

## The humidity effect of YBCO film by TFA-MOD process

Seok Hern Jang<sup>a</sup>, Jun Hyung Lim<sup>a</sup>, Kyung Min Yoon<sup>a</sup>, Seung Yi Lee<sup>a</sup>, Kyu Tae Kim,  
Chang Min Lee<sup>a</sup>, Jinho Joo<sup>\*,a</sup>, Wansoo Nah<sup>b</sup>, Hee-Gyoun Lee<sup>c</sup>, Gye-Won Hong<sup>c</sup>

<sup>a</sup> School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

<sup>b</sup> School of Information and Computer Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

<sup>c</sup> The department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung, Korea

Received August 2006

## TFA-MOD법으로 제조된 YBCO 박막의 습도분압 효과

장석현<sup>a</sup>, 임준형<sup>a</sup>, 윤경민<sup>a</sup>, 이승이<sup>a</sup>, 김규태<sup>a</sup>, 이창민<sup>a</sup>, 주진호<sup>\*,a</sup>,  
나완수<sup>b</sup>, 이희균<sup>c</sup>, 홍계원<sup>c</sup>

### Abstract

We fabricated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) films on (001)  $\text{LaAlO}_3$  substrates prepared by metal organic deposition (MOD) method using trifluoroacetate (TFA) solution and evaluated the effects of the humidity on the microstructure, phase purity, and critical properties. The films calcined at  $430^\circ\text{C}$  were fired at  $775^\circ\text{C}$  at 0%, 4.2%, 12.1%, and 20.0% humidified Ar gas mixed with 0.1%  $\text{O}_2$ . We observed that the amount of  $\text{BaF}_2$  phase was effectively reduced and that a sharp and strong biaxial texture formed under a humidified atmosphere, leading to increased critical properties. For the films fired at 0% humidity, the  $T_C$  and  $I_C$  were undetectably small. When the humidity was increased to 4.2%, the corresponding  $T_C$  (onset) and  $I_C$  were increased to 90.5 K and 8 A/cm-width, respectively. For the films at the humidity range of 12.1-20.0%, the  $I_C$  was found to be 35 A/cm-width. According to the results of the XRD, pole-figure, and SEM, these improved critical properties are probably attributed to the formation of a purer YBCO phase, larger grain size, and stronger c-axis orientation.

*Keywords* : Critical current, Humidity, Pole-figure, TFA-MOD process, YBCO

### I. Introduction

2세대 초전도 선재인 YBCO 박막선재는 고자장 하에서도 우수한 임계전류밀도( $J_C$ )를 가지며

로 고자장 전력기기에 응용될 수 있다. YBCO 박막선재는 주로 PVD(Physical Vapor Deposition) CVD(Chemical Vapor Deposition), LPE(Liquid Phase Epitaxy), MOD(Metal Organic Deposition) 등의 다양한 증착방법이 이용되고 있다. 이들 공정 중 MOD법은 금속 이온비 조절이 용이하고 증착물질의 제약이 적으며 진공장비를 사용하

\*Corresponding author. Phone : +82 31 290 7385

Fax : +82 31 290 7371, e-mail : jinho@skku.ac.kr

지 않으므로 제조비용을 낮출 수 있는 장점들을 가진다. 특히 TFA-MOD법은 열처리 공정 중 습도분압( $P_{H_2O}$ )에 따라  $BaF_2$ 의 중간상이 열분해과정(pyrolysis)을 거쳐 제 2상의 형성을 억제하고  $3.6 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> 이상의 우수한 임계전류 밀도( $J_c$ )를 가지는 박막선재를 제조할 수 있는 것으로 보고되었다 [1].

일반적으로 TFA-MOD법은 금속아세테이트(metal-acetate)를 TFA(trifluoroacetic acid)에 용해하여 용액을 제조하고, 기판에 코팅과 열처리를 통해 박막을 형성시키는 공정이다. 코팅된 전구박막은 하소 후  $BaF_2$ 가 상당량 잔존하며 상형성 열처리 공정 동안에 적절한 습도분압에 따라 분해되어 박막을 형성하게 된다. 그러나 낮은 습도분압은 전구물질간 불완전한 반응을 야기하며  $BaF_2$ 와 같은 2상의 형성과 그에 따른 낮은 집합도에 의해 임계특성의 저하가 발생하게 된다.

