

Manufacturing of YBCO coated conductor deposited on RABiTS by pulsed laser deposition method

Rock-Kil Ko^{*,a}, Dongqi Shi^a, Jun-Ki Chung^a, Hong-Soo Ha^a, Ho-Soup Kim^a,
Kyu-Jeong Song^a, Chan Park^a, Seung-Hyun Moon^b, Sang-Im Yoo^b, Young-Cheol Kim^c

^a Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Kyungnam, Korea

^b Seoul National University, Seoul, Korea

^c Pusan National University, Pusan, Korea

Received 13 August 2004

RABiTS 위에 PLD 방법으로 증착된 YBCO 초전도 박막 선재의 제조

고락길^{*,a}, Dongqi Shi^a, 정준기^a, 하홍수^a, 김호섭^a,
송규정^a, 박 찬^a, 문승현^b, 유상임^b, 김영철^c

Abstract

YBCO coated conductor is one of the most promising materials as a new generations wire especially for practical power applications. In this work, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) coated conductors (CC) were deposited by pulsed laser deposition (PLD) from buffer layers to superconducting layer on bi-axially textured metal tape. The oxide multilayer buffered substrate of architectures of $CeO_2/YSZ/Y_2O_3$ was fabricated by PLD at steady status. Then YBCO layer was deposited on RABiTS substrate by stationary and reel-to-reel (R2R) continuous process and we compared with deposition conditions of both processes. The degree of texture of each layer was investigated using X-ray diffraction including θ - 2θ scans, ω -scans and ϕ -scans analysis. Their surface morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). The FWHM of the X-ray ω -scans and ϕ -scans indicated that YBCO and buffer layers closely replicate the in-plane and out-of-plane texture of metal tape. Critical current (I_c) at 77 K, self-field of 75.8 A/cm-width, critical temperature (T_c) of 85 K, and critical current density (J_c) of 3.7 MA/cm² were measured from coated conductor deposited by stationary process. And coated conductor deposited by R2R continuous process had I_c of 57.5 A/cm-width, T_c of 86.5 K and J_c of 2.0 MA/cm². The film also exhibits a homogeneous and dense surface morphology.

Keywords : YBCO, coated conductor, PLD, RABiTS, stationary process, R2R continuous process

I. 서론

제2세대 초전도 선재로 알려져 있는 YBCO

박막형 선재인 coated conductor(CC)는 제1세대 고온 초전도 선재로 알려져 있는 Powder-in-tube(PIT) 초전도 선재에 비해 액체 질소 온도와 고자장에서의 통전 능력이 우수하며, 더 저렴하게 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 액체질소온도에서 운전 가능한 초전도

*. Corresponding author. Fax : +82 2 280 1694

e-mail : rkko@keri.re.kr

전력 기기 개발에 필수적인 장선 ReBCO coated conductor 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1-7].

Coated conductor는 2축 배향된 금속 기판 또는 다결정 금속 기판 위에 증착된 2축 배향 산화물층을 이용한 다층 산화물 hetero-epitaxial 박막 증착 방법으로 제조되며, 일반적으로 금속 모재/다층의 산화물 완충층/초전도층/보호층의 구조를 가진다. 초전도층에 요구되는 2축 배향 (textured template)을 얻는 방법으로는 냉간 압연과 열처리로 얻어진 2축 배향성의 금속 기판 위에 산화물 박막을 증착하여 같은 정도의 2축 배향성을 얻는 Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate (RABiTS) [8]와 assisting ion gun을 특정 각도로 주사하거나, 기판과 target 사이에 특정 각도를 갖게 하여 다결정 금속 기판 위에 인위적으로 2축 배향된 산화물 박막을 증착하는 Ionized Beam Assisted Deposition (IBAD) [9]와 Inclined Substrate Deposition (ISD) [10] 등이 있다.

2개 이상의 다층 산화물 박막으로 이루어진 완충층은 금속 기판 혹은 1차 완충층의 집합조직을 초전도층까지 전달하는 역할과 금속 기판의 금속이 초전도층으로 확산되는 것을 막아주는 확산 장벽으로의 역할 및 초전도층과 금속 기판 사이의 격자 상수 및 열팽창 차이로부터 오는 stress를 완화 시키는 역할 등을 수행한다.

