 경우 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 와 ZnO 물질을 혼합한 $YBa_2(Cu_{1-x}, Zn_x)_3O_{7-\delta}$ 초전도체 연구가 진행되고 있다. 반도체 물질인 Zn가 YBCO 초전도체에 첨가되면 Zn가 Cu-O 면의 Cu와 대체 되면서 전자기적 특성 변화가 일어난다고 알려져 있다 [8]. 하지만 Zn가 나노입자의 형태로 인공 꽂음중심(APC)으로써 YBCO 초전도 박막에 첨가되었을 때 초전도 특성의 변화는 거의 보고

되지 않고 있다. Y_2O_3 와 ZnO 나노입자의 첨가에 따른 초전도 특성 변화를 관찰하기 위해서는 각각의 두 입자가 같은 방법과 형태를 가지고 체계적으로 첨가 되어야 한다.

본 연구에서는 비초전도 물질인 Y_2O_3 와 ZnO를 3차원 APC 형태 중 하나인 나노입자의 형태로 첨가하여 YBCO 다층박막으로 만들고 초전도 특성을 비교하여 각각의 나노입자의 자속꽂음 중심으로써의 작용을 살펴보았다.

II. 실험 방법

순수한 YBCO 박막 시료와 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자가 첨가된 YBCO 다층박막 시료는 $SrTiO_3$ (STO) (100) 기판 위에 Pulsed Laser Deposition(PLD) 방법으로 제작되었는데 사용된 레이저는 Excimer Laser(KrF, $\lambda=248\text{nm}$)이다. 순수한 YBCO 박막은 STO 기판에 증착온도 780°C , 산소분압 150 mTorr 분위기에서 레이저 펄스 수 4800 pulses(8 Hz, 250 mJ)로 증착하였다. 증착 후 1시간 동안 산소 분위기에서 후열처리 하였다. Y_2O_3 와 ZnO 나노입자가 첨가된 YBCO 다층박막 시료의 경우 즉, YBCO/ Y_2O_3 다층박막과 YBCO/ZnO 다층박막 시료는 STO 기판 위에 YBCO 완충층(buffer layer) 증착 후 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자를 첨가하였다. 첨가된 Y_2O_3 나노입자의 증착 조건은 증착온도 800°C , 산소분압 150 mTorr 분위기에서 레이저 펄스 수 40 pulses(2 Hz, 250 mJ)로 첨가하였고, ZnO 나노입자의 증착 조건은 증착온도 780°C , 산소분압 200 mTorr 분위기에서 레이저 펄스 수 10 pulses(2 Hz, 250 mJ)로 첨가하였다. 두 물질의 레이저 펄스 수를 달리한 이유는 250 mJ 레이저 에너지에서 증착 속도가 다르기 때문이다. ZnO의 경우 Y_2O_3 에 비해 평면 성장률이 커서 작은 펄스 수로도 Y_2O_3 의 나노입자와 비슷한 크기와 밀도를 가지는 나노입자를 생성할 수 있었다. YBCO 다층박막 시료는 각각의 나노입자 층수를 1층, 3층 그리고 5층으로 첨가하여 제작하였다. Y_2O_3 와 ZnO 나노입자의 실험 조건은 각각의 나노입자가 YBCO 박막층에 최대한 동일한 형성을 이루는 조건으로 결정되었다. Figure 1에서 순수한 YBCO와 YBCO 다층

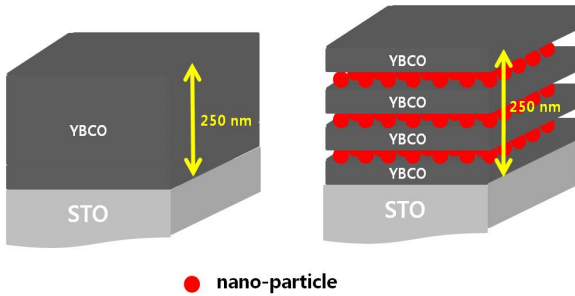


Fig. 1. The schematic diagram of pure YBCO and YBCO/nanoparticle - 3 layers.

