

# Effects of High Temperature Heat Treatment on the Microstructure and Superconducting Property of HTS Coated Conductor

Min-Ho Doh<sup>a</sup>, Gye-Won Hong<sup>a,b</sup>, Hee-Gyoun Lee<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Knowledge-based technology and Energy, Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, 2121 Jungwang-dong, Siheung-si, Gyeonggi-do, Korea 429-793

<sup>b</sup> ISEM, University of Wollongong, Wollongong NSW 2522, Australia

(Received 3 August 2009; revised or reviewed 18 September 2009; accepted 25 September 2009)

## Coated Conductor의 특성 및 미세조직에 미치는 고온열처리 영향

도민호<sup>a</sup>, 홍계원<sup>a,b</sup>, 이희균<sup>a,\*</sup>

### Abstract

HTS coated conductor was heat treated at high temperatures below the melting points of silver and YBCO at different oxygen partial pressures. Current carrying capacity and microstructure were varied depending on the presence of silver protection layer. Critical current of coated conductor without silver protection layer was not changed when heat treatment was performed at 850°C for 2 hr in an oxygen atmosphere. However, coated conductor with silver protection layer revealed abrupt drop of  $I_c$  from 140A to 8A when heat treatment was performed at 800°C for 2 hr in an oxygen atmosphere. Coated conductor with silver protection layer retained 70~80 percent of its original  $I_c$  when heat treatment was performed at 800°C for 2 hr in an argon atmosphere containing 1000ppm oxygen. SEM and XRD observations showed the presence of interaction between YBCO and silver depending on the atmosphere of heat treatment. The reaction between YBCO superconductor and silver was accelerated at high oxygen partial pressure and resulted in the change in microstructure and decrease of critical current density even by the heat treatment performed at temperature much lower than the melting points of silver and YBCO.

*Keywords* : superconductor, silver, coated conductor, YBCO, critical current

### I. Introduction

제 2세대 고온초전도 선재(coated conductor, CC)는 외부자장이 걸린 상태에서도 통전능력이 우수하기 때문에 고온초전도 선재를 이용한 전력 기기 응용에 널리 이용되어 질것으로 기대되어 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나

---

\*Corresponding author. Fax : +82 31 8041 0349

e-mail : hglee@kpu.ac.kr

CC를 실제 이용하기 위해서는 다음의 여러 가지 해결해야 할 문제점들이 있다. (1) 높은 임계전류 특성을 가진 CC의 장선화 제조공정. (2) 교류 손실 절감. (3) 임계자장 이하에서의 충분한 임계전류. (4) 저렴한 제조공정 개발 등이 필요하다. 최근 SuperPower Inc [1]는 꾸준한 연구 개발을 통하여 임계전류가 100 A/cm-width 이상이고 길이가 1 km 이상의 우수한 특성의 CC를 제조하는데 성공하였다.

CC의 특성을 향상시키는 방법으로 제 2상을 첨가하거나 [2-4] 구성원소 중의 하나인 이트륨을 완전히 또는 부분적으로 다른 희토류 금속으로 치환하여 [4-6] 높은 자기장에서도 높은 임계전류 특성을 가진 초전도 선재의 제조방법이 개발되었고, 교류 전력기에서 중요한 교류손실 선재를 레이저, 포토리소그래피, 기계적 분할 방법으로 초전도 층의 폭을 줄임으로써 교류손실을 줄이는 방법이 개발되었다 [7-9].