본 연구에서는 RABiTS 공정으로 제조된 textured template 위에 모든 완충층과 초전도층을 PLD 증착 기술을 사용하여 coated conductor를 제조하였다. 먼저 2축 배향된 금속 기판 위에 PLD 방법을 이용하여 $CeO_2/YSZ/Y_2O_3$ 구조의 다층 완충층을 증착 하였다. 제조된 RABiTS 기판이 정지된 상태에서 증착되는 정지 공정 (stationary process)과 이동하면서 증착되는 reel-to-reel(R2R) 연속 공정(continuous process)으로 그 위에 YBCO 초전도층을 증착하였으며, 그 결과와 증착 조건을 비교하여 장선 coated conductor 제조의 기초 연구로 활용하고자 한다.

II. 실험

$CeO_2/YSZ/Y_2O_3$ 구조를 갖는 완충층을 냉간

압연 및 열처리를 통하여 2축 배향성을 갖는 금속 테이프 위에 PLD법으로 증착하여 초전도층을 증착하기 위한 RABiTS 기판을 제조하였다. 모든 완충층은 정지 상태에서, 248 nm의 KrF excimer 레이저(Lambda Physik, LPX 220i)를 사용하여 200 mJ의 펄스 에너지, 10 Hz의 pulsed repetition rate(PRR)로 각각의 완충층에 따라 적당한 증착 조건에서 증착 하였다. 사용한 기판은 폭 2.9 mm, 길이 10 mm 크기의 Ni과 폭 3.3 mm, 길이 10 mm 크기의 3%W/Ni이다. 1차 완충층인 Y_2O_3 seed layer는 금속 기판의 산화를 방지하기 위해 Ar/4% H_2 가스 분압 200 mTorr의 환원 분위기와 증착 온도 650°C에서 증착하였다. 계속해서 그 위에 Ni기판의 경우 증착 온도를 780 °C로 높이고, NiW의 경우 증착 온도를 650 °C로 유지하면서 산소 분압 0.1 mTorr에서 YSZ와 CeO_2 층을 증착하였다.

YBCO층은 정지 공정과 R2R 연속 공정으로 증착하였고, 각 공정에서의 증착 조건은 Table 1에서 보여준다. R2R 연속 공정은 main chamber를 중심으로 servo 모터와 tension 미터로 구성된 reel chamber가 양쪽으로 연결된 R2R PLD system를 사용하였으며, 폭 10 mm의 Stainless steel(SS) dummy tape 위에 Ag paste로 RABiTS 기판을 붙이고, 36 cm/hr 속도로 이동하면서 초전도층을 증착하였다.

YBCO 증착 후 chamber의 진공을 과기하지 않고, 온도를 550 °C로 유지한 상태에서 산소를 500 Torr 주입하여, 30 분 동안 in-situ로 후

Table 1. Deposition conditions used to deposit YBCO films on RABiTS substrate by stationary and R2R continuous process.

	Dep. Temp.	Dep. Pressure	Laser Energy	Laser PRR
Stationary process	780 °C	200 mTorr O_2	200 mJ	10 Hz
R2R Continuous process	810 °C	300 mTorr O_2	150 mJ	100 Hz

열처리를 하였다. 증착된 시료는 열적 안정성과 외부로부터의 물리적인 손상 및 전기적인 연결을 위해 sputter를 이용하여 Ag 보호층을 약 0.5~1 μm 두께로 증착하였다.

증착된 각 층의 결정학적 분석을 위해 Bruker사의 GADDS (General Area Detector Diffraction System)를 갖춘 D8 DISCOVER XRD를 사용하여 θ -2 θ scan, ω -scan, ϕ -scan을 수행하였다. SEM (Hitachi S-2700)을 통해 박막 표면의 미세 조직을 관찰 했으며, Stylus profilometer (Tencor, Alpha-step 500)를 이용하여 박막의 두께를 측정하였다. 전기적인 특성 평가를 위해 일반적인 4단자법을 사용하여 self-field, 77 K에서의 I_c 및 T_c 를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

제조된 RABiTS 기판은 3층의 완충층으로 구성되어 있다. 금속 기판의 산화를 막으면서 epitaxial하게 증착되어, 2축 배향성을 초전도층까지 전달하기 위한 seed 역할을 하는 1차 완충층으로 Y_2O_3 를 사용했다. 2차 완충층인 YSZ 층은 금속이 초전도층까지 확산되어 초전도 특성을 열화 시키는 것을 방지하는 diffusion barrier 역할을 하며, 3차 완충층으로는 초전도층과의 in-plane 배향을 더 좋게 만드는 역할로 YSZ 보다 격자 정합이 우수한 CeO_2 를 사용하였다.

