

Fabrication of TFA-MOD YBCO Films Using $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ Process

Jun Hyung Lim,* Seok Hern Jang,* Kyu Tae Kim,* Jin Sung Lee,* Kyung Min Yoon,*
Hong-soo Ha,**** Jinho Joo,*† and Wansoo Nah**

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

**School of Electrical and computer Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

***Korea Eletechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

(Received November 9, 2005; Accepted November 22, 2005)

$Y_2Ba_1Cu_1O_x$ 공정을 이용한 TFA-MOD YBCO 박막 공정 개발

임준형* · 장석현* · 김규태* · 이진성* · 윤경민* · 하홍수**** · 주진호*† · 나완수**

*성균관대학교 신소재공학부

**성균관대학교 정보통신공학부

***한국전기연구원

(2005년 11월 9일 접수; 2005년 11월 22일 승인)

ABSTRACT

YBCO film was synthesized by using a new approach to the TFA-MOD method. In the fabrication process, $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ and $Ba_3Cu_5O_8$ powders were used as precursors (the so called "211 process"), instead of Y-, Ba-, and Cu-based acetates, and dissolved in trifluoroacetic acid followed by calcining and firing heat treatment. Consequently, we successfully fabricated YBCO film and evaluated the phase formation, texture evolution, and critical properties as a function of the calcining and firing temperature and humidity, in order to explore its possible application in coated conductor fabrication. The films were calcined at 430 – 460°C and then fired at 750 – 800°C in a 0 – 20% humidified Ar-O₂ atmosphere. We observed that BaF₂ phase was effectively reduced and that a sharp and strong biaxial texture formed under humidified atmosphere leading to increased critical properties. In addition, we found that the microstructure varied significantly with the firing temperature: the grain grew further, the film became denser, and the degree of texture and phase purity varied as the firing temperature increased. For the film fired at 775°C after calcining at 460°C, the critical current was obtained to be 39 A/cm-width (corresponding critical current density is 2.0 MA/cm²), which was probably attributed to such factors as the enhanced phase purity and out-of-plane texture, the moderate film density and grain size, and crack-free surface.

Key words : Critical temperature, Pole figure, Metal organic deposition, YBCO coated conductor, Y211 process

1. 서 론

YBCO 박막 선제가 개발된 이후, 우수한 상(phase)합성과 임계특성에 절대적인 영향을 주는 강한 양축 집합조직을 형성시키는 많은 박막 공정들이 개발되고 있다. Co-evaporation,¹⁾ PLD,²⁾ MOCVD³⁾ 공정과 같은 박막 공정들의 대부분은 고진공에서 공정을 수행함으로 인해 고가의 장비를 필요로 한다. 반면에 화학 용액 증착법은 상압에서 진행되며 상대적으로 다른 공정법에 비해 경제적이다. 특히 최근에는 임계전류밀도가 수 MA/cm²(at 77 K, 0 T) 이상의 선제제조가 가능하다는 연구 결과^{4,5)}가 보고되고 있으나 진공 증착법에 비해 낮은 재현성 등이 단점으로 지적되고 있다.

특히 화학 증착법 중 MOD(Metal Organic Deposition) 방법은 다양한 초기원료를 적용할 수 있으며 공정 변수와 임계 특성이 초기 원료에 의존한다. 이러한 초기 원료들 중에서 Trifluoroacetic Acid(TFA)를 사용하는 MOD 방법이 가장 유망한 방법으로 인식되고 있으며 최근에는 3.6 MA/cm²의 고 임계전류를 가지는 YBCO 박막 제조가 가능한 것으로 보고되고 있다.^{4,5)} 일반적으로 사용되는 TFA-MOD 방법은 Y, Ba, Cu-acetate를 TFA에 용해한 용액을 사용하며 분해 공정 동안 중간상인 BaF₂를 형성(calcining 열처리)시키고 연속적인 열처리(firing 열처리)를 통해 YBCO를 합성하는 방법이다. 이 공정은 BaF₂ 상의 형성과 분해를 제어하는 것이 어렵기 때문에 낮은 재현성이 단점으로 대두되고 있다. 또한 초기원료인 acetate가 고가이기 때문에 안정한 반응을 하는 초기원료를 선정하여 높은 재현성을 가지는 공정 개발이 필요하다.

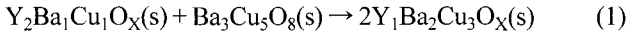
YBCO bulk 시편을 제조하는 경우, 초기 원료로서 Y, Ba, Cu 산화물 대신에 $Y_2Ba_1Cu_1O_x$ (Y211)과 $Ba_3Cu_5O_8$ 분

†Corresponding author : Jinho Joo

E-mail : jinho@skku.edu

Tel : +82-31-290-7385 Fax : +82-31-290-7371

말을 사용("211 process")하여 2상의 형성을 제어하며 반응을 용이하게 하는 공정이 사용되어져 왔다.⁶⁾ 본 연구에서는 이러한 "211 process"를 TFA-MOD 공정에 응용하여 초기 용액을 제조하였다. Calcining 열처리와 firing 열처리 동안 다음과 같은 화학반응이 발생하는 것으로 사료되며,



이 반응 공정 동안 2상의 형성이 억제되며 재현성이 우수한 YBCO 박막 제조가 가능할 것으로 예상된다.

