

New processing technique of TFA-MOD YBCO coated conductors using the '211' process

Jun Hyung Lim, Seok Hern Jang, Kyu Tae Kim, Jin Sung Lee,
Kyung Min Yoon, Eui Cheol Park, Jinho Joo*

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

Received 20 August 2005

211 공정을 이용한 새로운 TFA-MOD YBCO 박막 선재 제조

임준형, 장석현, 김규태, 이진성, 윤경민, 박의철, 주진호*

Abstract

We fabricated the YBCO films on single crystal LaAlO₃ substrates via a metal organic deposition (MOD) process. In the process, Y₂Ba₁Cu₁O_x and Ba₃Cu₅O₈ powders were dissolved in trifluoroacetic acid (TFA) followed by calcining and firing heat treatments. To evaluate the effects of the firing temperature on YBCO phase formation and critical properties, the films were fired at 750 °C, 775 °C and 800 °C after calcining at 430 °C.

Microstructure observation indicated that a crack-free surface formed and a strong biaxial texture was developed. The FWHM of out-of-plane texture was measured to be in the range of 4.3-7.0° for all the films. When the YBCO film was fired at 775 °C, it had the highest critical properties: 88.5 K of critical temperature and 16 A/cm-width of critical current (1 MA/cm² as critical current density). On the other hand, those properties were degraded as firing at 750 °C and 800 °C. It is considered that the improved critical values are partly owing to dense and homogeneous microstructure, strong texture, and high oxygen content.

Keywords : Critical temperature, metal organic deposition, pole figure, YBCO coated conductor, Y211 process

I. Introduction

2세대 초전도 선재라 불리는 YBCO 박막 선

재는 pulsed laser deposition (PLD)[1], metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)[2], BaF₂ process[3], 그리고 metal organic deposition (MOD)[4]등의 다양한 방법으로 제조되고 있다. 선행 연구 그룹에서는 이러한 다양한 선재 제조 공정에 관한 연구가 수년 전부터 활발히 진

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

행되어 단선에서 수 MA/cm²의 전류밀도를 보이고 있다. 이들 공정 중 용액을 이용하여 막을 coating하고 ex-situ 방법으로 열처리하여 YBCO 박막을 제조하는 MOD 방법은 다른 증착법에 비해 유망한 제조 공정으로 인식되고 있다. 즉 Y, Ba, Cu의 조성비의 변화가 용이하며 저진공에서 증착하므로 경제성이 우수한 장점이 있다. 일적으로 MOD 방법은 Y, Ba, Cu acetate를 trifluoroacetic acid(TFA)에 용해하여 초기 용액을 제조하며 앞서 나열한 박막 공정들과 달리 평형 상태에서의 반응을 통해 YBCO를 합성하는 공정이다.

본 연구에서는 기존의 MOD 공정에서 광범위하게 연구되고 있는 acetate를 대신하여 Y₂Ba₁Cu₁O_x (Y211)과 Ba₃Cu₅O₈ 분말을 TFA에 용해하여 초기 용액을 제조하였다. 이는 각각의 acetate를 사용하는 공정에 비해 경제적이며, 반응 kinetics의 변화를 주어 2상의 제어가 용이한 장점이 있으며 본 연구에서 처음으로 제안하여 응용 가능성을 보고자 한다. 제조된 용액을 LaAlO₃ 단결정에 coating하여 calcining과 firing 열처리를 통해 YBCO 박막을 제조하였으며 firing 열처리 온도의 집합조직, 임계 온도, 임계 전류의 변화에 관한 상관성에 대해 연구하였다.

II. Experimental

Coating 용액의 제조를 위해 초기 원료를 PRAXAIR Co., (99.9% purity)사의 Y₂Ba₁Cu₁O_x와 Ba₃Cu₅O₈ 분말을 사용하였으며 이 분말을 TFA와 물 비가 1 : 2가 되도록 용해하였다. 용액을 80°C에서 6시간 동안 refluxing 한 후 감압 상태에서 약 30분간 TFA를 증발시켰다. 감압 증류한 후 gel 상태의 잔유물을 메탄올에 1 : 1의 비율로 용해한 후, 불순물의 제거를 위해 감압 증류를 3회 실시하였다. 감압 증류 후 잔유물을 순도 99.99% 메탄올에 2.2 M의 농도가 되도록 최종 용액을 제조하였으며 (00l) LaAlO₃ 단결정에 dip-coater를 이용하여 coating하였다. 용