각 층의 산화물 박막 증착을 위해서는 기판 온도, 증착 분위기, 레이저 펄스 에너지 등의 증착 변수가 최적화 되어야 한다. 본 연구에 사용한 완충층의 증착은 여러 조건의 실험을 통해 최적화된 조건을 사용하였다. 정지 상태에서 Ni와 NiW 위에 증착된 완충층의 표면은 거울과 같았고, YBCO도 delamination 없이 증착되었다. 기판이 움직이는 R2R 연속 공정에 의한 YBCO 초전도층의 증착은 정지 상태에서의 증착에 비해 더 높은 증착 온도와 빠른 pulsed repetition rate(PRR)를 사용하였다. 그 이유는 R2R 연속 공정에서의 증착은 기판이 히터의 밖으로부터 히터 내부로 들어오면서 기판의 온도가 증가되어 증착 영역에서는 원하는 증착 온도가 유지 되어야 하고, 기판이 증착 영역을

통과하는 동안 원하는 두께의 YBCO 층이 증착 되어야 하기 때문이다. 본 실험에서는 정지 공정에서는 780 $^{\circ}\text{C}$, R2R 연속 공정에서는 810 $^{\circ}\text{C}$ 의 증착 온도로 각각 10 Hz와 100 Hz의 PRR를 사용하여 증착하였다.

Fig. 1은 $CeO_2/YSZ/Y_2O_3$ 구조의 RABiTS 기판 위에 정지 공정과 R2R 연속 공정을 이용하여 증착한 YBCO coated conductor에 대한 XRD θ -2 θ scan이며, buffer 층과 YBCO층 모두 (00l) 배향성을 갖고 증착 되었음을 보여준다.

Table 2와 Table 3은 정지 공정과 R2R 연속 공정으로 제조된 각각의 coated conductor에 대한 다층 구조와 두께, 각 층에 대한 XRD omega scan과 phi scan으로부터 얻은 out-of-plane의 FWHM와 in-plane의 FWHM를 보여준다. NiW에 대한 in-plane의 FWHM은 7.0 $^{\circ}$ 로 Ni의

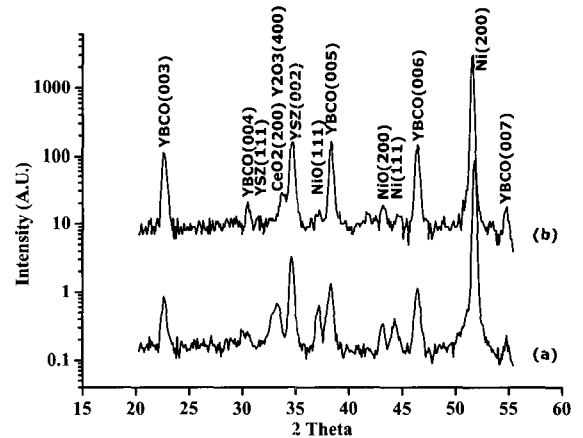


Fig. 1. XRD θ -2 θ scan of YBCO/ CeO_2 /YSZ/ Y_2O_3 on textured metal tape fabricated by (a) stationary process and (b) R2R continuous process.

Table 2. FWHM of CC fabricated by stationary process (CNM: can not measure).

	Thickness	ω -scan(deg.)	ϕ -scan(deg.)
YBCO	200 nm	7.4 (005)	12.3 (103)
CeO_2	25 nm	CNM	CNM
YSZ	330 nm	9.2 (002)	10.8 (111)
Y_2O_3	150 nm	6.5 (004)	CNM
Ni	50 μm	5.7 (002)	8.8(111)

Table 3. FWHM of CC fabricated by R2R continuous process (CNM: can not measure).