그러므로 본 연구에서는 Y₂Ba₁Cu₁O_x(Y211)과 Ba₃Cu₅O₈ 분말을 TFA 용액에 용해시키는 새로운 MOD 방법으로 YBCO 박막을 제조하였다. 특히 calcining과 firing 열처리 온도, 그리고 firing 공정 동안의 습도를 변화시켰으며 이들 공정변수에 따른 YBCO 상합성과 집합조직의 형성, 그리고 임계 온도(T_c)와 임계 전류(I_c)의 변화에 관해 평가하였다.

2. 실험 방법

"211 process"를 이용하여 TFA-MOD법으로 YBCO 박막을 제조하였다. Coating 용액의 제조를 위해 초기 원료를 PRAXAIR(99.9% Purity)사의 Y₂Ba₁Cu₁O_x와 Ba₃Cu₅O₈ 분말을 사용하였으며 이 분말을 TFA 용액과 물 비가 1:2가 되도록 용해하였다. 용액을 80°C에서 6시간 동안 refluxing 공정 후 감압 상태에서 약 30분간 TFA를 증발시켰다. 감압 증류한 후 gel 상태의 잔류물을 메탄올에 1:1의 비율로 용해한 후, 불순물의 제거를 위해 감압 증류를 3회 실시하였다. 감압 증류 후 잔류물을 순도 99.99% 메탄올에 용해하여 2.2 M의 농도가 되도록 최종 용액을 제조하였으며(00l) LaAlO₃ 단결정(0.4 × 1.4 cm)에 dip-coater를 이용하여 coating하였다. 용액을 coating한 후 1 × 10⁻³ torr 감압 분위기에서 150°C, 2시간 동안 건조하여 gel 형태의 박막을 제조하였다.

Gel 형태의 박막은 calcining과 firing의 2 단계 열처리를 통해 제조하게 되는데 본 실험에서는 calcining과 firing 열처리 온도에 따른 특성 분석을 위해 12.1% humid O₂ 분위기에서 430°C와 460°C에서 calcining하였으며 firing은 750°C, 775°C, 800°C 온도로 4시간 동안 12.1% humid Ar-O₂ 분위기로 달리하여 실험하였다. Calcining과 firing 열처리 공정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 firing 열처리 동안 습기의 효과를 살펴보기 위해 firing 온도를 775°C로 고정한 후 dry(0%), 4.2%, 8.0%, 12.1% 그리고 20.0%로 습기에 변화를 주어 실험하였다. 그리고 YBCO 격자의 산소함량을 최적화하기 위해 산소분위기에서 450°C, 10시간 열처리를 하였다.

미세조직은 주사 전자현미경(SEM, XL-30, ESEM-FEG)

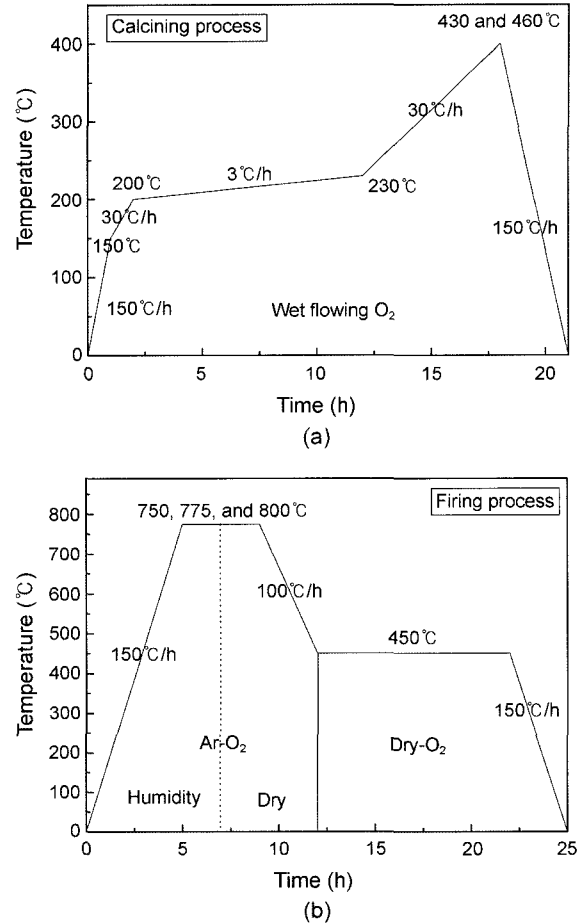


Fig. 1. The schedules of (a) calcining and (b) firing process.

을 이용하여 관찰하였으며, 상분석과 집합조직 분석을 위해서(BRUKER-D8)를 이용하여 X-선 회절과 극점으로 평가하였으며 파장이 1.5406 Å인 Cu-k1 선을 사용하였다. 시료의 크기는 4 × 4 mm²이고, ω는 0~75°, φ는 0~360° 범위에서 5° 간격으로 유지시간 1초로 하여 측정하였다. 또한 미세한 2상의 분석을 위해 Raman 분광법을 이용하였다. 임계 온도는 냉동기를 이용하여 30 - 120 K 범위에서 4단자법을 이용하여 측정하였으며 또한 임계 전류는 동일한 방법으로 액체 질소(77 K)에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Firing 열처리 동안 습기의 영향을 평가하기 위해서 calcining 열처리한 박막을 0 - 20% 습기를 함유한 Ar-1000 ppm O₂ 분위기, 775°C에서 firing 열처리를 하였다. 박막의 상분석을 위해 X-ray 회절 분석(XRD pattern)을 Fig. 2에 나타내었다. 모든 습도 조건에서 YBCO (00l)면이 박막의 표면에 평행하게 성장한 것을 알 수 있었으며 특히 0% 박막에서는 YBCO 박막의 회절패턴의 강도가 상대적

