

# Optimization of annealing conditions in oxide-precursor-based MOD process for YBCO thin films

S. Y. Heo<sup>a</sup>, Y. K. Kim<sup>a</sup>, J. M. Yoo<sup>a</sup>, J. W. Ko<sup>a</sup>, G. W. Hong<sup>b</sup>, H. G. Lee<sup>b</sup>, S. I. Yoo<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, Korea

<sup>b</sup> Korea Polytechnic University

<sup>c</sup> Seoul National University

## 산화물 전구체를 이용한 YBCO 박막제조에서 열처리조건의 최적화

허순영<sup>a</sup>, 김영국<sup>a</sup>, 유재무<sup>a</sup>, 고재웅<sup>a</sup>, 홍계원<sup>b</sup>, 이희균<sup>b</sup>, 유상임<sup>c</sup>

### Abstract

A low cost YBCO oxide powder was employed as a starting precursor for MOD process. YBCO oxide is advantageous over metal acetates or TFA salts which are popular starting precursors for conventional MOD-TFA process because that YBCO oxide precursor is cheap and easy to control molar ratio. YBCO thin films were prepared by this oxide-precursor-based MOD process and annealing condition was optimized. The YBCO thin film annealed at below 780°C shows no transport  $I_c$  and poor microstructure. Raman spectroscopic study of YBCO thin film indicates that YBCO thin film prepared at below 780°C contains a number of imperfections such as non-superconducting BaCuO<sub>2</sub> phase, cation disorder, etc. However, the YBCO thin film treated at above 800°C shows improvement in microstructure and current transport properties.

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 Science and Technology, Republic of Korea.

**Keywords :** YBCO, MOD-TFA, BaCuO<sub>2</sub>, humidity, annealing

### I. Introduction

최근 초전도체 개발에 대한 많은 연구들은 비교적 고온의 영역인 액체질소 온도 하에서 초전도 특성을 나타내는 YBCO-coated conductor의 개발에 노력을 기울이고 있다. 특히 초전도 특성을 갖기 위한 필수 요건인 이축배향성이

우수한 필름의 개발을 위하여 단결정, IBAD (ion beam-assisted deposition) 방법으로 제조된 세라믹-금속 테이프 [1] 그리고 압연을 통한 2축배향성을 높인 RABiTS™등의 [2] 다양한 기판이 사용되고 있다. 그 중 LAO와 같은 단결정 기판은 YBCO 필름과의 격자 불일치도가 낮아 추가의 완충층이 없이도 이축배향성이 높은 YBCO 필름을 증착시키기는 용이하나, 장선화에 한계가 있으므로 실험실 규모의 기초연구에 많이 사용되며, IBAD와 RABiTS™과 같은

\*Corresponding author. Fax : +82 55 280 3399  
e-mail : syheo30@lycos.co.kr

테이프형태의 기판은 장선화와 같은 상용화 공정 [3]에 사용될 가능성이 높은 기판으로 주목 받고 있다.

이러한 기판 위에 YBCO 초전도 필름을 코팅하는 방법에는 PLD (pulsed laser deposition), CVD (chemical vapor deposition), EB (electron beam evaporation) 그리고 MOD (metal-organic decomposition)와 같은 방법들이 연구되어 지고 있다. 그 중 YBCO 초전도체의 제조를 위한 용액공정인 MOD 방법은 조성조절의 용이성, 넓은 코팅범위, 빠른 증착속도 그리고 비진공 공정에 따른 저렴한 공정운전비용 등의 많은 이점을 갖고 있어 상용화 될 경우 가장 높은 부가가치를 갖는 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 MOD 방법으로 LAO 단결정 상에 YBCO 전구체 용액을 코팅하고, 특정 온도 범위에서 열처리한 후 필름에 존재하고 있는 2차상의 형태와 미세조직을 관찰하였으며 일반적인 4단자법으로 초전도 특성을 평가하여 열처리조건을 최적화 하였다.