	Thickness	ω -scan(deg.)	ϕ -scan(deg.)
YBCO	285 nm	4.6 (005)	7.6 (103)
CeO ₂	7.5 nm	CNM	8.0(111)
YSZ	330 nm	7.9 (002)	7.3 (111)
Y ₂ O ₃	150 nm	6.6 (004)	7.2 (222)
3%W/Ni	50 μ m	5.9 (002)	7.0 (111)

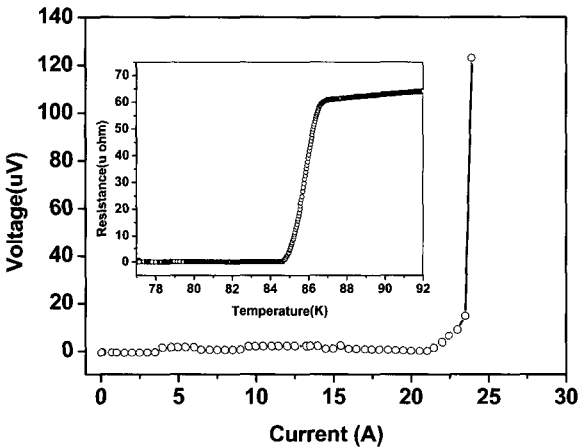


Fig. 2. I-V and T-R curve of YBCO CC fabricated by stationary PLD process.

8.8 °에 비해 2축 배향성이 더 좋았고, 이는 완층층을 통하여 초전도층까지 전달되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 초전도 선재의 전기적인 특성 평가를 위해 일반적인 4단자법을 사용하여 self field, 77 K에서 임계 전류 I_c 및 임계 온도 T_c 를 측정하였고, 1 μ V/cm의 기준을 적용하였다. Fig. 2는 정지 공정으로 제작한 coated conductor의 I_c 와 T_c 에 대한 I-V 및 T-R curve를 보여준다. 전류 통전 실험을 통한 통전 전류는 22 A였다. YBCO의 증착 두께를 측정하기 위해 YBCO층 위에 step을 만들고 여러 부분의 두께를 측정하여 평균하였다. 기판의 폭 2.9 mm와 200 nm 두께의 YBCO층으로 부터 계산된 임계 전류 (I_c)는 75.8 A/cm-width이고, 임계 전류 밀도(J_c)는 3.7 MA/cm²이다. 이때 임계 온도(T_c)는 85 K이었다.

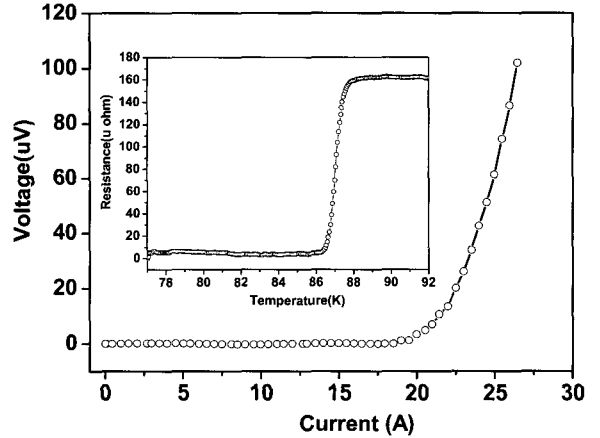


Fig. 3. I-V and T-R curve of YBCO CC fabricated by R2R continuous PLD process.

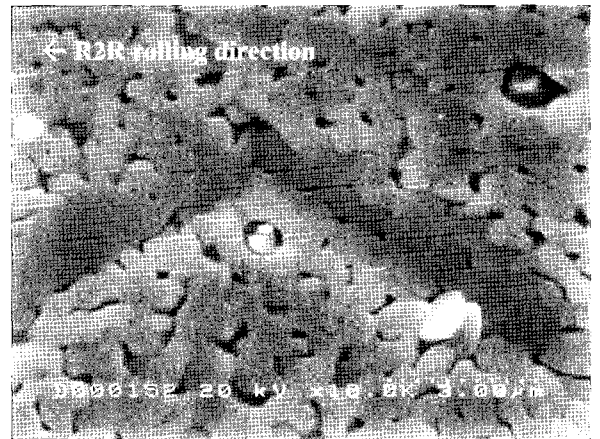


Fig. 4. SEM image of the YBCO film deposited by R2R continuous process.