Ag는 고온에서 산화물계 고온초전도체와의 반응성이 적어서 산화물계 초전도 선재의 제조 시 선재의 보호층이나 기판재료로 많이 사용되고 있다. BSCCO/Ag 초전도 선재에서는 BSCCO 재료와의 낮은 반응성과 높은 산소투과성으로 피복재료로 사용되어 77 K에서 임계전류밀도 ( $J_c$ )가 10 KA/cm<sup>2</sup> 이상이고, 폭 4 mm 선재의 임계전류( $I_c$ )가 152 A를 넘는 선재가 개발되었다 [10]. 또한 Ag이 YBCO 초전도체와 반응성이 적은 것에 착안하여 Ag를 모재로 YBCO 선재를 제조하려는 노력도 있었다. Ag 모재 위에 MOCVD, LPE나 PLD의 방법을 사용하여 임계전류 밀도( $J_c$ )가 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> 이상인 선재 제조결과나 [11-13] PIT 방법을 사용한 YBCO 선재도 임계전류밀도가 3,300 A/cm<sup>2</sup>로 낮기는 하지만 시도되었었다 [14]. Ag은 또한 벌크형 초전도체를 접합하기 위한 재료로 사용하기 위한 연구 결과도 있다 [15]. CC에서는 산화물 초전도층과 외부전원과의 전류전달을 위한 전극층 및 보호층으로 YBCO 초전도층 위에 Ag을 증착하고 다시 그 위에 구리층을 입히는 방법이 많이 사용되고 있다.

일반적인 조건에서 Ag은 coated conductor (CC)의 YBCO 산화물 초전도 층과 반응성이 거의 없으나 특정한 조건에서는 Ag과 YBCO 초전도 상과 몇 가지 반응이 일어난다고 알려

져 있다. YBCO 상과 Ag의 공융상을 형성에 의해 YBCO상의 녹는점이 낮아지고 [16] Ag-Y-Ba-Cu-O에서 Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>CuAgO<sub>x</sub> (Ag-2411)을 형성한다고 보고 되었다 [17].

Ma등 [12]은 PLD 방법으로 Ag 기판 위에 YBCO를 증착하였을 때, Ag 기판 층 위에 YBCO막이 비결정상을 형성하는 것을 TEM으로 시편의 단면을 통하여 관찰하였다.

CC 제조공정에서 Ag을 상온에서 증착한 후 600 °C보다 낮은 온도에서 열처리를 행한다. 따라서 이보다 높은 온도에서 CC와 Ag의 연구는 미흡하였다.

한편, 초전도 영구 자석시스템을 위해 초전도 CC의 접합이 필수적이며 따라서 CC의 초전도 접합에 대한 관심이 높다. 그러나 CC 선재의 초전도성 접합하기 위해서는 800 °C보다 높은 온도에서 열처리가 필요할 것으로 예상되고 있다.

이번 연구에서는 CC의 응용을 위해 고온열처리가 필요한 경우 이에 따른 CC의 초전도 특성 및 미세구조의 변화에 대하여 조사하였다.

## II. Experimental

본 연구에서는 SuperPower Inc.에서 제조된 12 mm 폭의 CC 선재를 반으로 분할하여 폭 6 mm, 임계전류 120~165 A/cm의 선재를 원 시료로 하고, 화학적인 방법으로 에칭하여, Ag을 제거한 것과 Ag을 제거하지 않은 두 종류의 CC 시료를 각각 준비하여 열처리 영향을 관찰하였다. Ag과 YBCO의 막의 두께는 각각 약 2 μm와 1 μm이었다.

Ag을 제거한 CC는 750 °C에서 900 °C까지 산소 분위기에서 2 hr 동안 열처리 하였고 Ag을 제거하지 않은 CC는 같은 조건에서 산소분위기와 1000 ppm의 산소를 포함한 Ar 가스 분위기에서 실시하여 결과를 비교하였다. 열처리는 Ag의 용융에 의한 효과를 배제하기 위하여 Ag의 녹는점인 961 °C 보다 낮은 온도에서 실시하였다.

CC의 초전도 특성을 측정하기 위해 열처리를 실시한 후 Sputtering 방법으로 Ag을 다시 증착한 후 500 °C에서 산소열처리를 하였다.