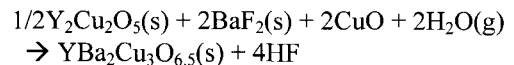
## II. Experimental

YBCO 용액의 제조에 사용된 전구체 분말은 알드리치사에서 구입한  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$  분말을 전처리 없이 사용하였다. 용액의 제조공정은 전구체 분말을 TFA 수용액에 첨가하여 분말들을 완전히 해리시킨 다음, 물과 여분의 TFA를 단순증류의 방법으로 제거하여 짙은 파란색의 젤을 제조한 후 메탄올로 희석하여 농도를 맞추어 사용하였다. 기판으로는 LAO 단결정을 사용하였으며, 코팅방법으로는 spin-coating 방법과 dip-coating 방법을 적용하였다. 실험에 적용된 dip-coating과 spin coating의 pulling 속도와 spin 속도는 각각 10cm/min과 3000rpm을 사용하였다. 코팅된 샘플은 1차 열처리공정을 통하여 유기물을 제거하였으며, 필름에 잔존하는 무기 성분을 XRD와 SEM으로 분석하였다. 하소가 종료된 전구체 필름은 780°C~810°C의 온도 구간에서 1시간 동안 주 열처리 온도를 달리하여 2차 열처리를 실시하였으며, 생성된 최종 필름의 단면과 표면은 SEM으로 미세조직을 관찰하였으며, 결정구조는 XRD로 확인하였

다. 또한 pole-figure를 사용하여 배향성을 확인하였다. Raman 분광분석기로 최종 필름에서 존재하는 불순물과 grain의 연결성 그리고 양이온 불규칙에 대하여 관찰하였다. 결정구조와 미세조직이 확인된 필름은 Ag 코팅을 실시한 후 4단자법으로 임계전류밀도를 확인하였다.

## III. Results and discussion

Dip-coating 후 건조된 필름은 소결로에서 일정시간 열처리 후 전구체 필름으로 제조하였다. Cima 등의 연구결과에 의하면 [4], 전구체 필름에서는  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  그리고  $\text{CuO}$ 가 필수적으로 존재하여야 한다고 알려져 있다. 이러한 구성물질들은 아래의 반응식 [5]과 같이 열처리 과정을 통하여 초전도성을 갖는 YBCO film으로 전환되어진다.



전구체 필름에 대한 1차 열처리 후의 XRD 패턴은 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 온도별로 실험한 결과 전체적으로 낮고 넓은 피크가 관찰되었다. 500°C로 열처리 온도가 높아짐에 따

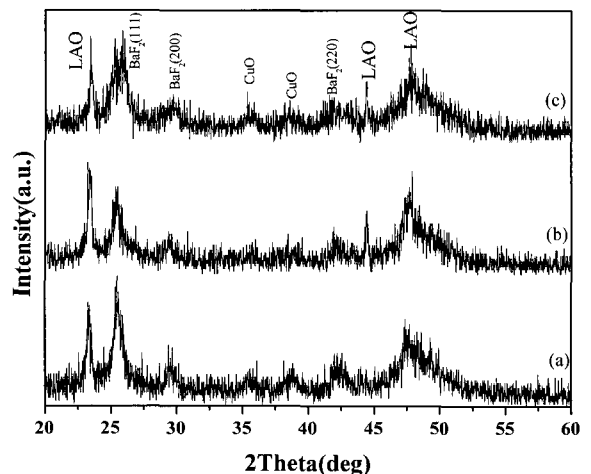


Fig. 1. XRD patterns of dip-coated precursor films on LAO calcined at different temperature. (a) 400°C, (b) 450°C and (c) 500°C.

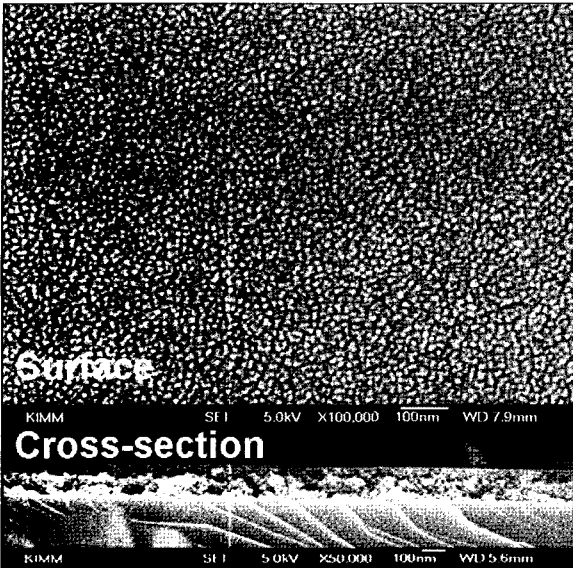


Fig. 2. SEM images of dip-coated YBCO precursor films.

