

## Preparation of YBCO thin films by MOD-TFA process

Y. K. Kim<sup>\*</sup>, J. M. Yoo, J. W. Ko, S. Y. Heo, D. C. Lee  
Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM)

### MOD-TFA법에 의한 YBCO 박막의 제조

김영국, 유재무, 고재웅, 허순영, 이동철

#### Abstract

Superconducting YBCO thin films are fabricated on single-crystalline substrates by Metallo-organic Deposition process employing Trifluoroacetic acid as a chelating agent (MOD-TFA). (100)-oriented single crystalline LaAlO<sub>3</sub> substrates were employed to grow superconducting film with high crystallinity. The fully processed YBCO thin films were characterized with XRD, SEM, EDS, etc. The microstructures of YBCO thin films show labyrinth-like patterns. The origin of this microstructure was delineated by compositional inhomogeneity during the MOD process and it was shown that the microstructure may be modified by additives. In this work, effects of additives on the microstructures and electrical properties of YBCO thin films have been investigated.

*Keywords* : YBCO, MOD, TFA, additives

#### I. Introduction

1980년대 후반 액체질소 온도에서도 초전도성을 지니는 고온초전도체가 발견된 이후, 전력 수송, 저장 및 동력 기기 분야에 고온 초전도체를 응용하고자 하는 노력이 다방면으로 이루어지고 있다[1]. 고온 초전도체의 전력 기기 응용을 위해서는 임계 전류 밀도( $J_c$ )가 높은 고온 초전도체 선재의 개발이 필수적이다. 고온 초전도 선재 중 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 YBCO coated conductor(CC)는 자장 하에서도 임계전류밀도의 열화가 적은 YBCO-계 초전도체를 이축배향성 금속기판위에 성장시킨 형태의 선재이다. 일반적으로 YBCO 초전도체

는 입계에서 약결합(weak link) 특성을 가지므로, 전류수송 특성이 우수한 초전도체를 제작하기 위해서는 초전도층이 높은 이축배향성을 가져야 하며, 균열이나 기공이 없는 미세구조를 가져야 한다.

미세구조가 우수하고 이축배향도가 높은 YBCO초전도층을 제조하기 위하여 PLD, evaporation, sputtering 등 다양한 방법이 시도되고 있으며 이를 통하여 결정성이 우수한 초전도층을 제조할 수 있다[2]. 그러나 이들 방법은 고진공 공정이므로 고가의 진공 장비를 필요로 하며 장선재화를 위해서는 많은 문제점을 극복하여야 한다.

한편, 고진공공정을 사용하지 않고 전구 용액의 dip coating을 통하여 전류 수송특성이 우수한 YBCO 초전도층을 제조할 수 있는 MOD-TFA법이 개발되어 현재 장선화 공정이 활발히

\*Corresponding author. Fax : +82 55 280 3343  
e-mail : voice21@kmail.kimm.re.kr

연구되고 있다[2,3]. MOD-TFA법은 금속 아세테이트와 Trifluoroacetic acid (TFA)로 구성된 전구체 용액으로부터 dip coating 및 후열처리 공정을 통하여 YBCO 초전도층을 제조하는 방법이다. 따라서 공정이 간단하며, 상압하에서 전 공정이 이루어지므로 초전도 선재의 장선화에 있어서도 상당한 장점을 나타내고 있다. 최근 AMSC사에서는 MOD-TFA법을 이용하여 7.5m급 장선재에서  $I_c=127A/cm-w$ 를 나타내는 YBCO coated conductor가 제조되었다[4]. 이에 따라 MOD-TFA 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

균열, 기공, 제2상 등 초전도층의 미세 구조에 포함된 결함들은 전류수송 특성을 저하시키는 역할을 한다. MOD-TFA 공정 중에서 조성 불균일이 일부 발생한다는 것이 알려져 있다. 이러한 조성 불균일은 전구체 용액의 증발 과정에서 구리가 금속염의 형태로 일부 침전한다는 사실에 기인한다[5]. 이러한 조성 불균일의 발생을 억제하기 위해 전구체의 조성을 변화시키는 등의 노력이 이루어지고 있다. 본 연구에서는 MOD-TFA 공정으로 제조된 YBCO 초전도층의 미세구조 향상을 위하여 각종 유기 첨가제를 도입하여 YBCO 초전도층의 미세구조 및 배향성을 향상 시키고자 한다.

