Progress in Superconductivity Vol.7 No.2 pp135-139 30 April 2006

Effect of heat-treatment parameter of YBCO film by TFA-MOD process

Seok Hern Jang[a], Jun Hyung Lim[a], Kyu Tae Kim[a], Jin Sung Lee[a], Kyung Min Yoon[a], Jinho Joo[*,a], Hee-Gyoun Lee[b], Gye-Won Hong[b]

[a] *School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea*

[b] *The department of Electronic Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung, Korea*

Received August 2005

TFA-MOD법에 의한 YBCO 박막의 열처리변수 효과

장석헌[a], 임준형[a], 김규태[a], 이진성[a], 윤경민[a], 주진호[*,a], 이희균[b], 홍계원[b]

Abstract

We fabricated YBCO coated conductors (CCs) by TFA-MOD process and evaluated microstructure, texture formation, and critical temperature (T_C) and current (I_C). YBCO precursor solution was synthesized using metal-trifluoroacetates and dip coated on $LaAlO_3$ (LAO) substrate. The phase formation and microstructure was characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) and the degree of texture was evaluated by pole-figure analysis.

The CC was heat-treated in various calcining temperatures (370 ℃-460 ℃) and firing temperatures (750 ℃-800 ℃). As fired at 775 ℃ for 4h, the CC had the highest T_C of 89.5 K and I_C of 40 A/cm-width (J_C=2.0 MA/cm^2). Microstructural observation indicated that the YBCO film was dense and homogeneous and had a strong cube texture without formation of second phase and its in-plane full-width at half-maxima ; 5.2° under optimum condition.

Keywords : critical current, pole-figure, TFA-MOD process, trifluoroacetates, YBCO coated conductor

I. Introduction

고온 초전도체의 우수한 전기적 특성을 모터, 변압기, 전류인입선, 송전선 등의 초전도 전력기기에 응용하기 위해서는 장선의 초전도 박막선재가 요구된다. 특히 YBCO 박막선재는 고자장하에서도 우수한 임계전류밀도(J_C)를 가지기 때문에 고효율 초전도자석(superconducting magnet)에 응용이 가능하다. YBCO 박막선재의 주요 제조법으로는 PLD(pulsed laser deposition), MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), co-evaporation, MOD(metal organic deposition)등의 증착법이 이용되고 있다. *Ex-situ* 공정을 사용하는 MOD법은 화학조성비의 조절이 용이하고, 진공장비를 사용하지 않으므로 경제적 이점을

*Corresponding author. Phone : +82 31 290 7385,
Fax : +82 31 290 7371, e-mail : jinho@skku.ac.kr

가지며, 증착물질의 제약이 적다는 장점을 가진다. 특히 A. Gupta 등[1]이 최초로 보고한 TFA-MOD법은 열처리 공정 중 습기 분위기에서 분해가 용이한 BaF_2의 중간상을 형성하여 열분해과정(pyrolysis)중 발생되는 $BaCO_3$ 중간상 형성을 억제하여 높은 임계전류(I_C)를 가지는 박막을 제조할 수 있다.

일반적으로, TFA-MOD법은 금속(Y, Ba, Cu) acetate를 TFA(trifluoroacetic acid)에 용해시킨 후 다시 유기용제로 적당한 점도를 가지도록 희석하여 전구체 용액을 제조하고, 기판(substrate)에 dip 또는 spin 코팅하고 열처리하여 박막을 제조하는 방법이다. TFA-MOD법을 이용한 YBCO 박막선재의 제조는 많은 연구[2-3]가 진행되고 있지만 열처리 온도에 대한 박막의 미세조직, 임계전류, 임계온도와의 관계는 체계적인 연구가 진행되고 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 TFA-MOD법을 이용하여 $LaAlO_3$(LAO) 단결정 위에 YBCO 박막을 제조하였으며, 열처리 온도를 달리하여 박막의 미세조직, 임계전류와 임계온도 변화를 평가함으로써 최적 열처리 조건을 확립하고자 하였다.