TFA-MOD법을 이용한 YBCO 박막선재의 제조는 많은 연구[1-4]가 진행되고 있지만 열처리 공정 중 습도분압에 따른 박막의 미세조직, 임계전류, 임계온도와의 관계는 체계적인 연구가 진행되고 있지 않다. 특히 습도분압에 따른 2상의 형성이 집합조직의 거동에 영향을 미치는 정도는 보고되지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 TFA-MOD법을 이용하여  $LaAlO_3$ (LAO) 단결정 위에 YBCO 박막을 제조하였으며, 습도분압을 달리하여 박막의 미세조직과 집합조직의 변화를 관찰하고 그에 따른 임계특성을 평가함으로써 최적 열처리 조건을 확립하고자 하였다.

## II. Experimental

전구체 용액을 제조하기 위해 Y-, Ba-, Cu-acetate를 1:2:3의 금속이온비가 되도록 측량하여 TFA에 1.5 M의 농도로 용해하였다. 용액은 74°C에서 4 시간 동안 환류냉각(refluxing)하여 침전물이 없는 청색 용액을 제조하였으며 잔류 TFA 및 아세트산(acetic acid) 제거를 위해

메탄올로 희석하여 감압증류를 3회 반복하였다. 감압증류 후 청색 잔류물에 고순도 메탄올을 첨가하여 3 M의 농도가 되도록 최종 용액을 제조하였으며 (001)LAO 단결정 기판을 32 mm/min의 일정속도로 dip 코팅하여 150°C의 진공분위기로 건조하였다. 코팅된 기판은 잔류 유기물 분해를 위한 하소 열처리(calcinations)와 YBCO상 형성을 위한 상형성 열처리(firing)로 나누어서 T. Araki에 의해 이미 최적화된 열처리공정[5]을 기본으로 하여 열처리 하였다. 하소 열처리는 430°C에서 습도분압 12.1%를 사용하여 16시간 동안 산소분위기로 열처리 하였으며, 상형성 열처리는 775°C에서 습도분압에 따른 박막의 특성을 평가하기 위해 0%-20.0%의 습도분압을 가진 Ar-1000 ppm O<sub>2</sub> 분위기로 세분하여 4시간 동안 열처리한 후, 450°C 산소분위지에서 10시간 열처리 하였다.

습도분압에 따른 박막의 미세조직을 평가하기 위해 주사전자현미경(ESEM-FEG, XL-30)을 이용하였으며, YBCO 박막의 상형성 및 집합도는 X-ray goniometer(BRUKER-AXS, D8 discover)를 이용하여 분석하였다. 임계온도는 온도조절기(LakeShore, Model 330)와 헬륨냉동기(CTI Model)를 사용하여 인가전류 10 mA로 측정하였고, 임계전류는 4 단자법(four-point probe)을 이용하여 77 K, 0 T에서 1  $\mu$ V/cm 기준으로 측정하였다.

## III. Results and discussion

상형성 열처리 중 습도분압에 따른 박막의 조성을 관찰하기 위해 다양한 습도분압에서 박막을 열처리하고 XRD 패턴을 분석하였다. Fig. 1은 775°C에서 0%-20.0% 범위의 습도분압으로 상형성 열처리한 박막의 XRD패턴이다. 모든 습도분압에서 박막들은 표면에 평행하게 YBCO (001)면들이 c-축 배향성을 가지고 있음을 관찰할 수 있다. 습도분압 0%에서 열처리된 박막의 경우 YBCO의 강도가 매우 낮은 값을 가지며  $BaF_2$ 를 포함한 기타 2상이 존재하며, 반면