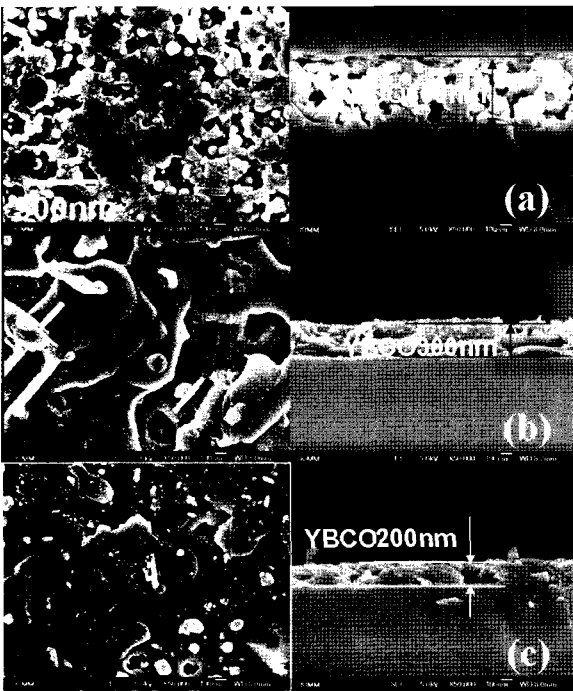


Fig. 3. SEM images of annealed YBCO films from dip-coating method at different annealing temperature. (a) 780°C, (b) 800°C and (c) 810°C.

라  $BaF_2$  피크는 더 낮고 넓어지는 경향이 관찰되는데 이는 고체상의  $BaF_2$ 가 반응성이 더 우

수한 나노 크기의 알갱이로 존재하는 것으로 판단할 수 있다 [4].

이러한 결과는 Cima의 결과와 비교할 때, 전구체 필름의 열처리 온도에서 급냉시켜 1차 열처리 온도가 높아짐에 따라  $BaF_2$  등의 결정립들의 결정화도가 높아지고 미립화 됨에 따라 반응성이 더 높아진다는 의미와 유사한 결과를 보여주고 있다.

전구체 필름의 미세조직 분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 미세조직 사진에서 확인할 수 있듯이 생성된 전구체 필름은 나노크기의 작은 알갱이들로 표면의 전체 영역에 고루 분포되어 있으며, 생성된 필름의 두께는 약 300nm의 두께를 갖는 것으로 확인되었다.

한편 1차 열처리 공정을 거친 전구체 필름은 780°C~810°C 범위에서 열처리 되었으며, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 열처리 온도에 따라 미세조직이 조금씩 차이를 보이는 것으로 확인되었다. 즉, 열처리 온도가 높아질수록 미세구조에서 관찰될 수 있는 기공의 분율은 현저하게 낮아지며, grain도 서로 융합되어 grain간의 연결성이 크게 향상됨을 확인할 수 있으며, 표면에 나타난 상은 거의 균질화 되어 짐을 확인할 수 있었다. 단면을 관찰한 결과에서도 기판과의 계면에서 증착성이 향상되어 필름이 치밀해 짐을 확인할 수 있었다.

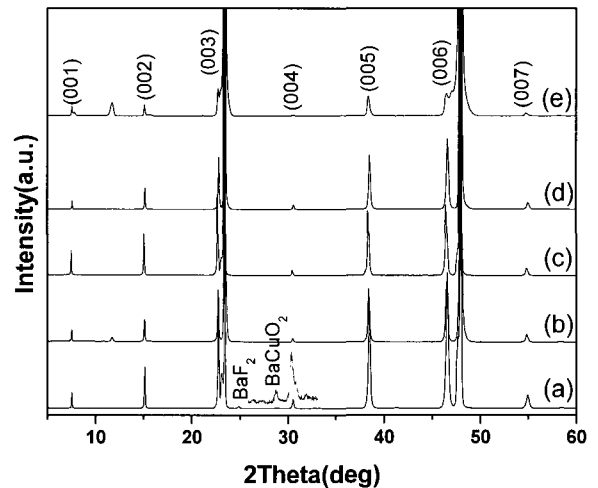


Fig. 4. XRD patterns of annealed YBCO films from dip-coating method at different annealing temperature. (a) 780°C, (b) 800°C, (c) 810°C, (d) 815°C and (e) 850°C.

