

# Effect of heating rate on calcination heat treatment of YBCO thin films by DCA-MOD method

Byeong-Joo Kim, Hye-Jin Kim, Han-Woo Cho,  
Youn-Kyung Kwon, Jung-Hee Ryu, Hee-Gyoun Lee, Gye-Won Hong\*  
*Korea Polytechnic University, Gyunggi-do, Korea*

## DCA-MOD 법으로 YBCO 박막 제조시 하소열처리의 승온속도 효과

김병주, 김혜진, 조한우, 권연경, 유정희, 이희균, 홍계원\*

### Abstract

High  $J_c$   $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting films have been fabricated on  $LaAlO_3(100)$  substrate by MOD method using dichloroacetic acid(DCA) as chelating solvent for preparing precursor solution. Heating rate was varied in order to optimize the calcination heat treatment condition in DCA-MOD method. Coated films were calcined at lower temperature up to  $500^\circ\text{C}$  in flowing humid oxygen atmosphere. The heating rate was calcined from  $13.3^\circ\text{C}/\text{min}$  to  $0.28^\circ\text{C}/\text{min}$ . Conversion heat treatment was performed  $800^\circ\text{C}$  for 2 h in flowing Ar gas containing 1000 ppm oxygen with a humidity of 9.45%. Surface and cross sectional SEM microstructures showed that particle sizes were increased with heating rate at a calcination step. The amount of pores was increased with heating rate in the calcined films. Dense microstructure and sharp texture were developed in an YBCO films after conversion heat treatment. A high critical current density ( $J_c$ ) of  $1.26 \text{ MA}/\text{cm}^2$  (@77 K and self-field) was obtained for the YBCO film which was prepared with a heating rate of  $0.28^\circ\text{C}/\text{min}$ .

*keywords* : DCA-MOD, dichloroacetic acid,  $J_c$ , YBCO, thin film, calcination

### I. Introduction

Coated conductor(CC) 제조공정으로 초전도체를 제조하기 위해서는 초전도층이 우수한 이축 배향성을 가져야 하며, 균열이나 기공이 없는

미세구조를 가져야 한다. 이축배향성을 갖는 초전도층을 제조하기 위해서 RABiTS [1] 또는 IBAD [2] 방법을 이용하여 모재를 제조하고 그 위에 YBCO( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) 초전도층을 epitaxial 하게 성장시킨다.

초전도층을 제조하기 위한 방법에는 pulsed laser deposition(PLD) [3,4], metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) [5], metal organic

\*Corresponding author. Fax : +82 31 8041 0349  
e-mail : byeongjookim@naver.com

deposition(MOD) [6,7] 등이 많은 연구자들에 의하여 연구되고 있다. 특히 TFA-MOD 공정은 trifluoroacetic acid(TFA)를 유기용매로 사용하는 방법으로 고가의 진공장비를 사용하지 않고 수율이 높으면서도  $1 \text{ MA/cm}^2$  이상의 높은 임계 전류밀도를 가지는 YBCO 박막의 제조가 가능하여 CC 실용화에 적용될 가능성이 가장 높은 방법의 하나로 평가되고 있다 [1-4].

TFA-MOD 공정은 여러 연구자들에 의하여 연구가 진행되어 100 m 길이에서  $300 \text{ A/cm}$ 의 임계전류를 보이는 수준까지 개발되었으나[8] 불소화합물에 의한 열처리 분위기의 제약 및 초전도 상 형성 속도의 제한을 극복하기 위하여 불소화합물을 다른 유기화합물로 대체하기 위한 시도가 있었다. 그 중 중요한 것들로는 YBCO의 구성성분인 Y, Ba, Cu 중에서 Ba를 제외한 다른 원소를 불소가 아닌 화합물로 대체하고자 하는 연구와 [9] 모든 양이온을 acetylacetonate [10], trimethylacetate [11]와 같은 불소화합물이 아닌 유기화합물을 사용한 결과도 발표되고 있다. 이외에도 TFA를 사용하지 않고 다른 유기물을 첨가하여 YBCO 박막을 제조하기 위해 전 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직 상업화에 충분한 특성을 보이는 기술은 완성되지 않았다.