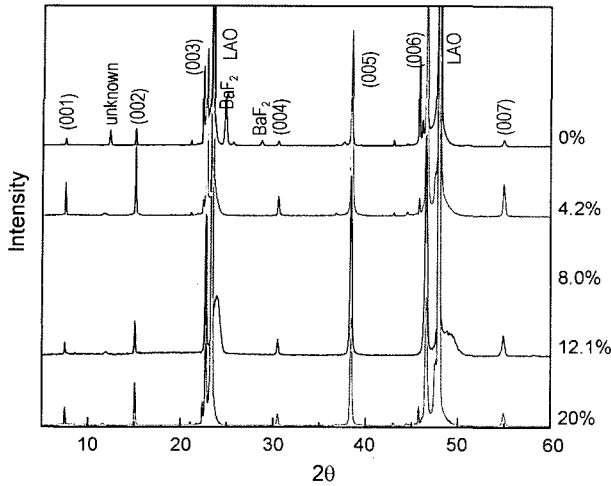
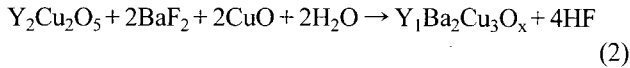


Fig. 2. XRD patterns of the films fired at 775°C in the 0 – 20% humidified Ar gas mixed with 1000 ppm oxygen.

으로 낮았으며 BaF₂와 조성이 확인되지 않는 2상들이 관찰되었다. 반면에 습도를 4.2%로 증가시킨 박막의 경우에는 이러한 2상이 형성되지 않은 것으로 보이며 4.2 – 20% 습도 범위에서는 YBCO 상만이 관찰되었다. X-ray 회절 분석에서 나타나듯이 firing 열처리 시 습기 분위기는 YBCO 상 형성에 필수 요소이며 이는 다음의 반응식으로 설명할 수 있다.⁷⁾



이 반응식은 성장 계면에서 Y₂Cu₂O₅, BaF₂, CuO가 H₂O의 공급으로 인해 YBCO와 HF로 전이되는 것을 의미한다. 따라서 본 실험에서 firing 열처리 시 낮은 습도는 YBCO로의 완벽한 상형성을 저해하는 것으로 판단된다.

박막의 집합조직을 측정하기 위하여 (003), (103), (113) 극점도 분석의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)은 0% 습도에서 열처리한 박막의 극점도로서 양축 집합조직 (major texture component)과 함께 minor한 다른 집합조직도 관찰되었다. 이러한 minor한 집합조직은 앞서 XRD 분석의 결과에서 관찰된 BaF₂상, 2상의 형성과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 이는 식 (2)에서 설명하였듯이 잔존하는 BaF₂상이 YBCO 상형성 시 양축 집합조직 형성에 악영향을 미치는 것으로 사료된다.⁸⁾ 또한 4.2 – 12.1%의 습도에서 열처리한 박막인 경우에는 minor한 다른 집합조직의 형성 없이 강한 양축 집합조직이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 반면에 습도를 20%로 증가시켜 열처리한 박막의 경우에는 minor한 집합조직이 형성된 것을 확인하였으며 이는 다음의 미세조직 관찰 결과와 함께 설명될 수 있다.

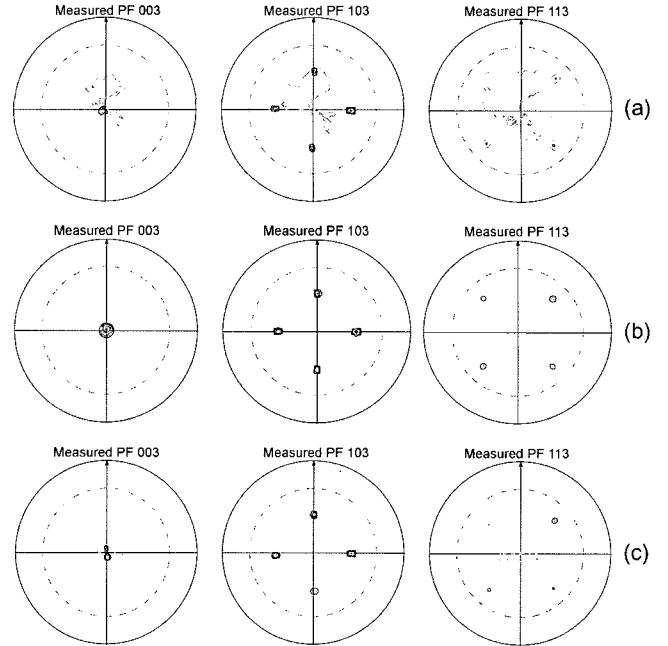


Fig. 3. Pole figures of the films fired at 775°C after calcined at 430°C in (a) dry, (b) 12.1%, and (c) 20.0% humidified Ar-1000 ppm oxygen.

Fig. 4는 박막 표면의 SEM 미세조직 사진이다. 0% 습도에서 열처리한 박막의 경우에는 작은 결정립이 형성되어 있었으며 흰색의 작은 입자들이 존재하였다. 이 입자들을 EDX 분석한 결과 BaF₂인 것으로 확인되었으며 4.2% 이상의 습도에서 열처리한 박막의 경우에는 관찰되지 않았다. 이것은 앞서 Fig. 2의 X선 회절 분석의 결과와 일치한다. 습도가 증가될수록 박막의 전 영역에 걸쳐 YBCO 결정립이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었으며 박막 표면의 밀도도 증가한 것으로 확인되었다. 0 – 12.1%의 습도에서 firing한 박막의 경우에는 시편 표면에 대부분이 c축 결정립(결정립의 c축 결정격자가 기판에 수직으로 성장하는 결정립)이 형성되었다. 반면에 20% 습도에서 firing한 박막의 경우에는 구형의 Ba-rich상이 이 형성되어 있었으며 또한 a축 결정립이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 a축 결정립의 형성은 다음과 같이 설명될 수 있다.