Cu K $\alpha$ 을 이용한  $\theta$ -2 $\theta$  X-선 회절을 제조된 박막의 상 분석과 결정성을 분석하였고, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi, model S-4700)을 이용하여 CC의 미세구조를 관찰하였다. 그리고 ESD(Energy Dispersive X-ray Xpectroscopy)을 이용하여 상의 조성을 분석하였다. DC 4 probe 방법으로 제조된 CC의 전류-전압(I-V) 특성을 측정하여 임계전류를 측정하였다.

### III. Results and discussion

Fig. 1은 Ag을 제거한 시편과 제거하지 않은 시편을 온도와 산소분위기를 변화시키면서 열처리한 CC의 외형을 관찰한 결과이다. 보호층인 Ag을 제거한 CC를 산소 분위기에서 열처리를 하였을 때 900  $^{\circ}$ C까지 표면의 모양이 크게 변화하지 않는 결과를 보였다. 그러나 Ag이 있는 CC의 경우, 같은 산소 분위기에서 열처리를 한 경우 850  $^{\circ}$ C에서부터 시편 표면의 Ag이 짙은 회색으로 변화하고, Ag 층이 늘어나서 시편이 휘어지는 현상이 관찰되었다. 그러나 산소 분압이 낮은 Ar/1000ppm O<sub>2</sub> 혼합가스 분위기에서 열처리한 시편의 경우는 900  $^{\circ}$ C에서도 표면 Ag 층의 색 변화가 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 Ag을 제거한 CC를 산소 분위기에서 열처리한 시편의 XRD 회절분석 결과이다. XRD peaks를 보면 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 의 상이 c-축 성장한 것을 볼 수 있다. 비교적 높은 온도인 900  $^{\circ}$ C에서 열처리한 시편의 경우 YBCO상과 배향성이 약간 변화된 것을 볼 수 있다.

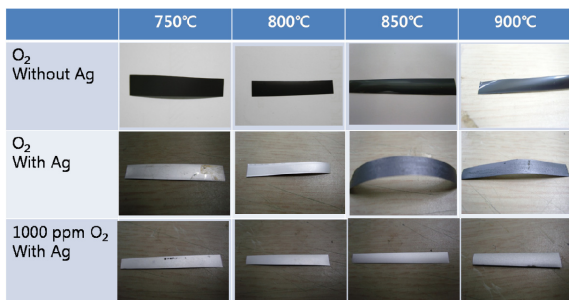


Fig. 1. Photos of the coated conductors which were heat treated at various temperatures in oxygen atmosphere.

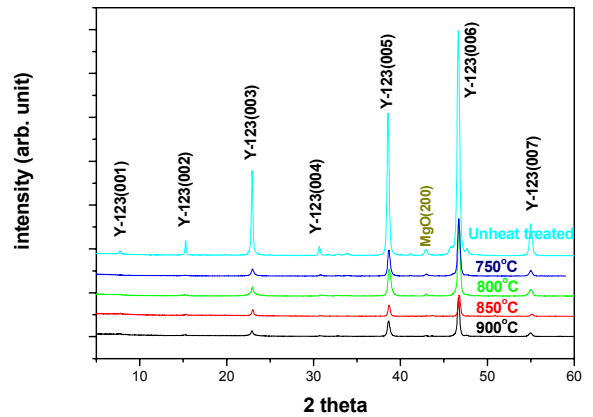


Fig. 2. XRD patterns of the coated conductors without silver layer which were heat treated at various temperatures in oxygen atmosphere.

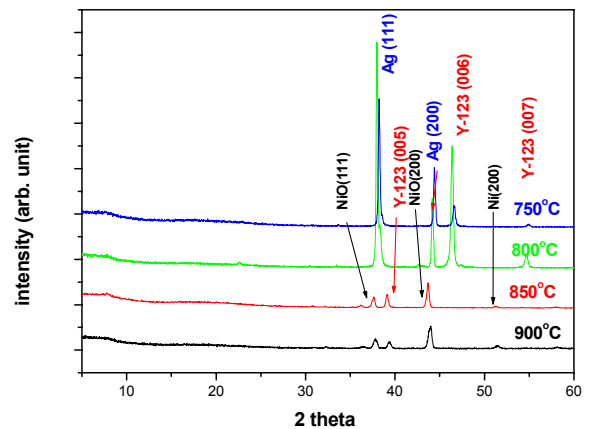


Fig. 3. XRD patterns of the coated conductors with silver layer which were heat treated at various temperatures in oxygen atmosphere.