박막의 구조를 도식적으로 나타내었다.

제작된 시료는 Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM) 그리고 X-ray Diffraction (XRD)을 통해 표면 상태 및 결정구조를 확인하였고, four-probe technique을 이용하여 임계온도(T_c)를 측정하였다. 임계 전류밀도(J_c)는 Magnetic Property Measurement System (MPMS)을 사용하여 시료와 수직인 방향으로 0 - 5 T의 자기장을 가해 측정하였다.

III. 결과 및 논의

YBCO 다층박막 시료에서 두 종류의 나노입자의 성장은 Fig. 2에서 확인 할 수 있다. Figure 2의 (a)와 (b)에서 Y_2O_3 (400)와 ZnO (100) peak을 통하여 c -축으로 성장된 YBCO 다층박막에 Y_2O_3 와 ZnO가 나노입자의 형태로 성장이 잘 되었음을 확인 하였다. 또한 YBCO (200) peak이 관찰됨으로써 각각의 나노입자가 첨가된 YBCO 다층박막 시료에 a -축 성장의 존재를 확인 할 수 있었다. XRD pattern 결과를 분석해 보면, YBCO/ Y_2O_3 다층박막 시료보다 YBCO/ZnO 다층박막 시료의 YBCO (200) peak 세기가 크게 나타난다. 이를 통해 YBCO/ Y_2O_3 다층박막 시료보다 YBCO/ZnO 다층박막 시료에서 뚜렷한 a -축 성장이 있음을 알 수 있다. XRD pattern에서 관찰된 a -축 성장은 SEM 이미지에 서도 확인 되었다. Figure 3의 (a)와 (b)의 SEM 이미지에 나타난 a -axis grain의 크기와 분포를 통해서 YBCO/ Y_2O_3 다층박막 시료보다 YBCO/ZnO 다층박막 시료에서 a -축 성장이 더 뚜렷하게 존재함을 확인할 수 있다. XRD pattern 및

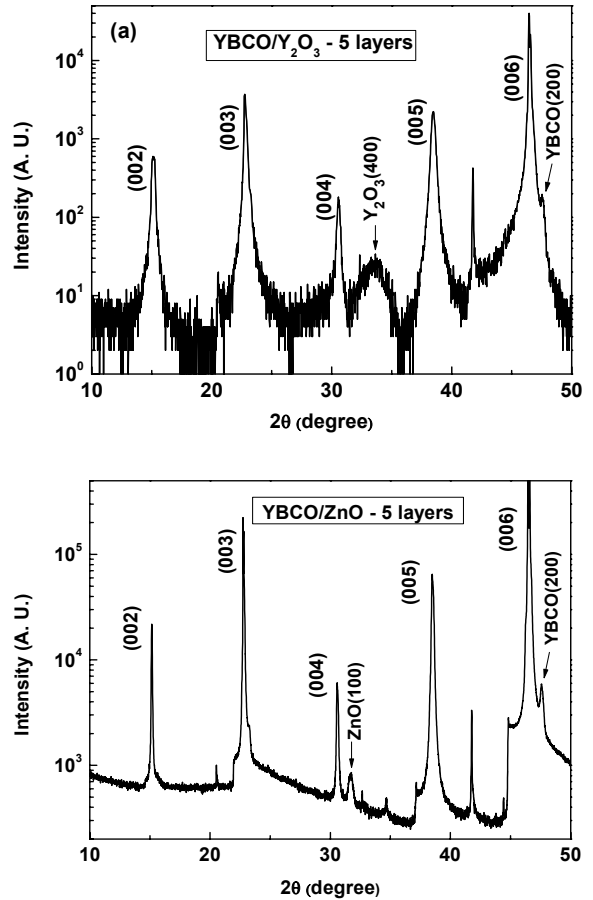


Fig. 2. XRD pattern of (a) YBCO/ Y_2O_3 - 5 layers and (b) YBCO/ZnO - 5 layers.

SEM 이미지의 분석 결과에 의해 첨가된 나노입자에 따라 YBCO 초전도 다층박막의 a -축 성장에 차이가 있음을 알 수 있다.