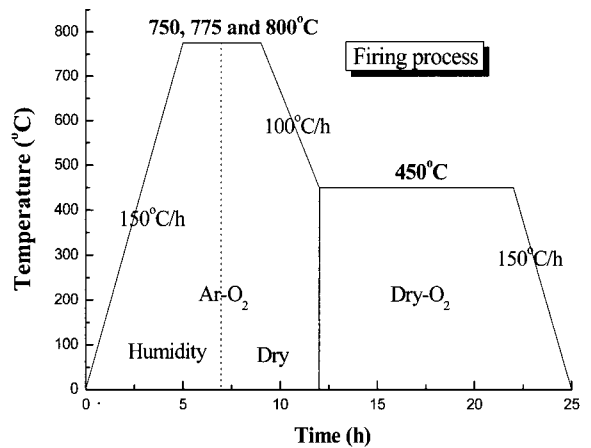


Fig. 1. The schedule of firing process.

액을 coating한 후 1×10^{-3} torr 감압 분위기에서 150°C, 2시간 동안 건조하여 gel 형태의 박막을 제조하였다. Gel 형태의 film은 calcining과 firing의 2단계 열처리를 통해 제조하게 되는데 본 실험에서는 430°C에서 calcining한 후 firing 열처리 온도에 따른 특성 분석을 위해 열처리 온도를 750, 775, 800°C로 달리하여 실험하였다. Firing 열처리 공정의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

집합조직 분석을 위해서 X-선 goniometer (BRUKER-D8)를 이용하여 극점으로 평가하였으며 파장이 1.5406 Å인 Cu-k_{α1} 선을 사용하였다. ω는 0~70°, φ는 0~360° 범위에서 5° 간격으로 유지시간 1초로 하여 측정하였다. 미세조직은 주사 전자현미경(SEM, XL-30, ESEM-FEG)을 이용하여 관찰 하였으며, 임계 온도는 냉동기를 이용하여 30-120 K 범위에서 4 단자법을 이용하여 측정하였다. 또한 임계 전류는 동일한 방법으로 액체 질소(77 K)에서 측정하였다.

III. Results and discussion

그림 2는 firing 온도에 따른 ab-면에서의 SEM 미세조직 사진이다. 모든 시편에서 미세 균열(micro-crack)은 관찰되지 않았다. 750°C에서 열처리한 박막의 경우에는 시편 전체에 걸쳐

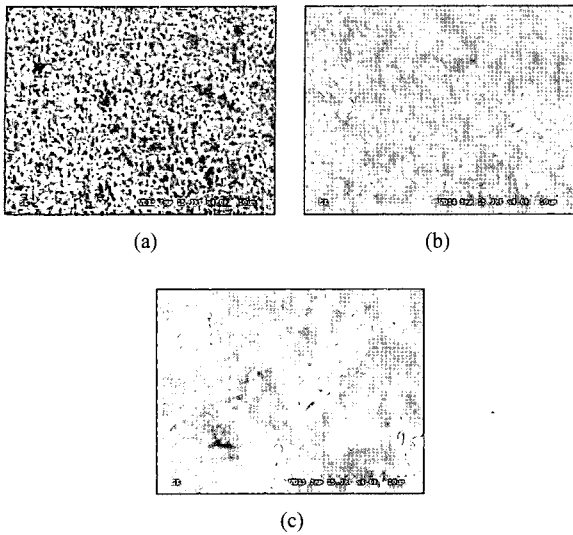


Fig. 2. SEM micrographs of films fired at 750°C, 775°C and 800°C.

a-축 결정립이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 775°C에서 열처리한 박막의 경우에는 막의 표면이 조밀하였으며 시편 전체에 걸쳐 막이 균일하였다. Firing 온도를 800°C로 증가한 경우에는 a-축 결정립은 관찰되지 않았으나 작은 2상들이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 입자들은 EDX 분석 결과 Ba-, Cu-rich 상(phase)인 BaCuO₂ 인 것으로 판단된다. 일반적으로 BaCuO₂ 상은 YBCO 상의 부분적인 분해로 인해 형성되는 것으로 알려져 있으며[4] 본 실험에서 800°C에서 firing 열처리한 경우에 부분적인 YBCO 분해가 발생한 것으로 사료된다.