MOD 공정에 있어 YBCO 핵생성과 성장의 구동력은 습기의 양(수증기 분압, p(H₂O))이 중요한 인자이다. 상변이의 자유 에너지, ΔG는 다음과 같이 계산 된다.⁹⁾

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln\{p(HF)^4/p(H_2O)^2\} \quad (3)$$

여기서 ΔG⁰, R, T, p(HF), p(H₂O)는 각각 표준 자유에너지, 가스 상수, HF와 H₂O의 가스 분압을 의미한다. 또한 핵생성 속도(I)와 성장속도(R)은 식 (3), (4)와 같이 자유에너지의 변화로서 설명할 수 있다.

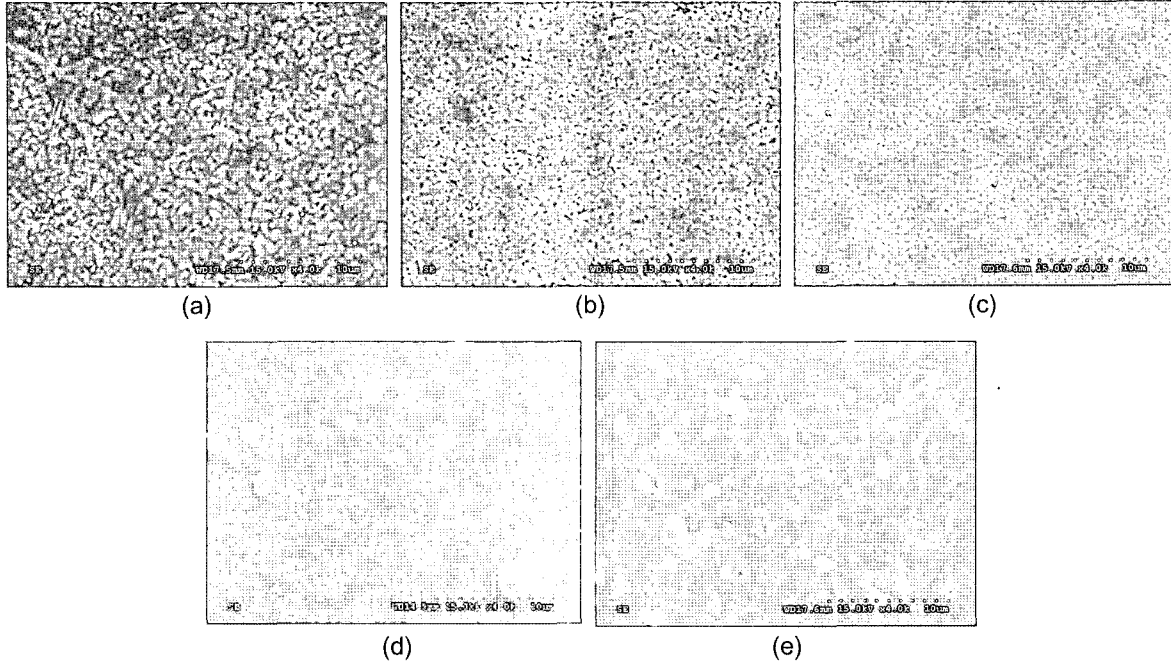


Fig. 4. SEM micrographs of films fired at 775°C after calcined at 430°C in (a) dry, (b) 4.2%, (c) 8.0%, (d) 12.1%, and (e) 20.0% humidified Ar-1000 ppm oxygen.

$$I = A \exp\{-1/(\Delta G)^2\} \quad (4)$$

$$R = B \Delta G^n \quad (5)$$

여기서 A, B는 상수이다. 식 (3)-(5)에 따르면, YBCO 핵생성과 성장은 낮은 습도 경우에 비해 높은 습도에서 더 높은 구동력을 가지게 된다. 또한 p(H₂O)가 증가될수록 YBCO 핵생성 속도는 자유에너지 증가에 따라 지수 함수적으로 증가하여 YBCO 성장속도에 비해 상대적으로 큰 값을 가지게 된다. 즉, 높은 p(H₂O)의 경우에는 핵생성 속도가 성장속도에 비해 큰 값을 가지게 되며 이러한 차이는 낮은 p(H₂O)의 경우에 비해 상대적으로 크게 되므로 c축 결정립에서 a축 결정립의 핵생성의 가능성이 더 높게 된다. 그러므로 20% 습도의 박막인 경우에 형성된 minor한 집합조직은 a축 결정립의 형성과 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 0-20% 범위의 습도에서 firing 열처리한 박막의 임계 온도(T_c)를 보여주고 있다. 0% 습도의 경우에는 T_{c-onset}이 82.5 K으로 측정되었으나 T_{c-zero}(T_c)는 측정할 수 없었다. 이러한 낮은 T_c와 넓은 전이온도구간은 BaF₂와 제 2상의 형성 그리고 YBCO 격자 내의 낮은 산소함량에 기인한 것으로 사료된다. 습도를 4.2%로 증가시킨 박막의 경우에는 T_{c-onset}과 T_c는 각각 91.5 K, 88.6 K으로 측정되었으며 더 높은 습도의 경우에도 이와 비슷한 값으로 측정되었으며 전이 온도 구간도 좁았다. 이는 습기 분위기의 열처리로 인해 산소함량이 높은 YBCO 상이 형성된 것으로 판단된다.