II. Experimental

TFA-MOD 전구체 용액을 제조하기 위해 Y-, Ba-, Cu-acetate를 1:2:3의 금속이온비를 가지도록 측량하여 TFA에 2 M의 농도가 되도록 상온에서 용해하였다. Metal-acetate가 용해된 용액은 4 시간동안 75℃에서 환류 냉각하여 침전물이 없는 청색 용액을 제조하였으며, 이후 잔류 아세트산과 TFA를 제거하기 위해 메탄올로 희석하고 감압증류를 3회 반복하였다. 전구체 용액은 LAO 단결정 기판에 32 mm/min의 일정속도로 dip 코팅하여 150℃의 tube로에서 진공분위기로 10 분간 건조하였다. 전구체 용액이 코팅된 기판은 유기물 분해를 위한 하소(calcining) 열처리와, YBCO 상을 형성하기 위한 상형성 열처리로 나누어 열처리 하였다. 하소 열처리는 370℃-460℃의 범위에서 30℃간격으로 수분을 포함한 산소 분위기에서 열처리 하였으며, 수분분압(P_{H2O}) 12.1%을 사용하였다. 상형성 열처리는 750 ℃-800 ℃ 범위에서 25 ℃의 간격으로 Ar-1000 ppm O_2 분위기에서 수분분압(P_{H2O}) 12.1%을 사용하여 4 시간 열처리한 후, 450 ℃ 산소분위기에서 5시간 열처리하였다.

TFA-MOD법으로 제조된 박막의 미세조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하였으며, YBCO 박막의 상형성 및 집합도는 x-ray goniometer를 이용하여 분석하였다. 임계온도는 온도조절기(LakeShore, Model 330)와 헬륨냉동기(CTI)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

그림 1은 400 ℃에서 하소한 후 750 ℃, 775 ℃, 800℃에서 열처리한 YBCO 박막의 XRD 패턴이다. 750 ℃에서 열처리한 박막은 낮은 YBCO (00*l*)의 강도값(intensity)을 가지며, 이는 낮은 열처리 온도로 인해 결정립 성장이 제한되고, 또한 c-축 배향성이 잘 발달되지 않은 것으로 판단되며 T. Araki의 보고와도 일치한다 [3]. 775 ℃와 800 ℃에서 상형성한 박막은 우수한 c-

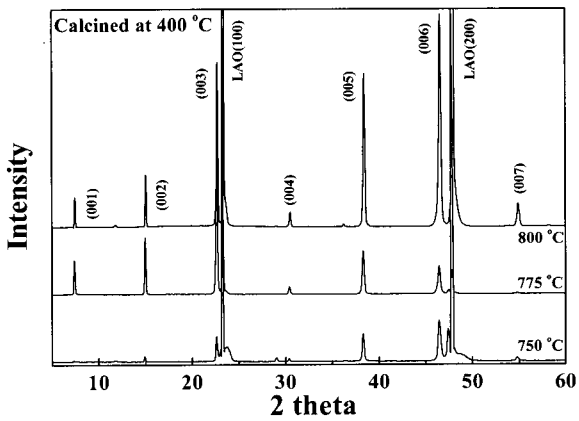

Fig. 1. The XRD patterns of the films fired at 750 ℃, 775 ℃, and 800℃ after calcining at 400 ℃.

축 배향성을 확인할 수 있으며, 상형성 온도증가에 따라 YBCO(00*l*)의 강도는 증가하는 경향을 보인다. 이는 YBCO 박막이 LAO(100) 기판 위에서 상형성 온도증가와 함께 YBCO(00*l*) epitaxial 성장이 발달함을 나타낸다. 또한, 모든 상형성 온도에서 YBCO 상 이외의 2상은 관찰되지 않았으며, 750 ℃ 이상에서 BaF_2 및 2상이 충분한 분해가 일어났음을 알 수 있다.