YBCO 초전도 박막의 경우 기판의 증착 온도가 c -축 성장온도보다 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이하 일 때 a -축 성장이 나타난다고 알려져 있다 [9, 10]. 첨가된 나노입자에 따라 a -축 성장이 다른 이유는 아마도 나노입자의 열전도율 차이로 인해 c -축 성장 온도가 유지되지 못한 것으로 우선 생각 할 수 있다. 그런데 Y_2O_3 는 120 - 360 nm의 박막에서 약 3.5 - 5.8 W/m·K, ZnO는 80 - 280 nm의 박막에서 1.5 - 7.7 W/m·K의 열전도율을 각각 가지며 박막두께가 얇아질수록 열전도율이 작아지는 경향을 보이는데 [12, 13] 다층구조에 증착된 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자의 두께는

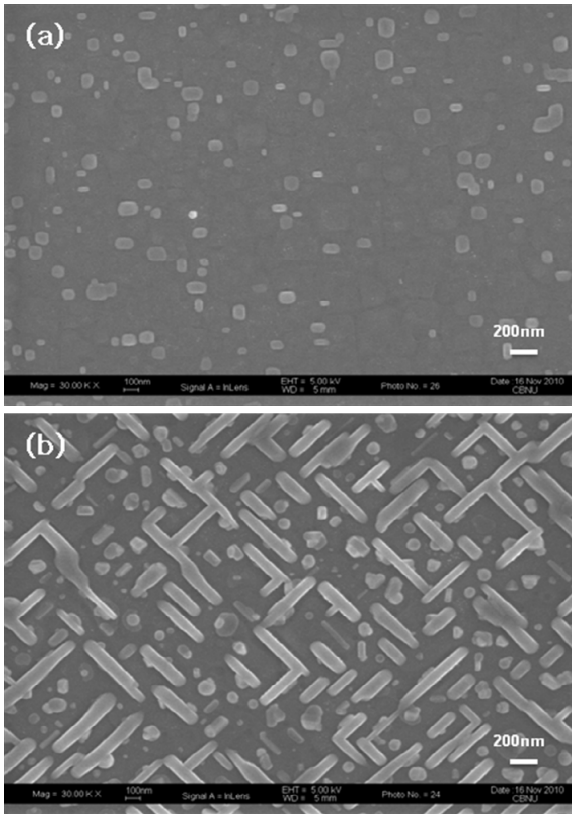


Fig. 3. SEM image of (a) YBCO/ Y_2O_3 - 5 layers and (b) YBCO/ZnO - 5 layers.

100 nm 이하로 YBCO 다층박막 형성 조건 하에서 열전도율에 큰 차이를 보이지 않는다. 따라서 비슷한 열전도율에도 불구하고 a -축 성장에 큰 차이가 나는 이유는 나노입자의 크기 및 밀도와 관계가 있는 것으로 여겨진다.

나노입자가 첨가된 다층박막 시료에서 첨가된 물질에 따른 a -축 성장 차이의 원인을 밝히기 위해 YBCO 완충층에 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자를 레이저 펄스 수 40과 10으로 각각 제작하였다. Fig. 4는 순수한 YBCO 박막 시료와 YBCO 완충층에 Y_2O_3 와 ZnO가 첨가된 시료의 SEM 이미지와 3차원 AFM 이미지이다. Fig. 4의 SEM 이미지 (a), (b) 그리고 (c)를 비교해 보면 YBCO 완충층에 Y_2O_3 와 ZnO가 나노입자로 성장된 것이 관찰된다. 3차원 AFM 이미지 (e)와 (f)를 비교하면 펄스 수를 작게한 ZnO 나노입자들이 Y_2O_3 나노입자 보다 크기가 더 크고 입자의 분포가 촘촘하게 YBCO 완충 층에 첨