DCA-MOD 공정은 TFA 유기 화합물을 대신하여 dichloroacetic acid(DCA)를 사용해서 전구용액을 개발하여 단결정 기판 위에서 이축 배향성을 보이는 초전도 박막이 제조될 수 있음을 보였고 [12, 13], 또한 DCA-MOD 공정에 용매의 종류를 바꾸어 2-methoxyethanol를 사용하여 초전도 특성을 향상 시키는데 성공하였다 [14]. 아직은 DCA-MOD 공정은 최근에 개발된 기술로 아직까지 많은 연구가 이루어지지 않는 상태이다.

본 연구는 DCA-MOD 공정을 최적화 하기 위한 연구의 하나로 박막의 특성에 영향을 주는 변수 중 하소열처리의 승온속도를 변화시켜 제조한 초전도 박막의 미세조직 및 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 실험한 결과이다.

## II. Experimentals

전구체 용액을 제조하기 위해 Y, Ba, Cu-acetate를 출발원료로 사용하여 DCA-MOD용 전구용액을 제조하였으며, 금속 이온의 화학양론비가 Y:Ba:Cu=1:2:3이 되도록 하였다. 칭량된 acetate 원료를 증류수에 희석한 후 DCA를 넣고 가열하면서 acetate 원료가 완전히 용해되도록 하였다. 용해가 완료된 용액을 rotary evaporator로 사용하여 과량첨가된 DCA, acetic acid 및 증류수를 제거 하기 위해 감압 건조하였다. 파란색의 점성이 큰 겔이 형성될 때까지 감압 건조하였고 겔은 2-methoxyethanol을 용매로 희석하여 총 금속 양이온을 기준으로 2 M 농도의 DCA-MOD 전구용액을 제조하여 박막제조에 사용하였다.

제조된 용액은 dip coater를 사용하여  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판(폭 4 mm, 길이 12 mm)을  $25 \text{ mm/min}$  속도로 1회 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하였다. 코팅된 DCA 전구체 막의 열처리 조건은 그림 1과 같다.

DCA 전구체 막의 하소열처리 조건은 이전 연구에서 사용한 조건을 참고하여 진행하였고 [14], 변환열처리는 TFA-MOD 공정에서 일반적으로 사용하는 조건과 유사하게 진행하였다. 먼저 하소열처리는 수증기가 포함된 산소 분위기에서, 가스의 유량은  $500 \text{ sccm}$ , 수증기압은 7.2%를 유지하면서 진행하였고 이 때 하소열처리시  $500^\circ\text{C}$ 까지의 승온속도를  $13.3^\circ\text{C/min}(0.5\text{h}) \sim 0.28^\circ\text{C/min}(24\text{h})$ 으로 변경하여 그 효과를 관찰하고자 하였다(그림 1(a)).  $500^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료는  $100^\circ\text{C}$ 까지 노냉한 다음 다시 변환열처리를 시행하였다. 변환열처리는 산소 1000 ppm을 포함하는 아르곤 가스에 9.45%의 수증기가 포함된 분위기에서  $800^\circ\text{C}$  범위에서  $1000 \text{ sccm}$ 의 가스를 흘리면서 진행하였다(그림 1(b)).