상형성온도에 대한 YBCO 박막의 미세조직을 관찰하기 위해 400 ℃에서 하소한 후 750 ℃, 775 ℃, 800 ℃에서 열처리한 박막의 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 모든 온도에서 박막표면에 미세 균열(micro-crack)과 2상 등은 관찰되지 않았다. 그러나 온도 증가에 따라 박막은 표면형태의 변화가 있었으며, 그림 2(a)의 750 ℃에서 열처리한 박막의 경우 전 영역에 걸쳐 a/b-축 결정립(needle-shaped grains)이 다수 관찰되었다. 이러한 a/b-축 방향성을 가지는 결정립은 YBCO 박막의 임계전류를 저하시키는 것으로 보고되고 있다 [4].

반면에, a/b-축 결정립들은 그림 2 (b)와 (c)에 보여지듯이 온도 증가에 따라 감소되며 c-축 방향으로 정렬하려는 경향을 보이는데 이는 XRD 결과와 일치한다. 또한, 775 ℃에서 800 ℃로 온도가 증가하면 판상형의 c-축 결정립들의 크기와 밀도는 증가하며 공공(pore)들은 감소하는 경향을 보인다. 상형성 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화는 다른 연구의 보고와도 일치하며[5], 온도의 증가에 따라 박막 내의 증가된 확산 에너지에 의한 물질이동이 활발하게 되고 이에 따라 박막의 밀도와 결정립 크기가 증가하여 공공의 감소가 일어난 것으로 판단된다.

그림 3에 XRD 시편의 극점도 분석으로부터 측정된 in-plane 반가폭(FWHM; full-width at half-maximum)과 강도값을 나타내었다. 750 ℃와 800 ℃에서 상형성한 YBCO 박막의 반가폭과 강도값은 각각 5.8°와 48.6, 8.3°와 40.9의 값을 가지며, 775 ℃에서 상형성한 박막의 경우 5.2°와 103.9의 우수한 반가폭과 강도값을 가진다. 즉, in-plane 반가폭과 강도값은 상형성 온도가 증가함에 따라 향상되어 775 ℃에서 가장 우수한 값을 보이다가 다시 저하되는 경향을 보인다. 집합도와 강도값은 결정립 크기와 a/b-축 결정립의 존재, 2상 유무, 그리고 박막 밀도등에 의존하므로 이러한 결과로 미루어 775 ℃에서 열처리한 박막에서 상대적으로 균일하고 우수한 미세조직이 형성된 것으로 판단된다. 800 ℃에서 열처리한 시편의 집합조직이 775 ℃의 시편에 비하여 저하된 원인은 정확하게 관찰되지 않았다. 일반적으로 열처리온도에 따른

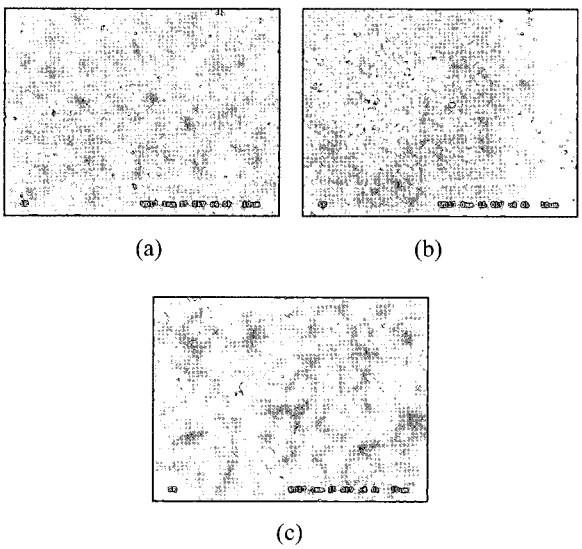

Fig. 2. SEM micrographs of films fired at (a) 750℃, (b) 775℃, and (c) 800℃ after calcining at 400 ℃.