하지만 900  $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 산소 분위기로 열처리 할 경우, YBCO막과 완충층을 포함하고 있는 금속기판과 반응을 거의 하지 않을 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Ag을 제거 하지 않은 CC를 여러 온도의 산소분위기로 열처리한 시편의 XRD 패턴 결과이다. 비교적 낮은 온도인 750  $^{\circ}$ C와 800  $^{\circ}$ C에서 각각 열처리한 시편에서는 YBCO상과 은의 XRD회절 peak가 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 비교적 높은 온도인 850  $^{\circ}$ C와 900  $^{\circ}$ C에서 열처리한 시편의 경우 XRD peaks

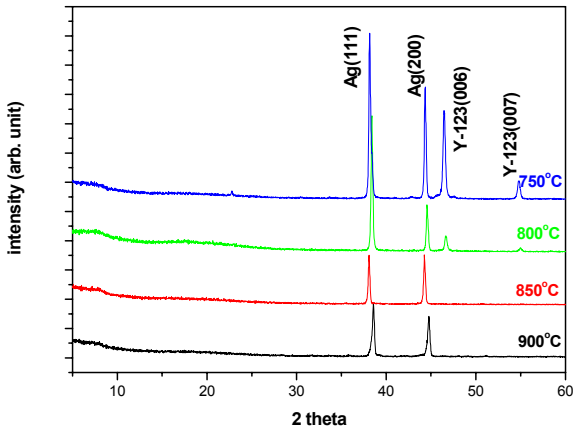


Fig. 4. XRD patterns of the coated conductors with silver layer which were heat treated at various temperatures in an atmosphere with low oxygen partial pressure (1000 ppm).

에서  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$  상이 거의 관찰되지 않은 반면 NiO, CuO, silver 상이 주로 관찰되었다. NiO상이 관찰된 것은 Ag 층으로 YBCO층과 buffer층을 통하여 기판인 Ni이 확산된 것을 의미한다.

Fig. 4는 Ag을 제거하지 않은 CC를 여러 온도에서 1000 ppm 산소 분위기로 열처리한 시편의 XRD 회절 결과이다. 비교적 낮은 온도인 750 °C와 800 °C의 온도에서 열처리한 시편은  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7.8}$ 상과 Ag의 XRD 회절 peaks을 볼 수 있다. 그러나 비교적 높은 온도인 850 °C와 900 °C에서 열처리한 시편에서는 YBCO상은 거의 관찰되지 않았고 Ag의 peak 만이 관찰되었다. NiO의 peak이 관찰 되지 않았는데, 이는 산소분압이 낮아 Ni의 확산이 크지 않았던 때문으로 판단된다. 또한 비교적 높은 온도인 850 °C와 900 °C에서는 낮은 산소 분압에서도 Ag과 YBCO 박막간에 반응이 있었음을 보여주는 결과라고 사료된다. 그러나 Ag과 YBCO 박막간에 반응을 보면 낮은 산소 분압에서 반응을 하지 않은 Ag이 남아 있는 것으로 보아 Ag과 YBCO박막의 반응도 산소 분압에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ag층을 제거한 CC를 850 °C와 900 °C의 산소 분위기에서 열처리한 시료의 표면 SEM 이미지이다. 관찰결과 YBCO상이 c-축 배향성을 가지며, 일부는 a-축 배향성을 가지는 것을 알 수 있다. grain boundaries는 850 °C에서