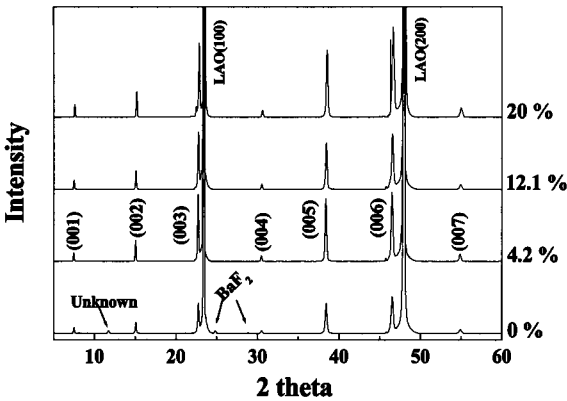
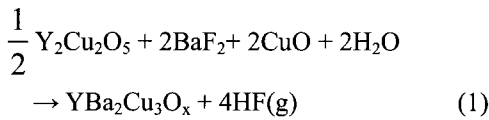


Fig. 1. The XRD patterns of the films fired at 775°C in 0-20.0% humidified Ar gas mixed with 1000 ppm oxygen

에 습도분압을 4.2% 이상으로 증가시켰을 경우 YBCO(00*l*) 면들은 강도값(intensity)이 증가하였고 2상은 존재하지 않았다. 이러한 이유는 습도분압 0%에서 상형성한 박막의 경우 결정립 성장이 제한되어 낮은 c-축 배향성과 함께 BaF<sub>2</sub>상의 충분한 분해가 일어나지 못해 낮은 강도값과 2상이 잔류하는 것으로 판단된다. 그러므로 상형성 과정에서 습도의 공급여부에 따라 YBCO상의 합성 및 성장과 BaF<sub>2</sub>상을 포함한 2상의 완전한 분해 및 제거가 결정되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 열처리 공정 중 전구박막의 분해와 YBCO상의 형성에 대한 전체적인 반응은 다음과 같다 [3].



이 반응은 열처리 공정 중 H<sub>2</sub>O 분위기에 의해 전구박막내의 Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaF<sub>2</sub>, CuO들이 결합과 분해과정을 거쳐 YBCO와 기체 상태의 HF가 발생하게 되는 것을 나타낸다. 따라서 상형성 열처리중 습도가 공급되지 않을 경우 불완전한 반응에 의해 2상이 잔류하게 되며 YBCO상의 형성정도(formability)와 순도(purity)를 감소시킬 것이다.

습도분압에 따른 박막의 집합조직을 분석하

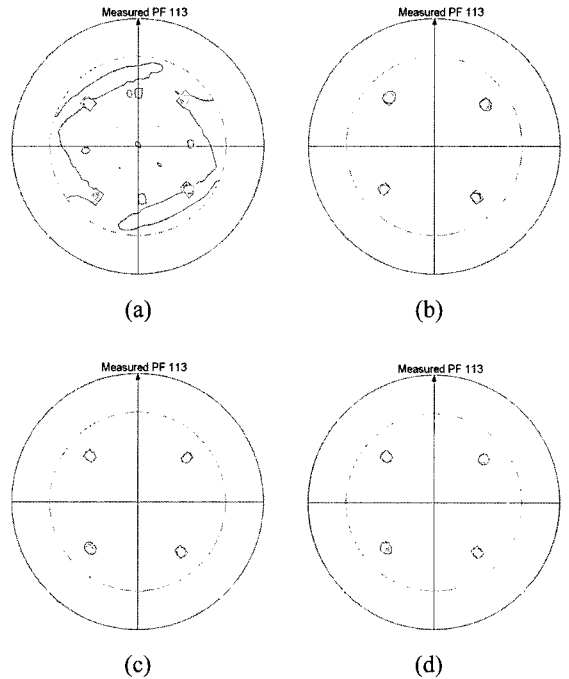


Fig. 2. The (113) pole-figures of the films fired at 775°C in (a) dry (0%), (b) 4.2%, (c) 12.1%, and (d) 20% humidified Ar gas mixed with 1000 ppm oxygen.