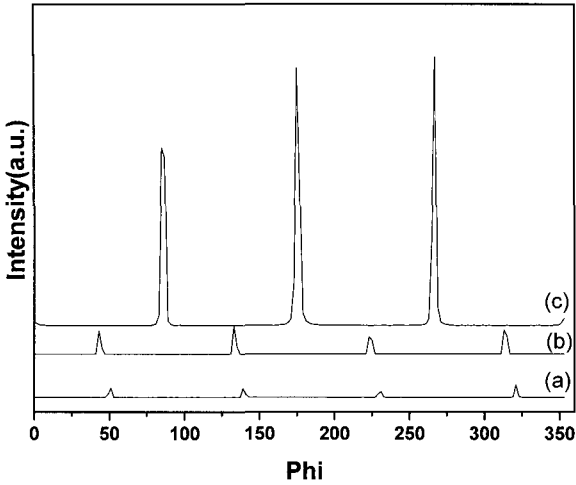


Fig. 5. Phi scan on dip-coated YBCO (103). The films annealed at (a) 780°C, (b) 800°C and (c) 810°C.

Fig. 4에는 XRD를 이용하여 YBCO 필름의 결정구조를 분석한 결과를 나타내었다. 800°C 이상의 온도에서 생성된 필름은 2차상이 관찰되지 않는 전형적인 YBCO의 결정구조를 보여주고 있으나, 780°C의 경우에는  $2\theta \sim 29^\circ$  근처에서  $\text{BaCuO}_2$ 와 같은 2차상이 확인되었으며, 850°C의 (006)과 LAO 피크의 사이에 a-b축으로 성장된 피크가 관찰되었다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 이들 필름의 (103) pole figure는  $90^\circ$  간격으로 4개의 피크가 잘 발달되어있는 것으로 확인하였으며,  $\Phi$ -scan으로부터 이축배향도  $\Delta\Phi \sim 2.25^\circ$ ,  $1.65^\circ$  그리고  $1.69^\circ$ 로서 필름의 결정성 이축배향성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

생성된 필름에 존재하는 2차상들을 보다 정확히 분석하기 위하여 라만 분광분석법으로 확인한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 확인된 약  $225\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 YBCO grain간의 불완전한 결합에 의하여 깨어진 양이온 산소사슬과 관련된 피크로 YBCO grain간의 결합이 충분하지 못함을 보여준다. 또한 (a)에서만 관찰되는 약  $580\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는  $\text{BaCuO}_2$ 의 생성으로 인한 1-2-3 균형이 깨어지면서 발생하는 양이온 불규칙 (cation disorder)과 관련된 피크이며,  $650\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는  $\text{BaCuO}_2$ 와 관련된 피크로 780°C에서 생성된 필름은 여전히  $\text{BaCuO}_2$ 와 같은 이차상이 생성되어 완전