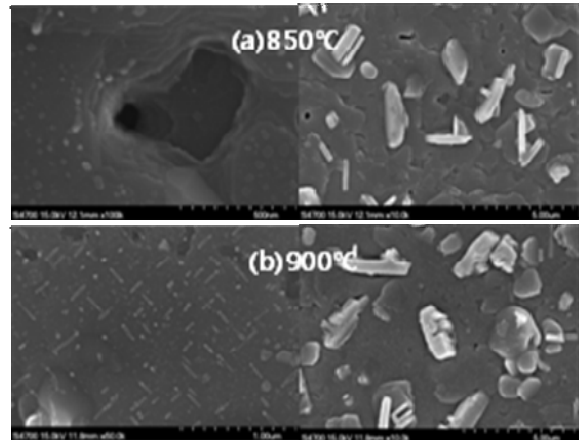


Fig. 5. SEM top views of the coated conductors without silver layer which were heat treated at 850 °C and 900 °C in oxygen atmosphere.

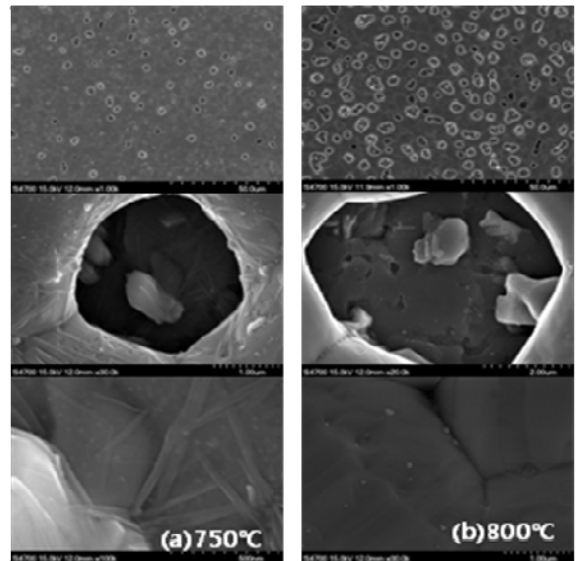


Fig. 6. SEM top views of the coated conductors with silver layer which were heat treated at 750 °C and 800 °C in oxygen atmosphere.

열처리한 시편이 깨끗하였다. 반면에 900 °C에서 열처리한 시편의 grain boundaries는 거의 구분되지 않는다.

Fig. 6은 Ag을 제거하지 않은 CC를 750 °C와 800 °C의 산소 분위기에서 열처리한 시편의 표면 SEM 이미지로서 Ag 층에서 많은 기공이 존재하는 것이 관찰되었다. Fig. 6(b)는 기공을 통해 관찰한 박막 표면의 미세구조를 나타내고

있다. 750℃에서 열처리한 시편에서 침상으로 성장된 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있다. EDS 분석결과 이러한 침상구조의 입자에서 Ag과 소량의 Cu(2.97 atomic %)가 검출되었다. 750℃에서 열처리한 시편은 소량의 Cu를 포함하고 있었으나, 800℃에서 열처리한 시편은 4.87 atomic %의 비교적 많은Cu를 포함하고 있다. Fig. 6(a)과 Fig. 6(b)에서 평면상의 입자는 Y:Ba:Cu = 1.2:2:3 의 조성으로 yttrium이 과량 존재하고 있는 초전도상으로 분석되었다.

Fig. 7은 Ag을 제거하지 않은 CC를 850℃와 900℃의 산소 분위기에서 열처리한 시료의 표면 SEM사진이다. 미세조직을 보면 750℃와 800℃에서 열처리한 시료와 비교해볼 때 많은 차이가 있는 것을 알 수 있다. grain의 형상은 Ag과 YBCO 상이 확연히 구분되는 것을 볼 수 있다. EDS 분석 결과 주로 NiO가 검출되었고, 소량의 CuO(7 atomic %), Cr(0.8 atomic %)이 검출되었다. 또한 완충 세라믹 층의 조직이 일부 깨진 것을 볼 수 있다. Ni과 Cr 원자들이 YBCO 박막을 통하여 확산되어 NiO 상이 YBCO표면 위에 형성되어 표면이 NiO 상으로 거의 덮어진 것으로 사료된다. NiO에서 산소에 의한 확산보다 Ni이 밖으로 확산되는 것이 더욱 지배적이라는 결과가 보고된 바 있다 [18]. 따라서 YBCO 박막에 NiO 상으로 덮여져 있는 것은 Ni 원자들이 YBCO 층과 NiO층을 통해