Firing 온도에 따른 a, c-축 결정립 성장 거동은 격자 불일치 모델(Lattice Mismatch Model)[5]로 설명이 가능한데, 일반적으로 박막에서 결정립은 격자 불일치를 최소화하려는 방향으로 성장하려는 경향을 가지는 것으로 알려져 있다. 특히 YBCO의 경우에는 결정격자상수 값이 온도에 따라 이방적인 변화를 가지게 되는데, c-축의 격자상수 값이 a-축 격자 상수 값에 비해 온도 증가에 따른 증가가 크다. 따라서 임의의 증착 온도에서 $a_{c/3} - a_{\text{substrate}} < a_a - a_{\text{substrate}}$ 의 값을 가지게 되면 격자 불일치를 최소화 하려는 구동력에 의해 기판 표면에 수직한 방향으로

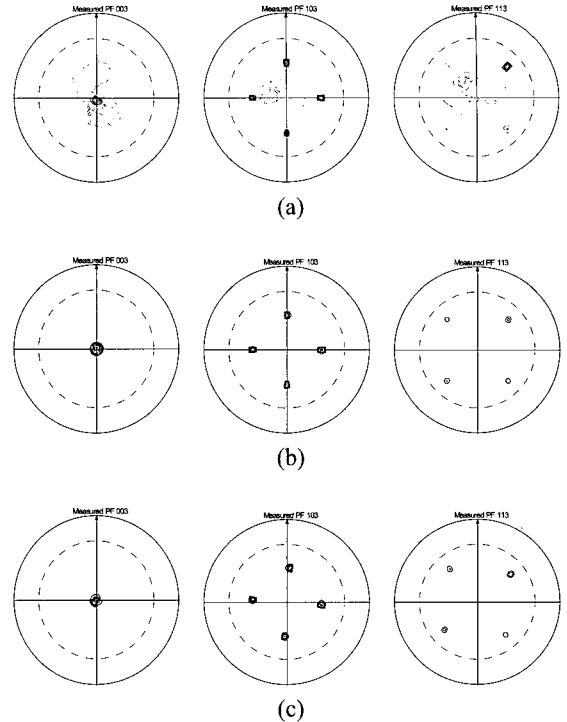


Fig.3. (003), (103) and (113) pole-figures of the films fired at (a) 750°C, (b) 775°C and (c) 800°C.

a-축이 성장하게 되며 그 이상의 온도에서는 c-축 결정성장이 일어난다. 본 실험에서는 그 경계 온도가 약 775°C 인 것으로 판단되며 TEM 분석을 통하여 본 공정의 반응 기구 분석이 진행 중이다.

Firing 열처리 온도에 따른 집합조직을 분석하기 위해 (003), (103), (113) 극점도를 측정하여 그림 3에 나타내었다. Firing 열처리 온도에 관계없이 강한 2축 집합조직이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 750°C에서 firing 열처리한 시편의 경우에는 2축 집합조직이 형성되었지만 다른 집합조직(minor texture)도 일부 공존함을 알 수 있었다. 이는 SEM 미세조직에서 보여지듯이 a-축 결정립이 시편 전체에 걸쳐 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 775, 800°C에서 firing 열처리 한 시편의 경우에는 minor한 집합조직은 관찰되지 않았으며 강한 2축 집합조직이 형성되었음을 알 수 있었다. 극(pole)의 강도는 750, 775, 800°C에서 각각 30.33, 69.74,

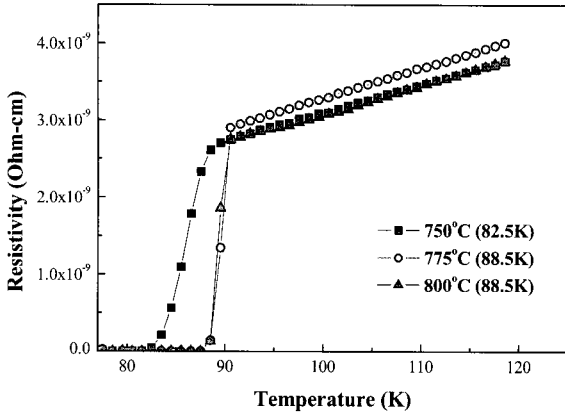


Fig. 4. Variations of T_c of films with firing temperatures.

60.44로 측정되었으며 반가폭은 in-plane의 경우에 4.3° - 5.57° , out-of-plane의 경우에는 5.84° - 7.0° 의 범위로 측정되었다.

그림 4에 firing 온도에 따른 임계 온도의 변화를 나타내었다. 750°C 에서 firing 열처리한 시편의 경우에는 임계 온도(T_c zero)는 82.5 K이었으며 전이 온도 범위는 약 6 K으로 측정되었다. Firing 열처리 온도 775, 800°C 의 시편은 88.5 K으로 동일하였으며 전이 온도 범위도 2 K 내외로 측정되어 상대적으로 좁은 전이 구역을 보여주었다.