Fig. 3은 R2R 연속 공정으로 제작한 coated conductor의 I_c 와 T_c 에 대한 I-V 및 T-R curve를 보여준다. T_c 는 86.5 K이었으며, 기판의 폭 3.3 mm와 두께 285 nm의 YBCO층을 통해 19 A의 전류가 통전되었고, 이로부터 계산된 I_c 는 57.5 A/cm-width이고, J_c 는 2.0 MA/cm²이다.

Fig. 4는 R2R 연속 공정으로 증착된 YBCO층 표면의 SEM image이며, 치밀하고 균일한 표면을 보여주고 있다.

IV. 결론

2축 배향된 금속 기판 위에 완충층부터 초전도층까지 PLD 방법으로 증착하여 coated conductor를 제조하였다. $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 완충층 구조를 갖는 RABiTS기판 위에 정지 공정과 R2R 연속 공정으로 YBCO층을 증착시켜 금속 기판의 배향성이 완충층을 거쳐서 초전도층까지 전달됨을 확인할 수 있었다. 정지 공정을 통해 제조된 coated conductor에서는 임계전류 75.8 A/cm-width, 임계온도 86.5 K, 임계전류밀도 3.7 MA/cm²의 초전도 특성을 얻었다. R2R연속 공정을 통해서 $I_c=57.5$ A/cm-width, $J_c=2$ MA/cm², $T_c=86$ K인 양질의 YBCO coated conductor를 제작할 수 있었다. R2R 연속 공정은 정지 공정에 비해 높은 증착 온도와 높은 PRR가 요구되며, 짧은 시료를 이용하여 장선 coated conductor 제작을 위한 R2R 연속 공정과 비슷한 환경에서 YBCO의 증착 조건을 알 수 있어 실제적인 장선의 YBCO coated conductor 제작에 있어서 도움이 될 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] V. Selvamanickan et al., "High-current Y-Ba-Cu-O coated conductor using metal organic chemical-vapor deposition and ion-beam-assisted deposition", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 11, no.1, pp. 3379-3381, March 2001.
- [2] Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, K. Takeda, and T. Saitoh, "Reel to reel continuous formation of Y-123 coated conductors by IBAD and PLD method", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 11, no.1, pp. 2816-2821, March 2001.
- [3] A. Usoskin, H. C. Freyhardt, A. Issaev, J. Dzick, J. Knoke, M. P. Oomen, M. Leghissa, and H. W. Neumueller, "Large-area YBCO-coated stainless steel tapes with high critical currents", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 13, no.2, pp. 2452-2457, June 2003.
- [4] M. W. Rupich et al., "YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS™ Process", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 13, no.2, pp. 2458-2461, June 2003.
- [5] R. Nemetschek, W. Prusseit, B. Holzapfel, J. Eickemeyer, U. Miller, and E. Maher, IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 13, no.2, pp. 2477-2480, June 2003.
- [6] V. Matisa, B. J. Gibbons, A. T. Findikoglu, S. Kreiskott, L. Bronisz, and D. Peterson, "Accelerated coated conductor program at Los Alamos National Laboratory", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 13, no.2, pp. 2488-2491, June 2003.
- [7] V. Selvamnicken, et al. "Scale up of high-performance Y-Ba-Cu-O coated conductors", IEEE Trans. Appl. Superconductivity, vol. 13, no.2, pp. 2492-2495, June 2003.
- [8] A. Goyal et al., "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of Y-Ba-Cu-O thick films on biaxially textured metals", Appl. Phys. Lett., vol. 69, p1795, 1996.
- [9] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, and O. Kohno, "Biaxially aligned YBCO thin film teapes", Physica C, vol. 185, p.1959, 1991.
- [10] K. Hasegawa et al., "In-plane aligned YBCO thin film tape fabricated by pulsed laser depositon", Proceedings of ICEC16, Saporu, Japan, p.21, 1996.