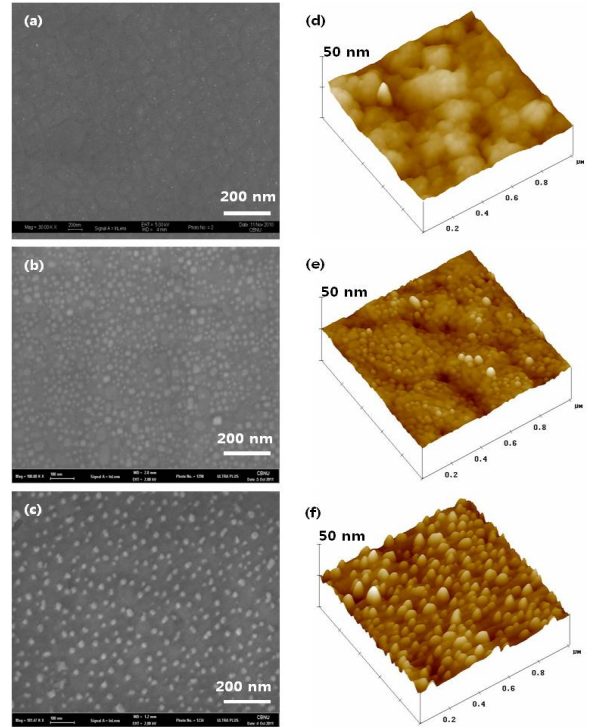


Fig. 4. SEM images of (a) YBCO/STO (b) Y_2O_3 /YBCO/STO and (c) ZnO/YBCO/STO. AFM images of (d) YBCO/STO (e) Y_2O_3 /YBCO/STO and (f) ZnO/YBCO/STO.

Table 1. Particle analysis data of nanoparticles added in YBCO buffer layer.

	Particle density	Mean diameter	Mean height
Y_2O_3 /YBCO/STO (40 pulses)	$110/\mu m^2$	18.5 nm	0.11 nm
ZnO/YBCO/STO (10 pulses)	$150/\mu m^2$	30.5 nm	2.02 nm

가된 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 4의 AFM 이미지를 토대로 histogram 분석에 의한 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자의 분석 자료를 Table 1에 정리하였다. 나노입자의 입자 밀도 (particle density)는 Y_2O_3 가 $110/\mu m^2$ 이고 ZnO는 $150/\mu m^2$ 이며, 평균 직경 (mean diameter)은 Y_2O_3 가 18.5 nm, ZnO는 30.5 nm이고, 평균 높이 (mean height)는 Y_2O_3 가 0.11 nm, ZnO는 2.02 nm이다. 입자들의 평균 직경은 XRD를 이용한 Scherrer formula $t = 0.9\lambda/(\Delta\theta \cos\theta_B)$ (t : particle size,

$\Delta\theta$: full width at half maximum of a peak, θ_B : peak angle) [5]에 의해 계산한 입자 크기와 거의 일치함을 확인하였다. ZnO 입자의 경우 Y_2O_3 에 비해 레이저 펄스수가 적음에도 불구하고 나노입자의 형성이 빠르게 진행 됨을 알 수 있다. 그러므로 YBCO 다층박막 형성 조건에서 두 나노입자가 비슷한 열전도율을 갖는다는 가정하에 YBCO/ZnO - 5 층 박막시료의 a -축 성장이 더 뚜렷하게 나타난 결과는 ZnO 나노입자의 크기가 크고 YBCO층 위에 더 촘촘하게 분포하여 효과적인 열전도를 방해하기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 이러한 a -축 성장은 ZnO 입자밀도가 Y_2O_3 보다 적은 YBCO/ZnO - 3 층 박막 시료의 XRD, SEM 결과에서도 뚜렷하게 관찰되었다. YBCO/ZnO 다층박막 시료에서 보여진 뚜렷한 a -축 성장은 임계온도(T_c)에도 영향을 미쳤다.

Fig. 5는 순수한 YBCO 박막 시료와 YBCO/ Y_2O_3 와 YBCO/ZnO 다층박막 시료의 R-T curve를 나타내는데 이 데이터로부터 시료의 임계온도 T_c 와 ΔT_c 값을 Table 2에 정리하였다. ΔT_c 값은 R-T curve에서 저항의 급격한 감소가 시작되는 90 % 지점과 저항이 0이 되는 10 % 지점의 임계 온도의 차이로 결정하였다. 순수한 YBCO 박막 시료와 비교하여 YBCO/ Y_2O_3 와 YBCO/ZnO 다층박막 시료의 임계온도 T_c 는 낮아지고 ΔT_c 값은 증가하는 경향을 보이는데 이

Table 2. T_c and ΔT_c values of pure YBCO, YBCO/ Y_2O_3 multilayer films, and YBCO/ZnO multilayer films.