기 위해 (113) 극점도를 측정하여 Fig. 2에 나타냈다. YBCO박막은 습도분압 0%를 제외한 모든 습도분압에서 양축정렬된 cube 집합조직이 형성되었고, 우수한 극점도 대칭성(pole symmetry)을 가지는 것으로 관찰되었다. Fig. 2(a)의 습도분압 0%의 경우 cube 집합조직 외에 다른 성분(minor texture component)이 관찰되었으며 이는 BaF<sub>2</sub>와 기타 2상들이 박막내에 잔류하기 때문으로 판단된다. 이는 식 (1)의 반응에서 불완전 반응에 의해 잔류하는 BaF<sub>2</sub>와 같은 2상들이 YBCO 집합조직의 형성을 방해하는 것으로 사료된다. 습도분압 4.2%-20.0%에서 열처리된 박막의 경우 다른 성분이 존재하지 않는 강한 cube 집합조직 형성과 함께 우수한 극점도 대칭성을 가지는 것으로 평가되었다. 이것은 Fig. 1에서와 같이 상형성 과정에서 습도의 공급에 의해 BaF<sub>2</sub>와 같은 2상이 충분히 분해되어 높은 강도값을 가지는 YBCO cube 집

합조직이 형성되었기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과는 TFA-MOD법을 사용한 박막선재에 있어 XRD 분석을 통해 습도분압에 따른 YBCO(005) 피크의 상대강도 값을 비교하여 집합조직을 평가한 T. Araki의 연구결과와도 일치한다 [4].

습도분압에 따른 박막의 극점도 강도값과 반가폭(FWHMs; full-width at half-maximums)을 측정하여 Table 1에 나타냈다. 습도분압 0%, 4.2%, 12.1%, 20.0%에서 열처리한 박막의 강도값은 각각 17.4, 130.79, 139.7, 125.4로 측정되었다. 또한 in-plane 반가폭은 각각 8.5°, 5.5°, 5.3°, 5.4°로 측정되었으며 out-of-plane 반가폭은 각각 7.9°, 5.2°, 5.4°, 5.4°로 측정되었다. 이것은 낮은 강도값과 높은 반가폭을 가지는 습도분압 0%를 제외하고 4.2%-20.0% 범위에서 습도분압에 따른 극점도 강도값과 반가폭에는 큰 차이가 없음을 나타낸다.

Fig. 3은 습도분압에 따른 YBCO 박막의 미세조직을 나타낸다. 모든 박막에서 미세균열(micro-crack)은 관찰되지 않았으며 c-축 배향성을 가지는 결정립이 형성되었음을 관찰할 수 있다. 반면에 박막의 표면 미세조직은 습도분압에 따라 변화하며 습도분압 0%의 경우 YBCO 결정립은 매우 미세하며 2상으로 판단되는 입자들이 형성된 것을 관찰하였다. 이러한 입자들은 EDX 분석결과  $BaF_2$ 상으로 판단되며, 4.2% 이상의 습도분압에서 열처리한 박막의 경우  $BaF_2$ 는 발견되지 않았으며 이는 XRD 분석결과와도 일치한다. 또한 습도가 공급된 경우 YBCO 결정립 크기는 증가하였으며 박막의 밀도도 함께 증가하여 기공(pore)들의