Cu-K $\alpha$ 를 이용한  $\theta$ -2 $\theta$  X-선 회절 분석을 통해 제조된 박막의 상 분석과 결정성을 분석하였고, Field Emission scanning electron microscope(FE-SEM)을 이용하여 박막의 미세구조를 관찰하였다. DC 4 probe 방법으로 제조된 박막의 전류-전

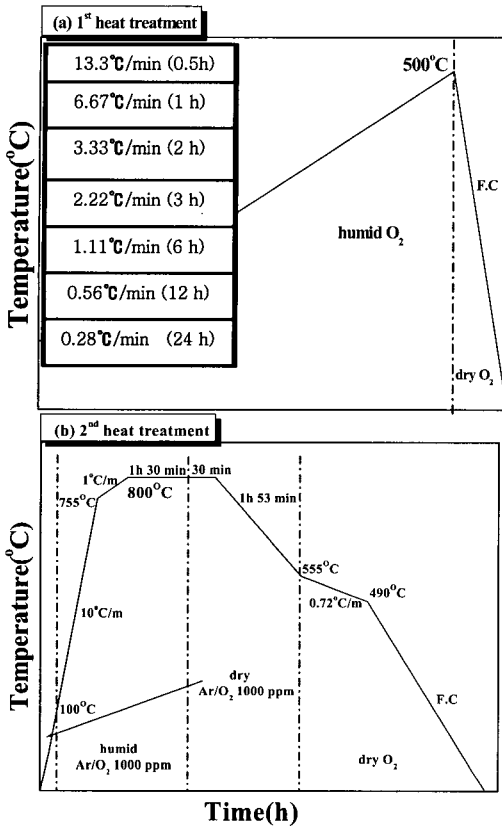


Fig. 1. Heat treatment schedules for (a) calcinations and (b) conversion heat treatment.

압(I-V) 특성을 측정하여 임계전류를 측정하였고 이를 SEM을 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 임계전류밀도( $J_c$ ) 값을 구하였다.

### III. Results and discussion

그림 2는 500°C에서 하소열처리의 승온속도를 13.3~0.28°C/min로 변화시켜 제조한 전구체 박막의 X선 회절 분석 결과이다.

하소열처리의 승온속도가 13.3°C/min(0.5h)의 경우에는 LAO 단결정 기판 peak와 LAO K $\beta$  외의 회절선이 거의 관찰되지 않았으나 31°부근에서 BaCl<sub>2</sub> (211)의 회절선으로 보이는 peak가 관찰되었다. 하소열처리 승온속도와 관계없이 전체적으로 31°에서 BaCl<sub>2</sub> (211) peak가 관찰

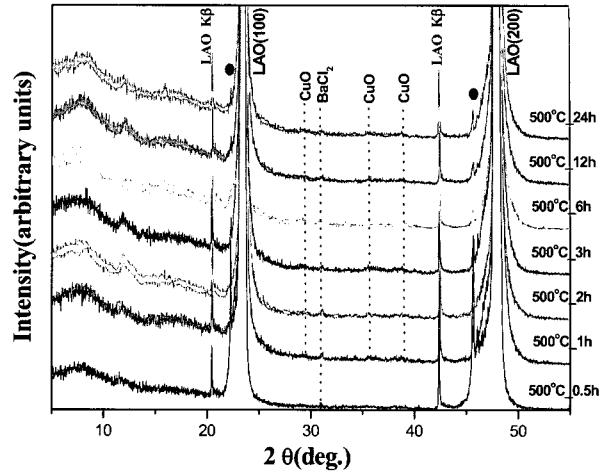


Fig. 2. XRD patterns of the films after calcinations with various heating rates. (● unknown)

되었으며, 이는 calcination 단계에서 Ba-DCA가 BaCl<sub>2</sub>로의 전이가 잘 일어난 결과로 해석할 수 있다. 승온속도를 6.67°C/min(1h)부터 더 느리게 가열한 경우에는 29.6°, 35.5°, 38.9°에서 CuO로 보이는 peak가 관찰되었다[15]. X선 회절에 의한 상분석 결과 (Y, Ba, Cu)-DCA 전구체를 하소하면 Y-O-Cl의 비정질 matrix와 BaCl<sub>2</sub>, CuO nano-crystal이 형성된 것으로 예측할 수 있다.