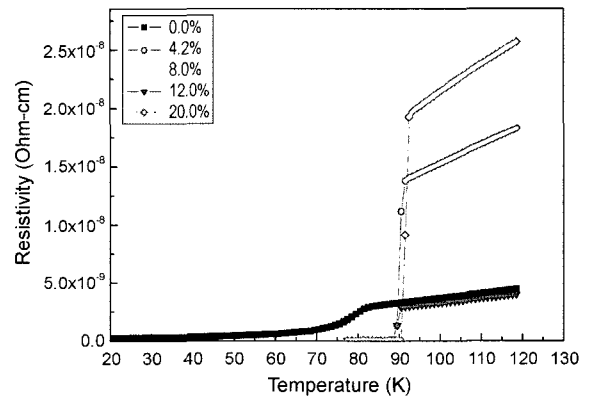


Fig. 5. Variations of T_c of films fired in 0 – 20% humidified Ar-1000 ppm oxygen.

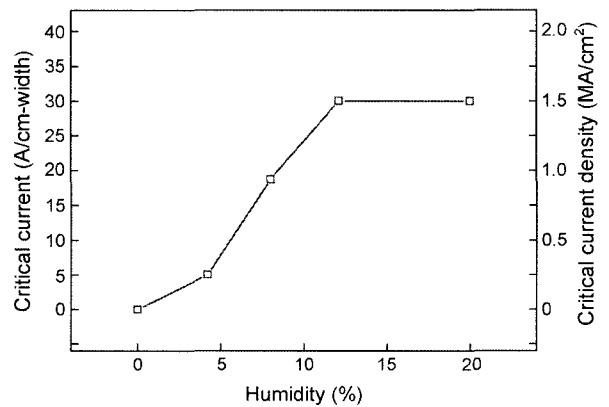


Fig. 6. Variations of the critical current for films fired flowing in humidity.

Fig. 6은 firing 열처리 동안의 습도 변화에 따른 임계전류(I_c)를 4단자법으로 측정한 결과이다. 0% 습도인 경우에는 측정할 수 없을 정도로 작은 임계전류 값을 나타내었는데 이는 앞서 설명하였듯이 낮은 임계온도와 2상의 존재로 인한 것으로 판단된다. 반면에 습도가 증가될수록 임계전류는 증가하였으며 12.1-20% 습도의 경우에 30 A/cm-w로 가장 높은 임계전류 값을 나타내었다. 이러한 높은 임계전류 값은 강한 이축집합조직과 SEM 분석 결과 박막 전체에 걸쳐 2상의 형성 없이 YBCO 상이 균일하게 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 775°C에서 firing 열처리하는 경우에 최적의 습도 범위는 12.1-20%인 것으로 판단되며, 이는 Araki의 연구결과¹⁰⁾와 일치하였다.

Calcining과 firing 온도의 영향을 살펴보기 위해 gel 상태의 박막을 430°C와 460°C에서 calcining 열처리를 한 후 12.1% 습도를 가진 산소분위기에서 750°C, 775°C, 800°C에서 firing 열처리를 4시간 동안 하였다. Fig. 7은 열처리 온도에 따른 YBCO 박막의 SEM 미세조직 사진이다. 미세조직에서 확인할 수 있는 사항은 다음과 같았다. 첫째, 동일한 온도에서 firing한 박막은 calcining 온도에 관계없이 비슷한 미세조직을 나타내었으며 calcining 온도가 표면의 미세구조에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. 또한 모든 박막의 경우 미세 균열(micro-crack)은 관찰되지 않았다.

둘째, firing 온도에 따라 박막의 미세조직은 큰 변화를 나타내었는데, 750°C에서 firing 열처리한 박막의 경우에는 결정립이 미세하였으며 박막 표면 전체에 걸쳐 공공

(pore)이 관찰되었다. Firing 온도가 증가할수록 미세조직은 치밀하게 변화하였으며 결정립의 크기 또한 증가하였다. 800°C까지 열처리 온도를 증가시킨 경우에는 표면이 불균일하였으며 제 2상이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 2상은 EDX 분석 결과 Ba, Cu-rich상인 것으로 판단되며, Raman 분광법으로 분석한 결과 BaCuO₂상인 것으로 확인되었다. 그러므로 YBCO상은 800°C에서 분해(decomposition)가 일어난 것으로 보여지며 이는 일반적인 MOD방법으로 YBCO 박막을 제조한 Jee의 연구의 결과⁸⁾와 유사하게 나타났다. 또한 동일한 온도에서 열처리하여 제조한 일반적인 MOD법의 YBCO 박막에 비해 본 연구의 YBCO 결정립 크기가 2-3배 큰 것으로 확인되어 "211 process"가 열처리 동안의 반응성(reaction kinetics)이 더 큰 것으로 사료된다.

셋째, firing 열처리 온도가 기판에 대한 YBCO 결정립의 방위를 결정하는 데 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 750°C에서 열처리한 박막의 경우에는 a축 결정립으로 보여 지는 바늘모양(needle-shape)의 결정립이 박막의 표면에 형성되어 있었다. Firing 열처리 온도가 775°C로 증가될수록 a축 결정립은 감소하였으며 c축 결정립이 성장한 것을 확인할 수 있었다. 또한 800°C에서는 a축 결정립은 존재하지 않았다. 이러한 firing 열처리 온도에 따른 YBCO 결정립의 우선방위의 변화에 대해서는 격자불일치 이론¹¹⁾으로 설명될 수 있다.