	T_c	ΔT_c	ΔT_c (c-axis)	ΔT_c (a-axis)
Pure YBCO	90.5 K	0.36 K		
YBCO/ Y_2O_3 - 1 layer	89.5 K	1.09 K		
YBCO/ Y_2O_3 - 3 layers	88.7 K	1.19 K		
YBCO/ Y_2O_3 - 5 layers	89.1 K	1.24 K		
YBCO/ZnO - 1 layer	86.1 K	1.43 K		
YBCO/ZnO - 3 layers	88.8 K		0.67 K	0.84 K
YBCO/ZnO - 5 layers	88.2 K		0.58 K	1.17 K

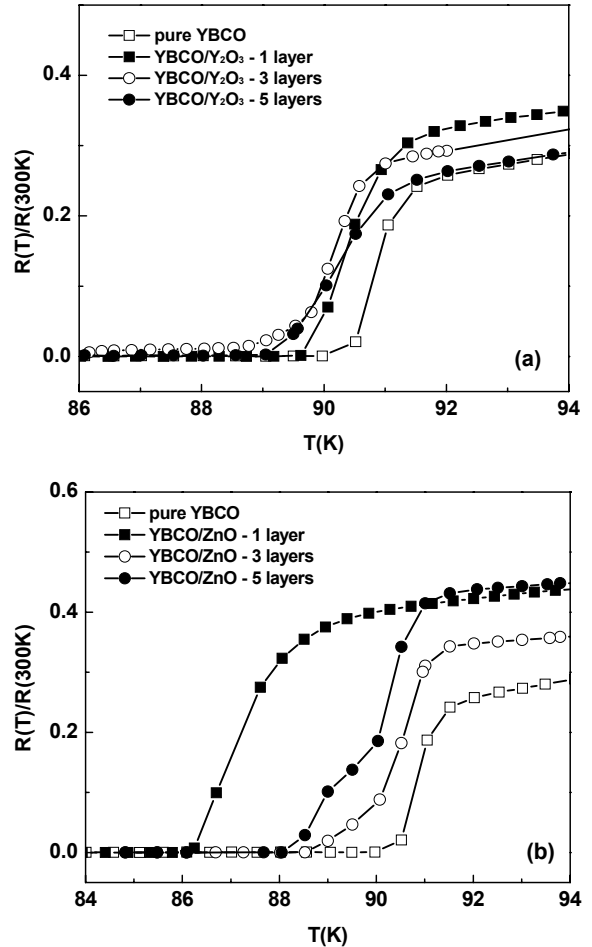


Fig. 5. R-T curves of (a) YBCO/ Y_2O_3 and (b) YBCO/ZnO multilayer films compared the pure YBCO films. The YBCO/ZnO multilayer films show transitions from both a -axis and c -axis oriented grains.

는 Y_2O_3 와 ZnO 나노입자가 첨가됨으로써 순수한 YBCO 박막 시료에 비해 불균질해지기 때문인 것으로 보인다. YBCO/ Y_2O_3 박막의 경우는 Y_2O_3 층의 첨가에 따른 T_c 감소가 미약하여 Y_2O_3 첨가가 YBCO 초전도성에 큰 영향을 주지 않은 것으로 여겨진다. 반면에, YBCO/ZnO 박막의 경우는 T_c 감소가 뚜렷하고 YBCO/ZnO - 3층과 5층의 시료에서 두 가지 형태의 전이 (transition)가 관찰되는데, 이것은 a -축 성장 낱알 (grain)과 c -축 성장 낱알의 공존에 의한 것이다. Fig. 3의 SEM 이미지에서 나타난 뚜렷한 a -축 성장의 존재가 초전도 박막의 임계온도에도