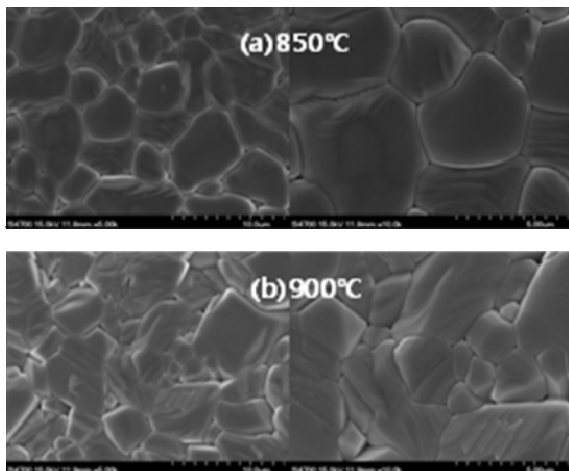


Fig. 7. SEM top views of the coated conductors with silver layer which were heat treated at 850℃ and 900℃ in oxygen atmosphere.

확산되어 계속 성장한 것으로 사료된다.

Fig. 8은 Ag을 제거하지 않은 CC를 낮은 산소 분압인 1000 ppm의 산소 분위기의 다양한 온도에서 열처리한 시편의 표면 사진이다. Ag의 표면에서 기공을 볼 수 있으며 열처리 온도가 높을수록 Ag의 표면에서 기공의 수가 늘어나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 9는 Ag을 제거하지 않은 CC를 낮은 산소 분압인 1000 ppm의 산소 분위기의 850℃와 900℃에서 열처리한 시편을 기공을 통하여 FIB를 이용하여 가공한 단면 이미지와 이를 통해 EDX 분석을 하였다.

Fig. 9(a)과 Fig. 9(b)에 나타난 EDS 분석 결과 주로 입자들이 NiO와 CuO로 검출되었다. 하지만 Ag과 yttrium원자들도 또한 검출되었으나 Cr은 검출되지 않았다. 따라서 낮은 산소 분압에서 열처리 시 Cr은 표면으로 확산되지 않은 것으로 사료된다.

Table 1은 열처리 후 CC의 임계전류 값을 측정한 결과이다. Ag을 제거한 CC를 850℃의 산소 분위기에서 2시간 동안 열처리한 시편의 임계전류의 값은 변함이 없었다.

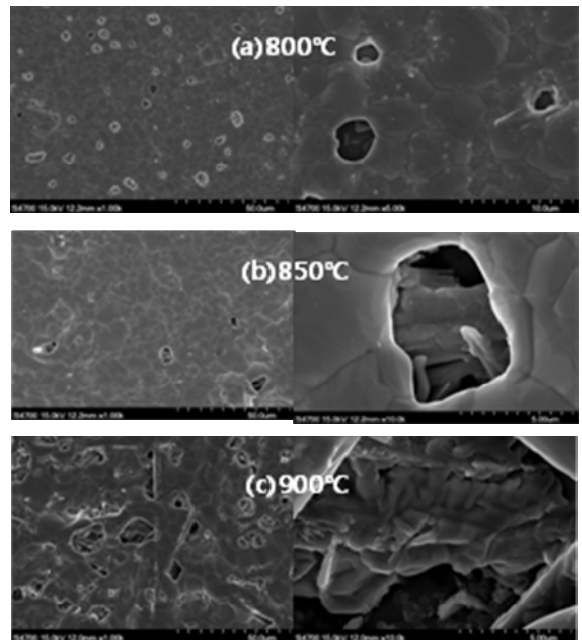


Fig. 8. SEM top views of the coated conductors with silver layer which were heat treated at various temperatures in an atmosphere with low oxygen partial pressure.