일반적으로 epitaxial 박막의 성장은 기판과 박막의 격자 불일치를 줄이는 방향으로 성장하려 한다. 정합성을 가지는 두 상(phase)의 격자 불일치에 의한 계면에서의 탄

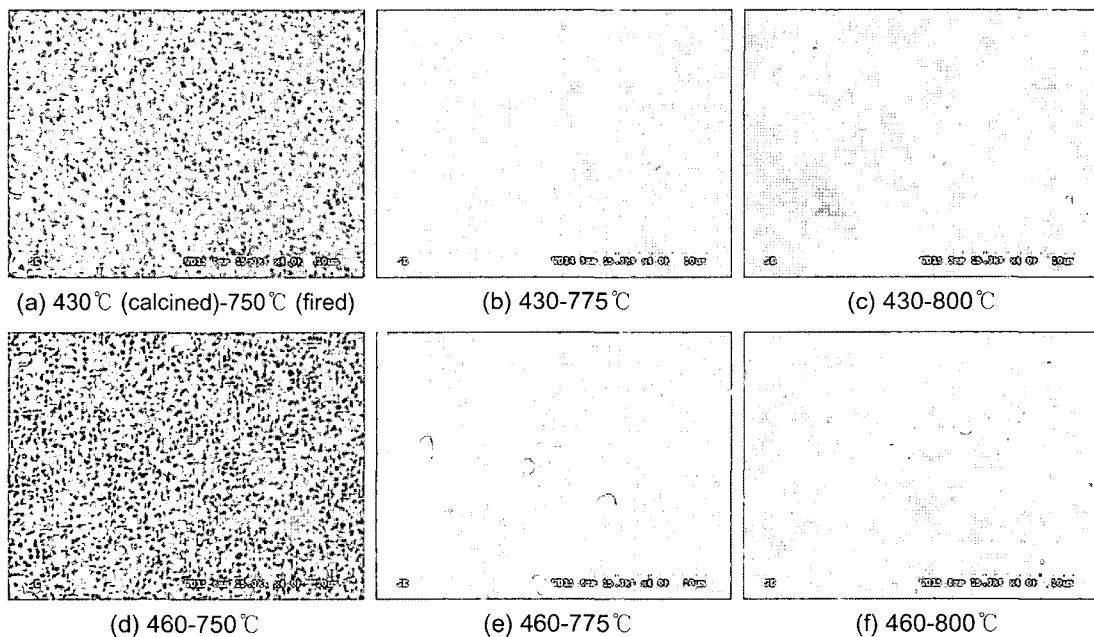


Fig. 7. SEM micrographs of films fired at 750°C, 775°C, and 800°C after calcined at 430°C and 460°C.

성변형에너지(E_h)는 다음과 같이 표현된다.

$$E_h = 2G_1 \left[\frac{1+\nu_1}{1-\nu_1} \right] hf^2 \quad (6)$$

여기서 G_1 은 전단응력계수, ν_1 는 포와송 상수(Poisson's ratio), h 는 박막의 두께, f 는 격자 불일치 정도 $[(a_1 - a_2)/a_2]$ 이다. 응력변형 에너지는 격자 불일치의 제곱에 비례하므로 박막은 최소의 응력변형 에너지를 가지는 방향으로 성장한다. YBCO 결정의 c 축 격자상수는 온도와 산소압력에 따라 a 축에 비해 민감하게 변화한다. 즉, c 축의 열팽창계수($\alpha = 17.6 \times 10^{-6}/K$)가 a 축의 열팽창계수($\alpha = 9.6 \times 10^{-6}/K$)보다 크기 때문에 firing 온도가 증가함에 따라 c 축과 LAO기판 사이의 격자 불일치가 a 축 보다 크다. 그러므로 상대적으로 더 높은 firing 온도에서 YBCO의 a 축이 기판에 평행하게 성장(c 축 결정립)하는 것으로 사료된다.

박막의 집합조직을 분석하기 위하여 (113) 극점도 분석을 하여 Fig. 8에 나타내었다. 모든 열처리 조건의 박막에서 집합조직이 양축 집합조직으로 유사하였으나 major 집합조직과 minor한 집합조직의 강도 비는 상이하였다. Fig. 8(a)에서 보이듯이 430°C와 460°C에서 calcining한 후 750°C에서 firing 열처리한 박막의 경우에는 양축 집합조직과 함께 minor한 집합조직이 관찰되었다. 이러한 minor한 집합조직은 Fig. 7의 SEM 미세조직 관찰결과에서 확인한 a 축 결정립 때문인 것으로 판단된다. 775°C에서 firing 열처리한 박막에서는 minor한 집합조직 없이 강한 양축 집합조직이 형성되었다. 열처리 온도를 800°C로 증가시킨

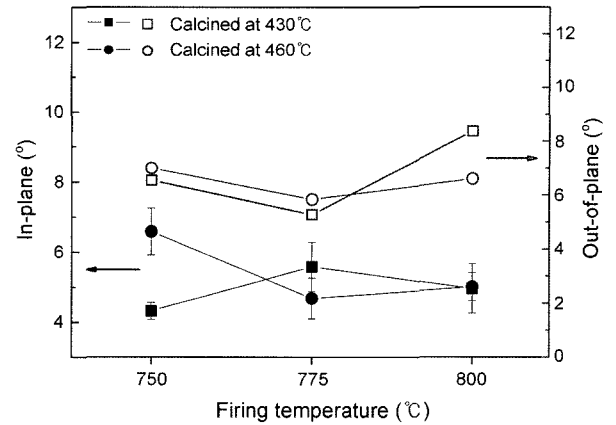


Fig. 9. The FWHMs of in-plane and out-of-plane texture of films fabrication at various temperature parameters.