## II. Experimentals

일반적인 MOD-TFA용 용액 제조 공정에 따라 금속 아세테이트와 TFA를 이용하여 전구체 용액을 제조하였다. 이때 유기 첨가제로서 Diethanolamine (DEA), Dimethylformamide (DMF) 및 Polyethylene glycol (PEG)을 첨가하였다. 최종적으로 Methanol을 이용하여 용액을 희석하였다.

$LaAlO_3$  단결정은 isopropanol과 acetone으로 탈지한 후 산소분위기에서 열처리하여 사용하였다. Dip coating법으로  $LaAlO_3$  단결정 기판 위에 유기금속 박막을 제조한 후 hot plate위에서 건조하였으며, 이들 공정을 3회 반복하여 코팅하였다. 이후 최적화된 온도 및 분위기에서 열처리를 거쳐서 최종적으로  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  박막을 제조하였다.

생성된 YBCO 박막은 XRD, SEM/EDS 등으로 결정성 및 미세구조를 관찰하였다.

## III. Results and discussions

Fig. 1은 MOD-TFA법으로 제조된 YBCO 박막의 X선 회절 결과이다. 이때 박막 제조 공정에서 유기 첨가제는 사용되지 않았다.  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 존재를 나타내는 회절peak들이 지배적으로 나타나고 있으며, CuO 등의 제 2상도 일부 관찰되고 있다. YBCO의 경우 (00l) 이외의 off-axis를 나타내는 peak들은 관찰되지 않으므로, c-축 배향성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에는 c-축 방향 배향성을 정량적으로 표시해 주는  $\theta$ -rocking curve를 나타내었다. 이때 FWHM은 대략  $\Delta\theta=1.49^\circ$ 로서 c-축 방향의 배향성이 잘 발달되어 있다는 것을 알 수 있다.

한편 YBCO의 경우 고풍성 초전도층을 제조하기 위해서는 a,b-축 방향의 배향성이 중요한 parameter이므로 YBCO (103)에 대한 극점도 및  $\phi$ -scan을 이용하여 YBCO의 in-plane orientation을 분석하였다.

Fig. 3에는 YBCO 박막에 대한 YBCO (103)에 대한 극점도 및  $\phi$ -scan을 나타내었다. (103) 극

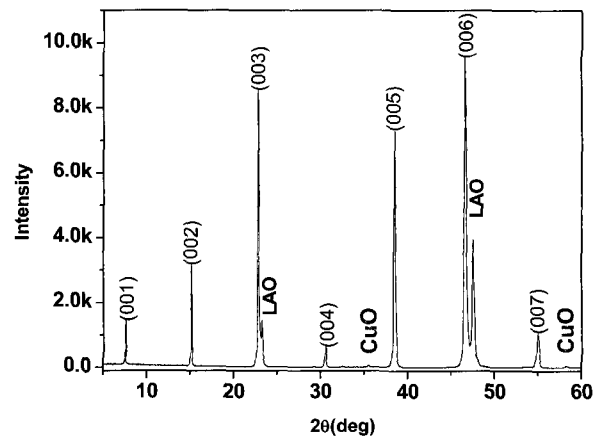


Fig. 1. A 2 $\theta$ -th scan profile of YBCO thin film prepared by MOD-TFA method without additives.

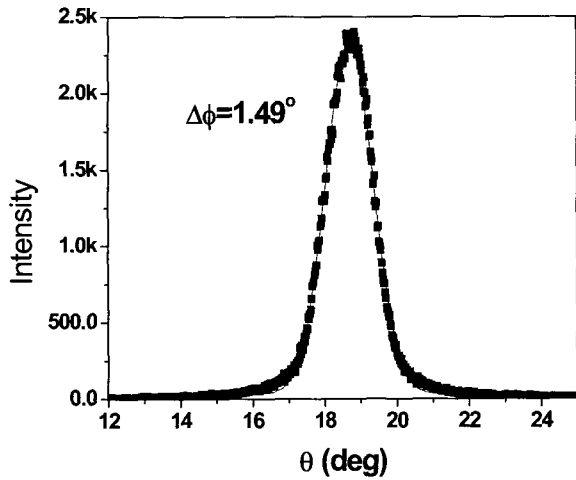


Fig. 2.  $\theta$ -rocking curve of YBCO thin film prepared without additives.