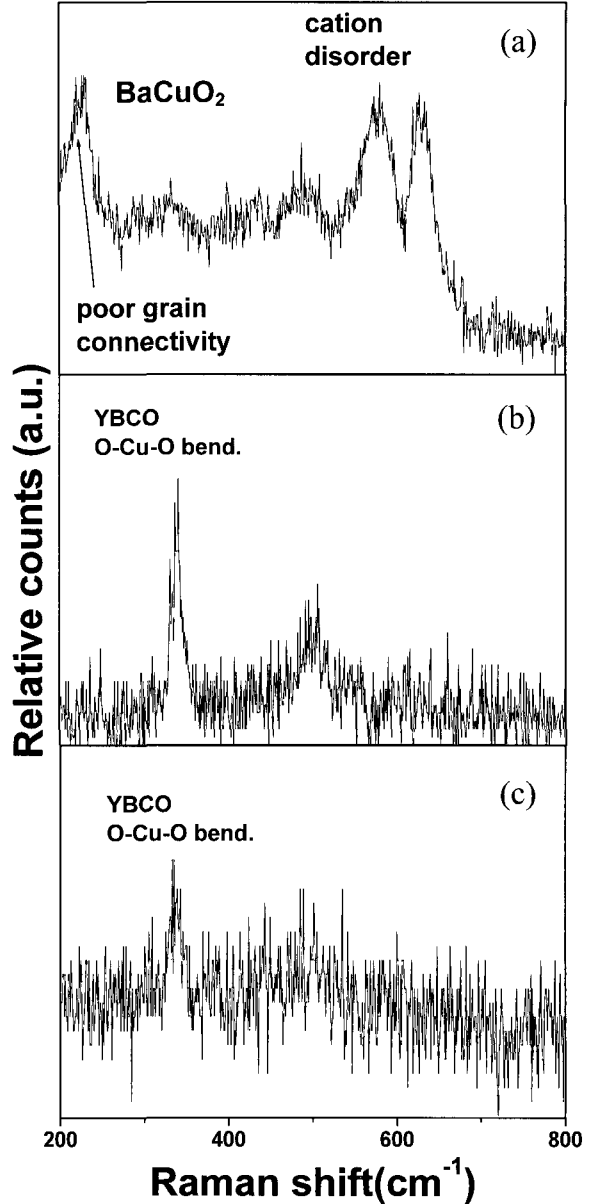


Fig. 6. Raman spectra of annealed YBCO films from dip-coating method at different annealing temperature. (a) 780°C, (b) 800°C and (c) 810°C.

한 123구조를 갖지 못함을 확인할 수 있었다. (b)와 (c)의 약  $300\text{cm}^{-1}$ 의 피크는  $\text{CuO}$ 가 완전히 YBCO의 구조 속에 침투하여 완전한 YBCO의 격자구조를 가질 때 나타나는 피크로 생성된 필름이 전형적인 YBCO의 구조를 갖는 것으로

Table 1. Summary of superconductor's properties on different annealing temperature.

Substrate	Size (mm)	Annealing temperature(°C)	Coating method	$I_c$ (A/cm-w)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )
LAO	10×10	780	Dip	0	0
LAO	10×10	800	Dip	12	0.4
LAO	10×10	810	Dip	16	0.8
LAO	3.5×10	810	Spin	49	2.4
CeO <sub>2</sub> /YSZ	3.5×10	800	Spin	35	1.8
LAO	10×10	810	Spin	25	1.3

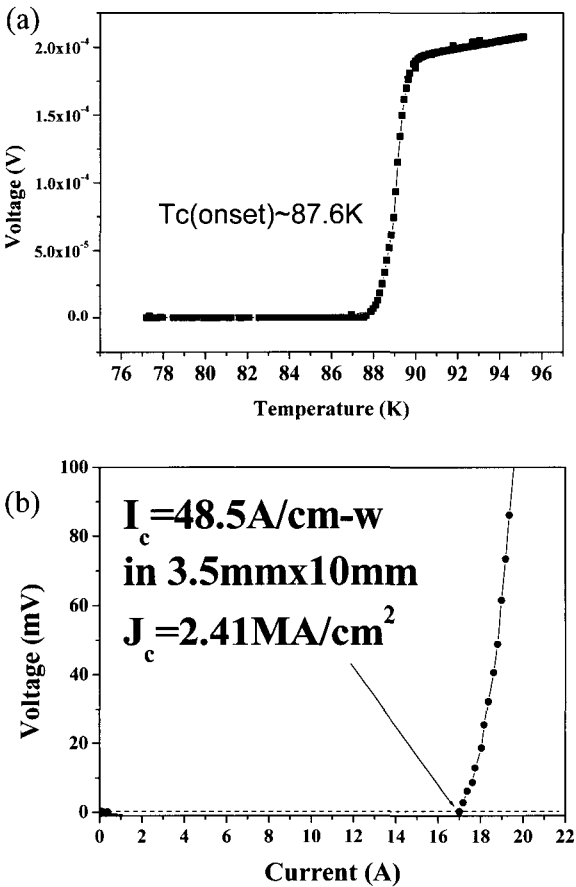


Fig. 7. Critical temperature (a) and critical current (b) for Ag coated YBCO film by spin-coating.

확인되었다.