경우에 이러한 minor한 집합조직이 다시 형성되었음을 확인할 수 있었는데 이는 BaCuO₂와 같은 2상의 존재와 관련이 있는 것으로 판단된다.

Calcining과 firing 열처리 온도에 따른 반가폭(Full-Width at Half-Maximum, FWHM)의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 430°C에서 calcining한 박막의 경우에 in-plane과 out-of-plane의 반가폭은 각각 4.3 – 5.6°와 5.3 – 8.3°의 범위로 측정되었다. 460°C에서 calcining한 박막의 경우에도 각각 4.7 – 6.6°와 5.8 – 7.0°의 범위로 430°C calcining한 박막의 경우와 유사하였다. Calcining 온도에 관계없이 out-of-plane 집합조직은 775°C에서 firing한 박막이 가장 우수하였으며

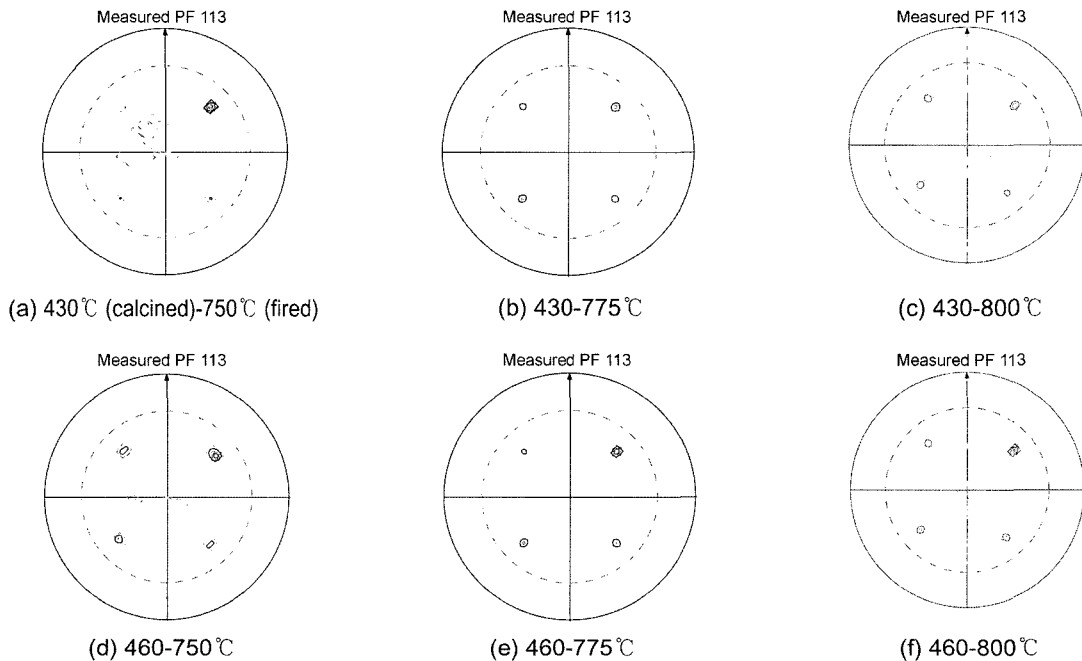


Fig. 8. (113) pole-figures of the films fired at 750°C, 775°C, and 800°C after calcined at 430°C and 460°C.

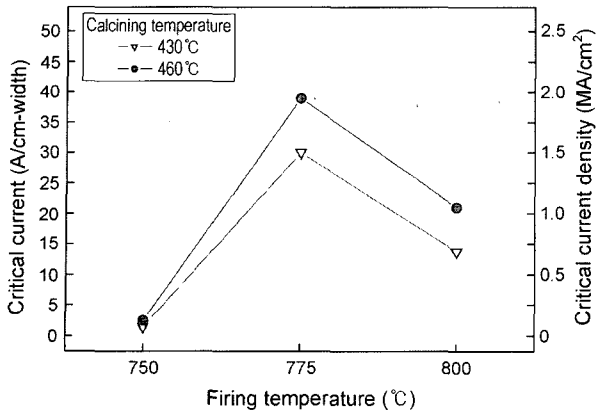


Fig. 10. Dependence of critical current on the heat treatment parameters.

이것은 앞서 설명하였듯이 a축 결정립과 BaCuO_2 와 같은 2상이 존재하지 않고 박막 전체에 걸쳐 c축 결정립이 균일하게 성장하였기 때문으로 보여 진다. 반면에 in-plane 집합조직은 온도 의존성은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 calcining과 firing 온도에 따른 박막의 임계전류 값의 변화를 보여주고 있다. Firing 온도가 750°C 에서 775°C 로 증가할수록 임계 전류 값은 상승하였으며 800°C 에서는 약간 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 calcining 온도가 430°C 인 경우에 비해 460°C 인 경우가 동일한 firing 온도의 박막에 비해 더 높은 임계 전류 값을 가졌다. Firing 온도가 800°C 인 경우에 임계 전류 값의 감소는 BaCuO_2 와 같은 2상의 존재에 의한 것으로 사료되며 750°C 에서의 낮은 임계 전류 값은 SEM 미세구조 분석과 극점도 분석 결과에서 관찰된 a축 결정립의 존재 때문인 것으로 판단된다. 460°C 에서 calcining한 후 775°C 에서 firing한 박막의 임계전류 값이 가장 우수한 39 A/cm-width ($J_c = 2.0 \text{ MA/cm}^2$)로 측정되었으며 이는 앞서 설명하였던 미세조직 분석과 집합조직 분석에 부합되는 결과이다.