그림 3은 하소열처리가 끝난 전구체 박막표면의 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 승온속도가 13.3°C/min(0.5h)로 빠른 박막에서는 큰 입자가 느슨하게 연결되어 다량의 기공이 관찰되는 반면에 승온속도가 2.22°C/min(3h)인 박막에서는 대부분 미세한 입자로 구성된 비정질 형태로 관찰되었다. 승온속도가 더 느려진 박막에서는 입자크기는 크게 변화가 적으나 입자들이 잘 연결되어, 기공이 적게 관찰되었다. 이는 그림 4에 나타난 단면 미세조직사진에서도 확인 할 수 있다. 전구체 박막의 표면부분은 승온속도가 빠를수록 입자 크기가 크고, 여러 크기의 기공이 많이 관찰되었으나 승온속도가 2.22°C/min(3h)와 0.28°C/min(24h)로 느려짐에 따라 기공이 감소하고 특히 표면쪽에서는 치밀화가 잘 이루어진 것으로 관찰되었다. 전구체

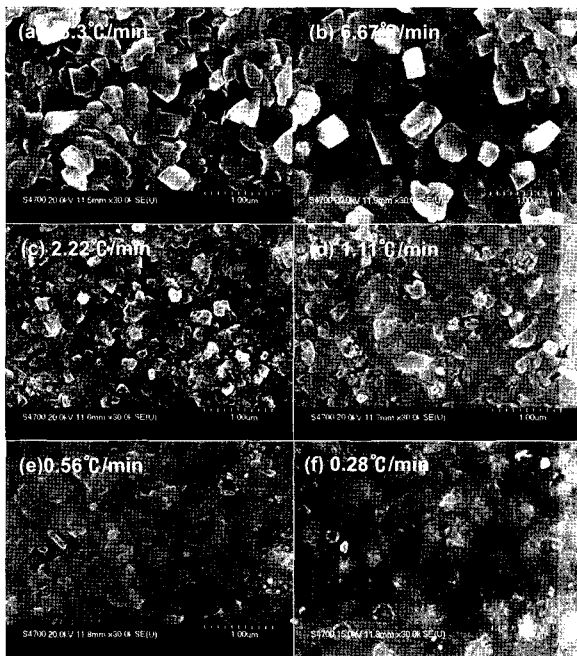


Fig. 3. SEM images of YBCO films after calcination with various heating rates.

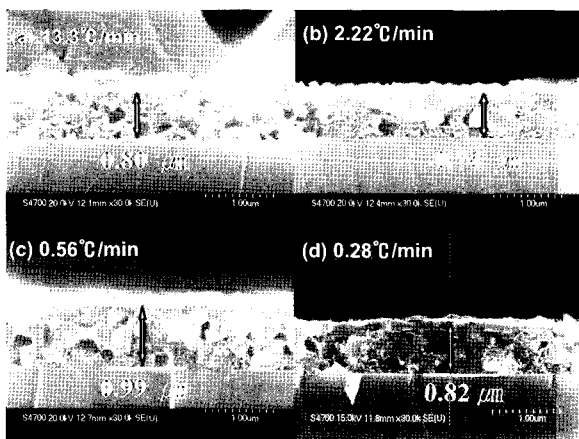


Fig. 4. Cross sectional SEM images of YBCO films prepared with various heating rates of calcination.