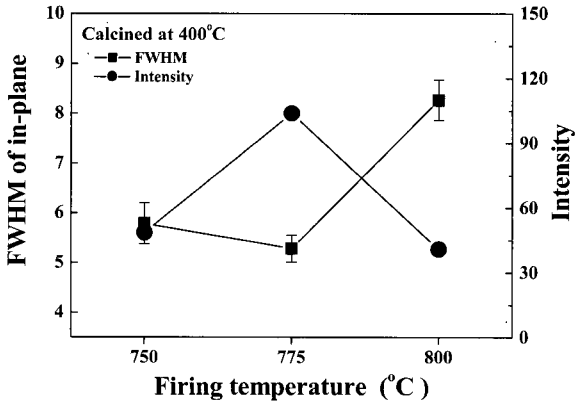

Fig. 3. The FWHM in-plane and intensity of film fired at 750 ℃, 775 ℃, and 800 ℃ after calcining at 400 ℃.

집합조직의 감소는 부분적으로 미세한 2상 입자들의 존재와 연관이 있는 것으로 이해되나 그림 1의 XRD 분석에서는 두 시편에서 조성의 차이가 관찰되지 않았다. 매우 미세한 2상의 입자가 존재할 경우에는 XRD 분석으로 관찰이 어려우므로 향후 Raman과 HR-TEM분석 등을 이용하여 원인을 규명하여야 할 것으로 사료된다.

그림 4에 YBCO 박막의 하소와 상형성 온도에 대한 박막들의 임계전류를 나타내었다. 750 ℃에서 상형성된 박막의 경우에는 하소온도에 관계없이 임계전류가 측정되지 않았으며 775 ℃에서는 가장 높은 임계전류값을 보이며, 이후 800 ℃에서는 임계전류가 다소 감소하는 경향을 보인다. 750 ℃에서 열처리한 박막에서 임계전류가 측정되지 않은 원인으로는 미세조직에서 관찰된 다수의 a/b-축 결정립의 존재와 이에 따른 박막의 치밀화 정도의 감소 때문인 것으로 사료된다. 반면에, 775 ℃의 박막에서 우수한 임계전류가 측정된 원인은 상형성 온도 증가에 따라 a/b-축 결정립의 급격한 감소와 함께 미세조직과 집합도가 개선되고 결정립 크기가 증가하면서 박막의 치밀화가 진행된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 이러한 경향은 앞선 박막의 미세조직 분석, 극점도의 반가폭 분석 결과와도 일치한다. 그리고 상형성 온도가 800 ℃로 증가하면서 임계전류가 다시 감소하는 원인으로 775 ℃에서 상형성된 박막과 비교하여 극점도의 반가폭이 5.2°에서 8.3°로 증가하여 집합도 저하에 의한 영향으로 사료된다.

775 ℃에서 상형성된 박막에서 370 ℃의 가장 낮은 온도로 하소한 박막의 경우에는 18 A/cm-width의 낮은 임계전류가 측정되었고, 400 ℃, 430 ℃, 460 ℃로 하소온도를 증가시키면 각각 40, 40(≈J_C:2.0 MA/cm^2), 35 A/cm-width의 우수한 임계전류가 측정되었다. 이러한 경향은 하소온도 증가에 따라 박막에 존재하는 잔류 유기물의 충분한 분해와 제거가 일어났으며, 775 ℃의 열처리에서도 하소온도 증가에 따라 a/b-축 결정립 감소와 미세조직이 향상된 것이 원인으로 사료된다. 따라서, 열처리 온도에 대한 임계전류의 결과로 미루어 400 ℃ 이상의 하소온도와, 775 ℃의 상형성온도가 최적의 열처리 온도로 판단된다.

그림 5에 400 ℃에서 하소한 후 여러 상형성 온도에서 열처리한 YBCO 박막의 임계온도(T_C zero)와 전이온도 구간(ΔT_C)을 나타내었다. 750 ℃에서 상형성한 박막의 경우 82.5 K의 낮은 임계온도와 8 K의 넓은 전이온도 구간을 가지고 있다. 임계온도는 격자내 산소함량과 산소의 ordering에 매우 민감하게 의존하므로[6], 이 박막이 낮은 임계온도와 넓은 전이온도 구간을