본 연구에서는 YBCO 박막을 $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_x(\text{Y211})$ 과 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 분말을 이용하여 새로운 TFA-MOD 방법으로 제조하였다. Calcining과 firing 열처리 온도, 그리고 firing 공정 동안의 습도에 따른 YBCO 상형성과 집합조직의 형성, 그리고 임계 온도(T_c)와 임계 전류(I_c)의 변화에 관해 평가하였으며, 경제적이거나 새로운 방법으로 임계전류 값 39 A/cm-width ($J_c = 2.0 \text{ MA/cm}^2$)을 가지는 우수한 YBCO 박막 제조에 성공하였다. 그러나 이를 박막 선재에 적용하기 위해서 다층 금속 기판에 적용하는 연구와 multi-coating 법, 열처리 유지시간 등의 추후 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 "211 process"를 이용하여 TFA-MOD법

으로 YBCO 박막을 제조하였으며 firing 열처리 공정 동안의 습기 효과와 calcining 및 firing 온도가 YBCO 상형성, 집합조직, 임계 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 습기 분위기에서 firing 열처리한 박막에서 BaF_2 상을 효과적으로 제어하였으며 4.2 - 20% 습도 범위에서 임계 온도는 약 88.6 K 으로 측정되었다. 또한 습도를 증가시킬수록 임계전류 값이 증가하여 12.1 - 20% 습도에서 30 A/cm-width 로 측정되었다.

박막의 미세조직과 집합조직은 calcining 온도에 비해 firing 온도의 영향이 큰 것으로 관찰되었다. Firing 온도가 증가할수록 YBCO 결정립이 더 조대하였으며 박막 표면의 전 영역에서 균일하게 형성되어 있었다. 750°C 에서 firing 열처리한 박막의 경우에는 a축 결정립이 형성되었으며 800°C 의 경우에는 2상인 BaCuO_2 가 형성되어 있어서 임계전류 값에 악영향을 미친 것으로 사료된다. 460°C 에서 calcining한 후 775°C 에서 firing 열처리한 박막은 표면 전체에 걸쳐 2상없이 c축 결정립이 균일하게 형성되어 있어 임계전류 값이 39 A/cm-width ($J_c = 2.0 \text{ MA/cm}^2$)로 가장 높게 나타나는 것으로 판단된다.

Acknowledgment

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

REFERENCES

1. P. C. McIntyre, M. J. Cima, and A. Roshko, "Epitaxial Nucleation and Growth of Chemically Derived $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films on (001) SrTiO_3 ," *J. Appl. Phys.*, **77** 5263-72 (1995).
2. R. Freestra, T. B. Lindemer, J. D. Budai, and M. D. Galloway, "Effect of Oxygen Pressure on the Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films by Post-Deposition Annealing," *J. Appl. Phys.*, **69** 6569-85 (1991).
3. H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei, and H. Kurosawa, "Preparation of a High- J_c Y-Ba-Cu-O Film at 700°C by Thermal Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **69** 7948-50 (1991).
4. A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, and B. W. Hussey, "Superconducting Oxide Films with High Transition Temperature Prepared from Metal Trifluoroacetate Precursors," *Appl. Phys. Lett.*, **52** 2077-79 (1988).
5. T. Izumi, Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, J. Matsuda, S. Asada, T. Honjo, Y. Shiohara, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, and A. Yajima, "Progress in Development of Coated Conductors by TFA-MOD Processing," *Physica C*, **412-414** 885-89 (2004).
6. T. L. Aselage, "Occurrence of Free CuO in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ and Its Effect on Melting and Solidification," *Physica C*,

- 233 292-300 (1994).
7. P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith Jr., R. B. Hallock, M. P. Siegal, and J. M. Phillips, "Effect of Growth Conditions on the Properties and Morphology of Chemically Derived Epitaxial Thin Films of Ba₂YCu₃O_{7-x} on (001) LaAlO₃," *J. Appl. Phys.*, **71** 1868-77 (1992).
 8. Y.-A. Jee, B. Ma, V. A. Maroni, M. Li, B. L. Fisher, and U. Balachandran, "Texture Development and Superconducting Properties of YBa₂Cu₃O_x Thin Films Prepared by a Solution Process in Low Oxygen Partial Pressure," *Supercond. Sci. Technol.*, **14** 285-91 (2001).
 9. T. Izumi, T. Honjo, Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, Y. Iijima, T. Saitoh, Y. Nakamura, and Y. Shiohara, "High-Ic YBCO Coated Conductors by Metal Organic Deposition Method Using Trifluoroacetates," *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, **13** 2, 2500-03 (2003).
 10. T. Araki, K. Yamagiwa, and I. Hirabayashi, "Fabrication of YBa₂Cu₃O_{7-x} Film by Metalorganic Deposition Method Using Trifluoroacetates and Its Process Conditions," *Cryogenics*, **41** 675-81 (2001).
 11. R. K. Singh and J. Narayan, "Nature of Epitaxial Growth of High-T_c Laser-Deposited Y-Ba-Cu-O Films on (100) Strontium Titanate Substrates," *J. Appl. Phys.*, **67** 3785-90 (1990).