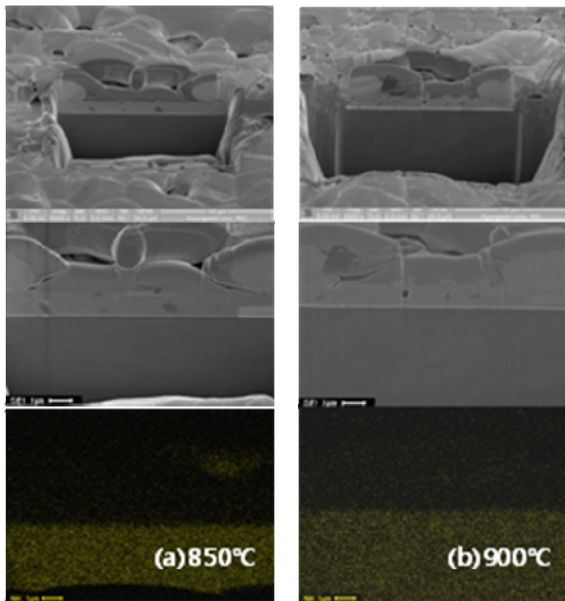


Fig. 9. SEM cross section views by FIB and EDX mapping result for Ni atom of the coated conductors with silver layer which were heat treated at 850~900 °C temperatures in an atmosphere with low oxygen partial pressure.

Table 1. Summary for  $I_c$  value of CC various condition on heat treatment.

	750°C	800°C	850°C	900°C	920°C
O <sub>2</sub> gas Without Ag	160A	160A	143A	45A	18A
O <sub>2</sub> gas with Ag	165A	8A	0A	0A	
1000-ppm O <sub>2</sub> With Ag	107A	115A	0A	0A	

그러나 보호층인 Ag층을 제거하지 않은 CC의 경우는 800 °C의 산소 분위기에서 2시간 동안 열처리 할 때 160 A에서 8A로 임계전류 값이 떨어지는 결과를 보였다. 또한, Ag를 제거하지 않은 CC를 Ar/1000 ppm의 산소의 혼합가스 분위기에서 800 °C로 열처리한 시편의 경우는 원래  $I_c$  값의 70~80 %의 임계전류 값이 나타났다. 낮은 산소 분압에서 열처리 하는 경우 750 °C의 낮은 온도에서도 임계전류가 약간 감소하는 이유는 낮은 산소 분압에서 YBCO 결정상의 안정성이 감소되어 Ag와의 반응이 SEM에서 관찰되지 않을 정도로 증가하여 초전도결정상의 입계 특성이 변화하였을 가능성이 있으

면 이는 추후 TEM등에 의한 더 상세한 관찰이 필요한 것으로 보인다. 이상의 결과는 YBCO CC에서 Ag 보호층을 제거하지 않고 750 °C 이상의 온도에서 열처리 하면 초전도 CC의 전류의 흐름에 영향을 미친다고 사료된다. 이번 실험의 결과들은 앞으로 초전도 선재를 접합하는 연구에 있어 필요한 자료라고 생각된다.