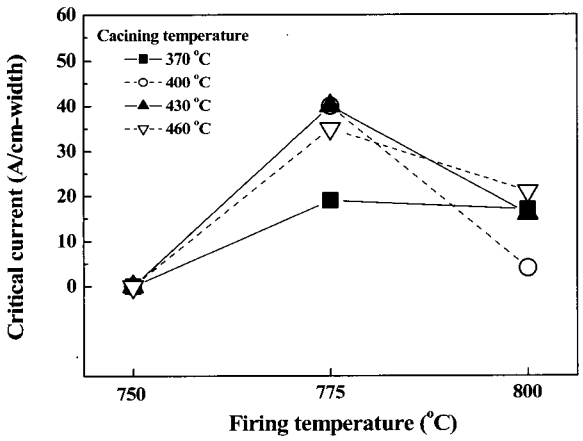

Fig. 4. Heat-treatment temperature dependence of the critical current.

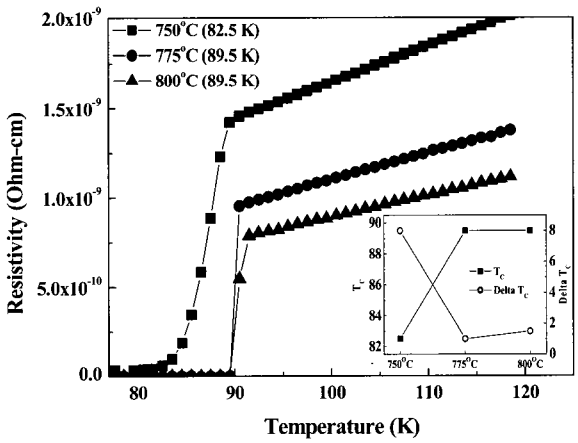

Fig. 5. Critical temperatures of films fired at 750 ℃, 775 ℃, and 800 ℃ after calcining at 400 ℃.

가지는 원인은 YBCO 구조 내의 낮은 산소 함량이 직접적인 원인인 것으로 사료된다. 이러한 낮은 임계온도는 그림 4에서와 같이 이 온도에서 상형성한 시편의 임계전류값이 거의 나타나지 않은 원인 중 하나로 생각된다. 반면에, 775 ℃와 800 ℃에서는 89.5 K의 높은 임계온도와 2 K 이하의 전이온도 구간을 가지며, 간접적으로 격자 내의 산소함량이 7.0에 가까울 것으로 판단된다.

IV. Conclusions

TFA-MOD법을 이용하여 LAO 단결정 위에 YBCO 박막을 제조하였다. 박막은 하소 및 상형성 열처리 온도를 변화하여 제조하였으며 미세조직, 집합도, 2상 형성, 임계특성등을 평가하였다. 제 2상의 존재는 확실하게 관측되지 않았으며, 400 ℃에서 하소한 후 750 ℃에서 상형성한 박막에서는 82.5 K의 낮은 임계온도를 가지며 임계전류는 측정되지 않았다. 그리고 775 ℃와 800 ℃에서 열처리된 박막에서는 결정립의 c-축 성장과 함께 89.5 K의 임계온도와 각각 40, 35 A/cm-width의 우수한 임계전류값이 측정되었다. 이러한 우수한 임계온도와 임계전류를 가지는 원인으로는 치밀한 박막과 높은 집합도를 가지며, 2상과 a/b-축 결정립이 형성되지 않은 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

Acknowledgments

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

References

[1] A. Gupta *et al.*, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors", Appl. Phys. Lett., 52, 2077-2079, 1988

[2] Hirosh Fuji *et al.*, "Fabrication processing of Y123 coated conductors by MOD-TFA method", Physica C, 378-381, 1013-1016, 2002

[3] T. Araki *et al.*, "Review of a chemical approach to YBCO-coated conductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates", Supercond. Sci. & Tec., 16, R71-R94, 2003

[4] J. A. Smith *et al.*, "High critical current density thick MOD-derived YBCO films", IEEE Trans. on Appl. Supercond., 9, 2, 1531-1534, 1999

[5] 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. & Tec., 14, 285-291, 2001

[6] K. conder, Mat. Sci. & Eng:R., 32, 41-102, 2001