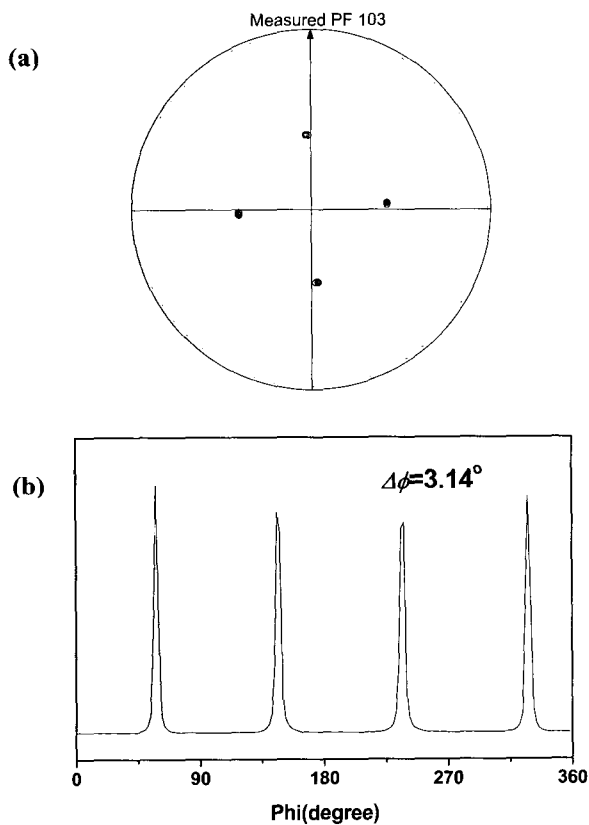


Fig. 3. (a) (103) pole figure and (b)  $\phi$ -scan at  $\chi=54.7^\circ$  for YBCO thin film prepared without additives.

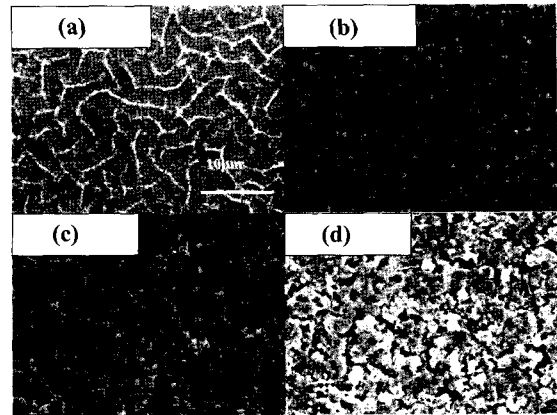


Fig. 4. Surface morphology of grown YBCO films prepared with various additives. (a) none, (b) DEA, (c) DMF, and (d) PEG

점도는  $\phi$ 각 방향으로  $90^\circ$  간격으로 떨어져 있는 4개의 점으로 이루어져 있으며,  $\phi$ -scan 역시 4개의 peak으로만 이루어져 있다. 또한  $\phi$ -scan에서 각각의 peak에 대한 평균 FWHM은 대략  $\Delta\phi=3.41^\circ$ 였다. 따라서 제조된 YBCO 박막은 a,b- 방향으로 매우 우수한 배향성을 지니고 있다는 것을 알 수 있다.