#### IV. Summary

고온초전도 CC를 다른 산소 분압에서 Ag과 YBCO의 녹는점 보다 낮은 온도에서 열처리시 CC의 특성에 미치는 영향을 실험하였다. 전류의 수송능력과 미세구조는 보호층인 Ag의 존재여부에 다양하게 영향을 미친다. Ag를 제거한 CC를 850 °C의 산소 분위기에서 2시간 동안 열처리 한 시편의 경우 CC의 임계전류의 특성에 영향을 미치지 않았다. 그러나 Ag를 제거하지 않은 CC를 800 °C의 산소 분위기에서 2시간 동안 열처리한 시편의 경우 임계전류가 140 A에서 8 A로 떨어지는 결과를 보였다. 또한, Ag를 제거하지 않은 CC를 1000 ppm 산소 분위기의 800 °C에서 2시간 동안 열처리한 시편의 경우 임계전류 값이 원래  $I_c$  값의 70~80 %의 임계전류 값이 나타났다. SEM 이미지와 XRD 회절 분석 결과 Ni과 Cr 원자들이 표면으로 확산되어 CC의 전류수송 특성에 영향을 미친다.

#### V. Acknowledgement

This research was supported by a grant from Center for Applied Superconductivity Technology of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Education, Science and Technology, Republic of Korea.

#### VI. References

- [1] Selvamanickam V, Xie Y Y and Reeves J 2007 Superconductivity for Electric Systems DOE 2007

- Annual Peer Review (Aug. 2007).
- [2] Haugan T, Barnes P N, Wheeler R, Meisenkothen F and Sumption M 2004 *Nature* 430 867.
- [3] Pomar A, Llorde's A, Gibert M, Ricart S, Puig T and Obradors X 2007 *Physica C* 460–462 1401.
- [4] Yamada Y, Ibi A, Miyata S, Fukushima H, Kobayashi H, Kuriki R, Kato T, Hirayama T, Izumi T and Shiohara Y 2007 *J. Japan Inst. Met.* 71 1011.
- [5] Lee H G, Li Y and Selvamanickam V US patent 7,286,032.
- [6] Zhang W, Rupich M W, Schoop U, Verebelyi D T, Thieme C L H, Li X, Kodenkandath T, Huang Y, Siegal E, Buczek D, Carter W, Nguyen N, Schreiber J, Prasova M, Lynch J, Tucker D and Fleshler S 2007 *Physica C* 463–465 505.
- [7] Cobb C B, Barnes P N, Haugan T J, Tolliver J, Oberly C E, Sumption M D, Lee E and Collings E W, 2003 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 3553.
- [8] Hazelton D W, Xie Y Y, Qiao Y, Zhang E and Selvamanickam V, 2006 *Adv. Cryo. Engr., U. Balachandra (Ed.)* 52 859.
- [9] Ashworth S P and Grilli F, 2006 *Supercond. Sci. Technol.* 19 227.
- [10] Kikuchi M, Kato T, Ohkura K, Ayai N, Fujikami J, Fujino K, Kobayashi S, Ueno E, Yamazaki K, Yamade S, Hayashi K, Sato K, Nagai T and Matsui Y, 2006 *Physica C* 445-448 717.
- [11] Kashima N, Niwa T, Nagaya S, Onabe K, Saito T, Muroga T, Miyata S, Watanabe T, Yamada Y, 2004 *Physica C* 412–414 944.
- [12] Ma B, Li M, Koritala R E, Fisher B L, Dorris S E, Maroni V A, Miller D J, Balachandran U, 2002 *Physica C* 377 501.
- [13] Yamada Y, Suga T, Kurosaki H, Kim S B, Maeda T, Yamada Y, Hirabayashi I, Yamazaki M, Yoshino H, Watanabe T, 2002 *Physica C* 372–376 828.
- [14] Paturi P, Kulmala T, Raittila J, Grivel J-C, Laiho R, Andersen N H, 2004 *Physica C* 408–410 935.
- [15] Harnois C, Desgardin G, Laffez I, Chaud X, Bourgault D, 2002 *Physica C* 383 269.
- [16] Maeda J, Izumi T and Shiohara Y, 1999 *Supercond. Sci. Technol.* 12 45.
- [17] Koblischka-Veneva A and Koblischka M R, 2008 *Materials Science and Engineering B* 151 65.
- [18] Graham M J, Hussey R J, Cohen M, 1973 *J. Electrochem. Soc.* 120 1523.