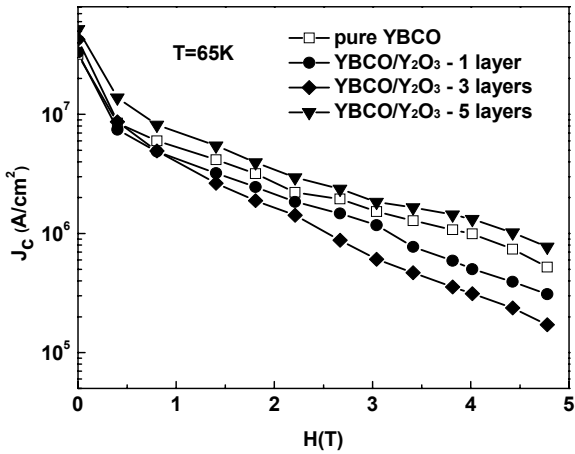


Fig. 6. The field dependences of the critical current density (J_c) of the pure YBCO and YBCO/ Y_2O_3 multilayer films.

영향이 있음을 알 수 있다.

첨가된 나노입자가 YBCO 박막의 자속뿔에 어떤 영향을 주는지를 확인하기 위하여 임계전류밀도를 측정하였다. Fig. 6은 순수한 YBCO 박막 시료와 YBCO/ Y_2O_3 다층박막 시료의 임계전류밀도의 비교이고, Fig. 7은 순수한 YBCO 박막 시료와 YBCO/ZnO 다층박막 시료의 임계전류밀도의 비교이다. 임계전류밀도는 Bean's model을 이용하여 $J_c = 15(\Delta M/RV)$ 식에 의해 계산하였다. 여기서, ΔM 은 시료의 자화 차이, R 은 시료의 평균반경, V 는 시료의 부피를 나타낸다 [14].

Fig. 6에서 YBCO/ Y_2O_3 - 1 층 시료와 3 층 시료는 순수한 YBCO 박막 시료와 비교하여 자기장에서의 임계전류밀도가 감소하고 자기장의존성(field dependence)이 커지는 것을 확인할 수 있다. 반면에 YBCO/ Y_2O_3 - 5 층 시료는 자기장에서의 임계전류밀도가 약간 증가하고 임계전류밀도의 자기장의존성이 순수한 YBCO 박막 시료와 유사한 것을 확인 하였다.

YBCO/ZnO 다층박막 시료의 경우는 Fig. 7에 나타낸 것과 같이 1 층과 3 층 그리고 5 층 시료 모두 순수한 YBCO 박막 시료 보다 자기장에서의 임계전류밀도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이로부터 YBCO 초전도 박막에서 ZnO 나노입자가 Y_2O_3 나노입자에 비해 자속뿔을 중심으로 역할을 하지 못한 것을 알 수 있다. 가능한 이유중의 하나는 두 입자의 크기

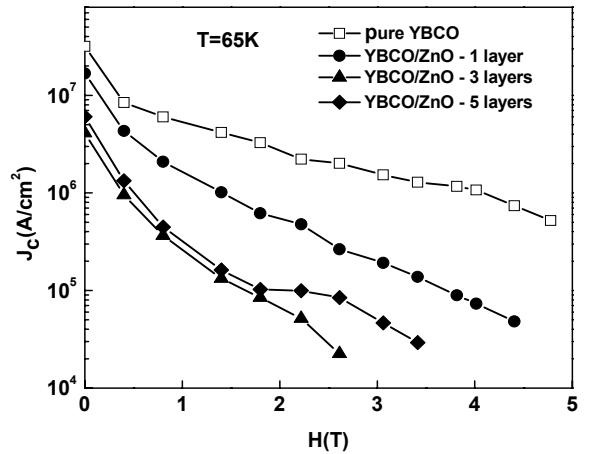


Fig. 7. The field dependences of the critical current density (J_c) of the pure YBCO and YBCO/ZnO multilayer films.