일반적으로 산소 분압에 의해 YBCO 성장 온도는 크게 영향을 받게 되는 것으로 보고되고 있는데[6] 본 실험에서는 산소 분압이 약 10^{-5} atm로, 이 영역에서는 750°C 에서 orthorhombic 구조의 YBCO 상변화가 원활하지 않은 것으로 보여지며 이것은 결과적으로 YBCO 구조 내에서 산소 함량의 변화를 가져온 것으로 판단된다. 이로 인해 750°C 열처리한 시편에서 넓은 전이 온도 범위를 가지게 하는 것으로 사료된다. 반면에 775, 800°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 산소함량이 7.0에 가까우며 orthorhombic 구조의 YBCO가 균일하게 형성된 것으로 판단되며 산소 함량에 따른 임계 온도의 변화는 Raman 분광법을 이용한 추후 연구가 필요한 것으로 사료된다.

그림 5에 firing 열처리 온도에 따른 임계 전류값 변화를 나타내었다. 775°C 에서 firing 열처

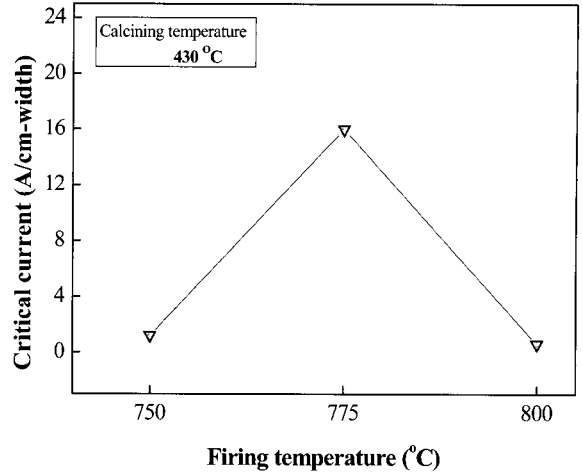


Fig. 5. Variations of the critical current of the films with firing temperatures.

리한 시편의 경우에 16 A/cm-width ($J_c = 1 \text{ MA/cm}^2$)로 가장 높은 임계 전류값을 나타내었으며 750°C , 800°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 각각 1.2, 0.6 A/cm-width으로 측정되었다. 750°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 낮은 임계 온도와 a-축 결정립 성장, 800°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 YBCO의 분해로 인한 2상의 존재로 인해 낮은 임계 전류값을 나타낸 것으로 사료된다. 그러므로 전체적인 임계특성을 고려할 때 775°C 에서 firing 열처리 공정을 하는 것이 최적인 것으로 판단된다.

IV. Conclusions

본 연구에서는 $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_x(\text{Y211})$ 과 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 분말을 TFA에 용해하여 초기 용액을 제조하는 새로운 MOD 공정을 이용하여 YBCO 박막을 성공적으로 제조하였다. Firing 열처리 온도를 750, 775, 800°C 로 달리하여 YBCO 박막의 미세조직, 임계 특성의 변화를 살펴보았으며 최적의 공정 변수를 확립하고자 하였다.

미세조직 관찰 결과 750°C 에서 열처리한 박막의 경우에는 a-축 결정립 성장이 관찰되었으며 800°C 에서 열처리한 박막의 경우에는 YBCO의 부분적 분해로 인해 BaCuO_2 상이 관찰되었

다. 또한 집합조직 분석 결과, 750℃에서 열처리한 박막의 경우에는 2축 집합조직과 함께 다른 집합조직(minor texture)이 형성되어 있었다. 그러나 775, 800℃로 열처리한 시편은 강한 2축 집합조직을 형성하였다.

특히 775℃에서 firing 열처리한 시편의 경우에 16 A/cm-width ($J_c = 1 \text{ MA/cm}^2$)로 가장 높은 임계 전류값을 나타내어 다양한 공정 변수를 확립한다면 기존의 MOD 공정을 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgments

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2003-041-D00268).

References

- [1] J.A. Smith, M.J. Cima, N. Sonnenberg, J. Appl. Phys. 77, 5263, 1995
- [2] Yamane H, Hirai T, Watanabe K, Kobayashi N, Muto Y, Hasei M and Kurosawa H, J. Appl. Phys. 69, 7948, 1991
- [3] Freestra R, Lindemer T. B, Budai J. D and Galloway M D, J. Appl. Phys. 69, 6959, 1991
- [4] P. C. McIntyre et al., J. Appl. Phys. 71, 1868, 1992
- [5] R.K.Singh and J. Narayan, J. Appl. Phys. 67, 3785, 1990
- [6] Bormann R and Nolting, J. Appl. Phys. 54, 2148, 1989