그러나 성장된 박막의 표면은 미로 같은 무늬를 포함한 미세구조로 이루어져 있다(Fig. 4(a)). SEM/EDS 결과 Cu-rich phase인 것을 알 수 있었으며, Fig. 1의 X-선 회절 결과를 고려해보면 미로 같은 무늬를 나타내는 것은 CuO라는 것을 알 수 있다. 이와 같이 표면에 다량 석출되어 있는 CuO는 박막 제조시 용매가 증발할 때 Cu-phase가 먼저 침전하기 때문으로 생각된다. 그러나 Fig. 4(b-d)에는 첨가제를 사용하여 제조한 YBCO 박막의 미세구조를 나타내었다. 첨가제를 사용하였을 경우에는 CuO에 의한 미로 형태의 미세구조가 사라지고 다만 표면에 소량의 점 형태의 제2상이 존재한다는 것을 알 수 있다. DEA를 첨가한 경우 박막의 표면은 기지(matrix)와 형태의 제2상으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다. EDS 분석 결과 제2상은 CuO라는 것을 알 수 있었다. DEA의 경우 금속 이온에 대한 chelating agent로 작용하므로 MOD 공정에서 발생하는 Cu-phase의 침전을 억제하는 효과를 가지고 있는 것으로 예상된다. 이에 따라 첨가제 없이 제조된 YBCO

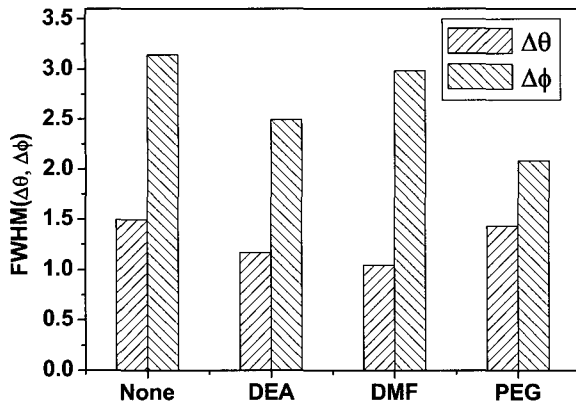


Fig. 5. Biaxial textures of YBCO thin films prepared with or without organic additives.

박막에 비하여 미세구조가 향상되었다고 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서 첨가한 분량은 용액에 대하여 매우 소량이었으므로 제2상의 발생을 완전히 억제하지 못한 것으로 생각된다. 따라서 첨가량을 증가시켜 YBCO 박막의 미세구조를 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.

한편 DMF 및 PEG를 첨가한 경우 DEA를 첨가한 경우에 비하여 기공 등이 다량 존재하며 제2상의 경우 약간 억제되는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 첨가제에 따른 YBCO 박막의 이축 배향성을 나타내었다. 첨가제를 사용한 경우 첨가제를 사용하지 않았을 때 보다 배향성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 특히 DEA 또는 DMF를 사용하여 제조한 YBCO 박막이 우수한 c-축 배향성을 나타내며, a,b-축 배향성에 있어서는 PEG를 사용하여 제조된 YBCO 박막의 경우 첨가제가 사용되지 않은 경우에 비하여 1° 정도 낮은  $\Delta\phi$  값을 가진다는 것을 알 수 있다. 따라서 유기 첨가제를 사용하여 YBCO 박막의 배향성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

#### IV. Conclusions

본 연구에서는 MOD-TFA법에 의한 YBCO 박막제조 공정에 있어 각종 유기 첨가제가 미치는 영향을 분석하였다. 이에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 통상적인 MOD-TFA법을 이용하여 제조된 YBCO 박막의 표면에서 CuO 등의 제2상에 의한 미로 형태의 미세구조가 관찰되었다.
2. 소량의 유기 첨가제를 이용하여 YBCO 박막의 미세구조와 이축배향성을 개선시킬 수 있었다.

#### Acknowledgments

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

- [1] A. Sheth, H. Schmidt and V. Lasrado, Appl. Supercond., 6, 855 (1998).
- [2] P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, Jr., R. B. Hallock, M. P. Siegel and J. M. Philips, J. Appl. Phys., 71, 1868 (1992).
- [3] P.C. McIntyre, M.J. Cima, J. Mater. Res. 9, 2778 (1994).
- [4] D. T. Verebelyi, U. Schoop, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, T. Kodenkandath, A. P. Malozemoff, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, J. Lynch, J. Scudiere, M. Rupich, A. Goyal, E. D. Specht, P. Martin and M. Paranthaman, Supercond. Sci. and Tech. 16, L19 (2003).
- [5] J.T. Dawley, P.G. Clem, M.P. Siegal, D.R. Tallant and D.L. Overmyer, J. Mater. Res., 17, 1900 (2002).