차이로 해석할 수 있다. 첨가된 두 물질의 나노입자가 효과적인 자속뿔 중심으로 작용하기 위해서는 YBCO 초전도체의 결맞음 길이 ξ 에 근접한 크기를 가져야 한다 [6, 15]. 결맞음 길이 ξ 는 $\xi(T) = \xi(0)/(1-T/T_c)^{1/2}$ [4]와 같은 온도의존성을 가져서 온도가 증가하면 결맞음 길이 ξ 또한 길어진다 [16, 17]. MPMS 측정 온도 65 K에서의 결맞음 길이 ξ 약 3.7 nm와 비교하였을 때 ZnO 나노입자의 경우 직경이 30.5 nm로 8배 이상 큰 것을 알 수 있다. 따라서 자속뿔을 중심으로 작용을 하지 못한 ZnO 나노입자는 단순 불순물으로써 YBCO 다층박막에 첨가되어 초전도 특성을 약화시켜 0 T에서도 순수한 YBCO 박막 시료 보다 작은 임계전류밀도를 나타내게 된 것으로 보인다.

IV. 결론

Y_2O_3 와 ZnO 나노입자가 첨가된 YBCO 다층박막 시료의 자속뿔 특성 변화에 대해서 연구하였다. Y_2O_3 가 다층으로 첨가된 박막시료의 경우 약한 a -축 성장이 관찰 되었으나 ZnO가 다층으로 첨가된 박막시료에서는 매우 뚜렷하게 관찰 되었다.

YBCO 다층박막 시료 중 YBCO/ Y_2O_3 - 5 층 시료의 경우 전 자기장 영역에서 임계전류 밀도가 약간 증가하고 임계전류밀도의 자기장 의

준성이 순수한 YBCO 박막 시료와 유사하게 나타났다. YBCO/ZnO 다층박막 시료는 a -축 성장의 영향으로 임계온도에서는 이중 전이가 나타나고 순수한 YBCO 박막에 비해 자기장 내에서의 임계전류밀도가 급격히 감소하였다.

나노입자가 첨가된 YBCO 다층박막이 순수한 YBCO 박막 시료 보다 증가된 임계전류와 향상된 자기장의존성을 갖는 조건을 찾기 위해 YBCO/Y₂O₃ 다층박막의 경우는 입자밀도를 증가시키는 실험의 필요성과, YBCO/ZnO 다층박막의 경우는 ZnO 나노입자 크기와 밀도를 조절하여 a -축 성장을 최소화하는 것이 필요함을 확인하였다.

Acknowledgments

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었다(KRF-2007-313-C00202).

References

- [1] C. N. L. Edvardsson *et al.*, Physica C **304**, 245-254 (1998).
- [2] T. Haugan *et al.*, J. Mater. Res. **18**, 2618-2623 (2003).
- [3] K. Matsumoto and P. Mele, Supercond. Sci. Technol. **23**, 014001 (2010).
- [4] T. P. Orlando and K. A. Delin, Foundation of Applied Superconductivity, Addison-Wesley, pp. 219-390 (1990).
- [5] S. K. Viswanathan, *et al.*, Thin Solid Films **515**, 6452-6455 (2007).
- [6] T. Haugan *et al.*, Nature **430**, 867-870 (2004).
- [7] T. Sueyoshi *et al.*, Physica C **468**, 1266-1269 (2008).
- [8] M. Hussain and K. Takita, Physica C **470**, 291-294 (2010).
- [9] P. J. Wu *et al.* Physica C **282-287**, 605-606 (1997).
- [10] T. Morishita, Adv. Supercond., **9**, 1017-1022 (1997).
- [11] P. H. Klein and W. J. Croft, J. Appl. Phys. **38**, 1603 (1967).
- [12] Z. X. Huang *et al.*, Physica B **406**, 818-823 (2011).
- [13] H.-S. Yang *et al.*, Thermochemica Acta **455**, 50-54 (2007).
- [14] T. A. Campbell *et al.*, Physica C **423**, 1-8 (2005).
- [15] T. Horide *et al.*, Physica C **412-414**, 1291-1295 (2004).
- [16] M. M. Awang Kechik *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **22**, 034020 (2009).
- [17] J. Albrecht *et al.*, Physica C **404**, 18-21 (2004).