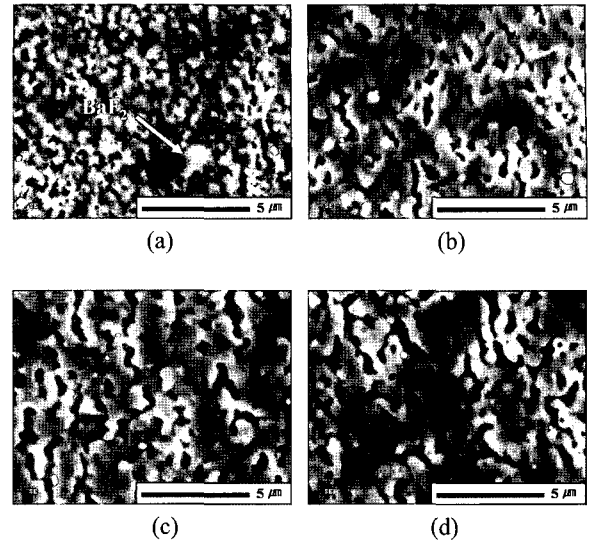


Fig. 3. SEM micrographs of the films fired at 775°C in (a) dry (0%), (b) 4.2%, (c) 12.1%, and (d) 20% humidified Ar gas mixed with 1000 ppm oxygen.

개체수는 결정립 성장에 의해 감소하는 것으로 보인다.

Fig. 4는 습도분압에 따른 임계온도( $T_C$  zero)의 변화를 나타낸다. 습도분압 0%에서 열처리된 박막의 경우 임계온도는 측정되지 않았으며, 임계온도는 일반적으로 격자내 산소함량과 산소의 ordering에 매우 민감하게 의존[6]하므로 이 박막에서 임계온도가 측정되지 않은 직접적인 원인은 YBCO 격자내의 낮은 산소함량과 함께  $BaF_2$ 를 포함한 2상이 존재하여 순수한 YBCO상이 형성되지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 습도분압 4.2%의 경우 임계온도의 전이구간( $T_C$  onset-zero)은 각각 92 K-90.5 K로 측정되었고 더 높은 습도분압(12.1%-20.0%)에서도 4.2%와 유사한 임계온도와 함께 좁은 임계온도 전이구간을 가지는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 습도분압에 대한 박막들의 임계전류( $I_C$ )와 임계전류밀도( $J_C$ )를 나타낸다. 습도분압 0%에서 열처리된 박막의 임계전류는 측정되지 않았으며 이것은 박막내에  $BaF_2$ 를 포함한 2상이 상당량 존재하고 낮은 산소함량에 따른 임계온도가 측정되지 않았기 때문이다. 또한  $BaF_2$ 와 같은 2상들은 일반적으로 YBCO 결정립 사

Table 1. The FWHMs and intensity of the films fired at 775°C in 0%-20.0% humidified Ar-1000 ppm  $O_2$  gas.

FWHM \ Humidity	0%	4.2%	12.1%	20.0%
Intensity	17.4	130.79	139.7	125.4
In-plane	8.5	5.5	5.3	5.4
Out-of-plane	7.9	5.2	5.4	5.4

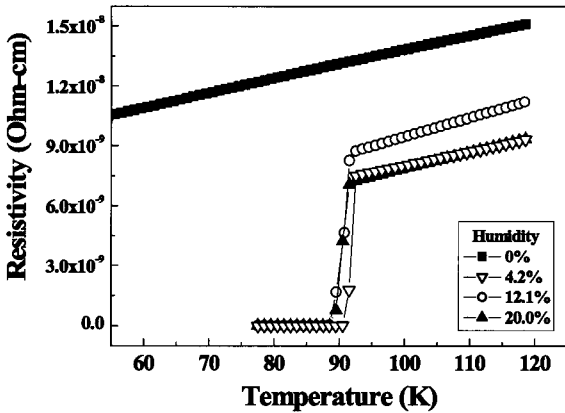


Fig. 4. The  $T_C$  value of the films fired at  $775^\circ\text{C}$  in 0-20% humidified Ar gas mixed with 1000 ppm oxygen.

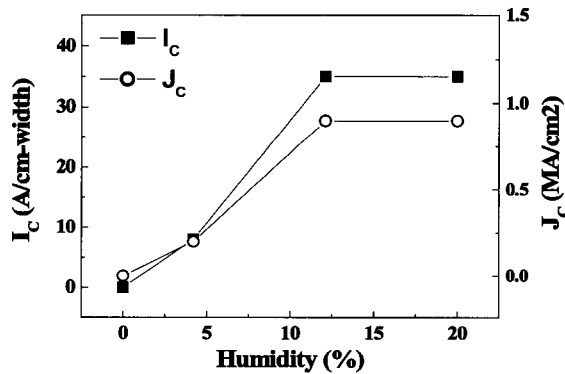


Fig. 5. The  $I_c$  and  $J_c$  value of the films fired at  $775^\circ\text{C}$  in 0-20% humidified Ar gas mixed with 1000 ppm oxygen.