Spin coating과 dip-coating의 방법으로 서로 다른 열처리 온도에서 제조된 YBCO 필름의

초전도성 확인을 위한 임계전류측정결과를 Table 1에 요약하여 정리하였다. 780°C를 제외한 모든 시료에서 초전도성이 확인되었으며, 특히 810°C에서는 최상의 임계전류값을 갖는 것으로 확인되었다. 초전도성을 갖는 임계온도 확인 결과와  $I_c$  측정결과는 Fig. 7에 나타내었다. Spin-coating으로 제조된 필름은  $T_c$  측정결과 약 87.6K의 임계온도를 가지며,  $\Delta T \sim 2.4$ K로 확인되었다.  $I_c$  측정결과 액체질소의 온도에서 48.5A/cm-w의 값을 3.5mm×10mm 크기의 기판에서 확인되었으며, 이를 임계전류밀도로 환산하면  $J_c \sim 2.41$ MA/cm<sup>2</sup>으로 확인되었다. 이 결과는 10×10mm 크기에서 측정된  $I_c \sim 25$ A/cm-w로 확인된 기판에서 은이 코팅되지 않은 YBCO film을 에칭하여 제거한 후 측정된 결과이다.

#### IV. Conclusions

MOD-TFA 방법을 통하여 dip-coating과 spin coating으로 제조된 YBCO 필름의 최적화 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 정리하였다.

1. 전구체 필름에 존재하는 중간물질인 BaF<sub>2</sub>, CuO는 400°C 이상의 영역에서 산소 분위기하에서 잘 형성됨을 확인할 수 있었으며, 이는 나노크기의 비교적 균일한 입도를 갖고 있는 것을 관찰하였다.
2. 다양한 온도에서의 annealing 공정을 통하여 생성된 YBCO 필름은 온도에 따라 필름의 미세조직과 결정구조가 다를 수 있었으며, 특히 라만분석을 통하여 780°C에서 제조된 필름의 경우 BaCuO<sub>2</sub>와

같은 2차상의 존재로 인한 양이온불규칙이 확인되었다. 특히 810°C에서 열처리된 필름의 경우에는 실험의 변수로 적용된 다른 온도에서 제조된 필름에 비하여 필름의 밀도와 2차상의 제어에 가장 적합한 온도로 확인되었다.

3. MOD-TFA 공정을 통하여 코팅된 전구체 필름의 초전도성은 800°C 이상의 온도영역에서 관찰되었으며, 810°C에서 제조된 필름은 dip-coating의 경우  $I_c \sim 16 \text{ A/cm-w}$ ,  $J_c \sim 0.8 \text{ MA/cm}^2$ 을 갖는 것을 확인하였으며, spin-coating의 경우에는  $T_c \sim 87.6 \text{ K}$ 에서  $J_c \sim 2.4 \text{ MA/cm}^2$ 을 갖는 것으로 확인되었다.

### Acknowledgments

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

### References

- [1] Y. Iijima, M. Kimura, T. Saitoh, K. Takeda, "Development of Y-123-coated conductors by IBAD process", *Physica C*, 335, 15-19 (2000).
- [2] Y. Takahashi, T. Araki, K. Yamagiwa, Yutaka Yamada, S. B. Kim, Y. Iijima, K. Takabe, I. Hirabayashi, "Preparation of YBCO films on CeO<sub>2</sub> buffered metallic substrates by the TFA-MOD method", *Physica C*, 357-360, 1003-1006 (2001).
- [3] Hiroshi Fuji, Tetsuji Honjo, Ryo Teranishi, Yoshitaka Tokunaga, Junko Matsuda, Shigenobu Asada, Yutaka Yamada, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yasuhiro Iijima, Takashi Saitoh, Atsushi Kaneko, Kiyoshi Murata, "Processing for long YBCO coated conductors by advanced TFA-MOD process", *Physica C*, article in press (2004).
- [4] M. Yoshizumi, I. Seleznev, M. J. Cima, "Reactions of oxyfluoride precursors for the preparation of barium yttrium cuprate films", *Physica C*, 403, 191-199 (2004).
- [5] Y. Tokunaga, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, A. Yajima, "Advanced TFA-MOD process of high critical current YBCO films for coated conductor", *Cryogenics*, 44, 817-822 (2004).