이에 존재하는 것으로 알려져 있으며, 결정립들간의 weak-link[7]를 증가시켜 임계전류가 감소하는 경향을 보이게 된다. 반면에 습도분압 4.2%의 경우 8 A/cm-width( $J_c=0.2 \text{ MA/cm}^2$ )의 임계전류가 측정되었으며, 12.1%-20.0%의 범위에서 열처리된 박막의 경우 35 A/cm-width ( $J_c=0.9 \text{ MA/cm}^2$ )로 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 XRD, 극점도, 미세조직 분석 결과에서 확인 하였듯이 습도분압 증가에 따라 순수한 YBCO상의 형성, 양축정렬된 집합조직, 높은 밀도를 가지는 미세조직, 그리고 결정립 크기의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 따라서  $775^\circ\text{C}$ 의 상형성 열처리 온도에서 습도분압 12.1%-20.0% 범위가 최적의 상형성 열처리 조

건인 것으로 판단된다.

#### IV. Conclusions

본 연구에서는 TFA-MOD법을 이용하여 LAO 단결정 위에 YBCO 박막을 제조하였다. 박막은 상형성 열처리 공정 중 습도분압을 조절하여 제조하였으며, 이에 따른 박막의 미세조직, 집합도, 임계특성 등을 평가하여 상형성 열처리 중 최적의 습도분압을 확립하고자 하였다.

YBCO 박막의 임계특성은 습도분압에 민감하게 의존하였으며 습도분압 증가에 따라  $\text{BaF}_2$ 를 포함한 2상은 효과적으로 감소하였고 강한 집합조직을 가지는 박막이 형성되었다. 박막은 습도분압 0%에서는 임계온도와 임계전류값이 매우 낮은 값을 가지나 4.2%-20.0%의 범위에서는 임계온도가 약 90.5 K, 12.1%-20.0%의 범위에서 임계전류는 35 A/cm-width( $J_c=0.9 \text{ MA/cm}^2$ )으로 크게 향상되었다. 습도분압의 증가에 따라 임계특성이 향상된 이유는 순수한 YBCO상의 형성, 양축정렬된 집합조직, 높은 밀도를 가지는 미세조직, 그리고 결정립 크기의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

#### Acknowledgments

이 연구는 산업자원부, 전력산업연구개발사업 과제(R-2004-0-194)의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### References

- [1] T. Izumi *et al.*, "Progress in development of coated conductors by TFA-MOD processing", *Physica C*, 412-414, 885-889, (2004).
- [2] B. zhao *et al.*, "Effect of precursor stoichiometry on the superconducting properties of fluorine-free sol-gel YBCO thin films", *Physica C*, 386, 348-352, (2003).
- [3] T. Honjo *et al.*, "Fabrication and growth mechanism of

- YBCO coated conductors by TFA-MOD process”, *Physica C*, 392-396, 873-881, (2003).
- [4] T. Araki *et al.*, "Review of a chemical approach to YBCO-coated superconductors-metalorganic using trifluoroacetates", *Supercond. Sci. Technol.*, 16, R71-R94, (2003).
- [5] T. Araki *et al.*, "Large-area uniform ultrahigh- $J_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  film fabricated by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates" *Supercond. Sci. Technol.*, 14, L21-L24, (2001).
- [6] K. conder, "Oxygen diffusion in the superconductors of the YBCO family", *Mat. Sci. & Eng:R.*, 32, 41-102, (2001).
- [7] Y. -A. Jee *et al.*, "Texture development and superconducting properties of YBCO thin films prepared by a solution process in low oxygen partial pressure", *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 285-291, (2001).