박막의 두께는 6.67°C/min(1h)에서 1.11°C/min(6h)까지는 두께의 변화가 거의 없었고 승온속도가 0.56°C/min(12h) 경우 증가하였는데 이는 박막 안쪽 부분에서는 미세한 기공은 적으나 기공의 사이즈가 증가하여 전체 막 두께가 증가한 것으로 판단된다. 이 현상들은 비정질

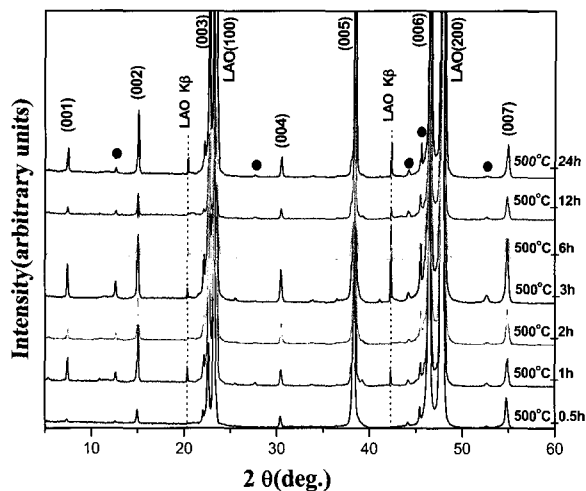


Fig. 5. XRD patterns of YBCO films prepared by DCA-MOD. (● unknown)

matrix에서 Y-O-Cl, BaCl<sub>2</sub>로 변환되는 과정에서 발생하는 기체에 의하여 나타난 것으로 추측할 수 있으나 아직 TEM에 의한 성분분석이 완료되지 않았으므로 확실한 성장기구에 대한 논의를 위한 분석작업이 현재 진행 중이다.

그림 5는 500°C에서 하소열처리의 승온속도를 13.3°C/min~0.28°C/min로 변화시킨 다음 800°C에서 변환열처리를 하여 제조한 YBCO 박막의 X선 회절 분석 결과이다. YBCO상이 c-축 배향성을 갖는 것을 알 수 있으며 승온속도가 13.3°C/min(0.5h)에서 2.22°C/min(3h)로 느려짐에 따라 XRD 패턴은 전체적으로 YBCO(001)의 강도(Intensity)가 증가하는 경향을 보였다. 승온 속도를 더 느리게 진행한 1.11°C/min(6h)와 0.56°C/min(12h)은 YBCO(001)의 강도가 다시 감소 하였으나 0.28°C/min(24h)에서는 다시 증가하였다.

그림 6와 7은 승온속도에 따라 하소열처리된 박막을 800°C에서 변환열처리를 하여 제조한 YBCO 박막의 미세조직 사진으로 그림 6은 표면의 미세조직이고, 그림 7은 단면을 관찰한 결과이다. 전체적으로 균열이 없고 치밀한 미세조직을 보여주고 있는데 승온속도가 느릴수록 결정립이 크고 2차상 크기도 큰 경향을 보이지만 기공은 감소하는 것으로 관찰되었다.

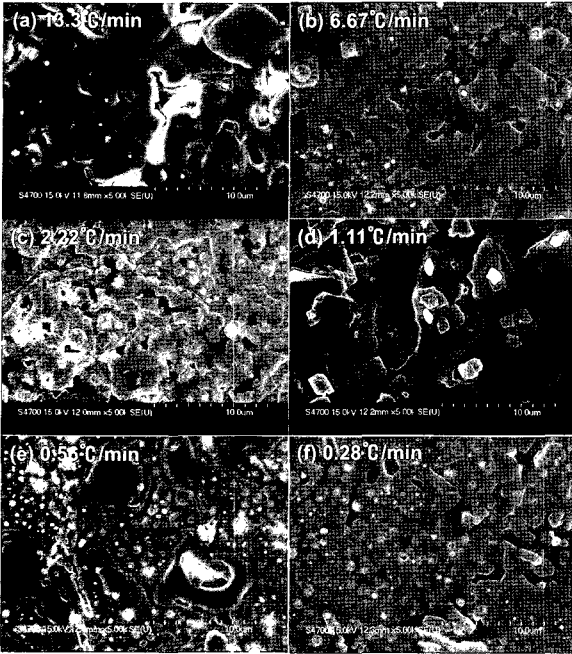


Fig. 6. Surface SEM images of the YBCO films prepared with various heating rates of calcination.

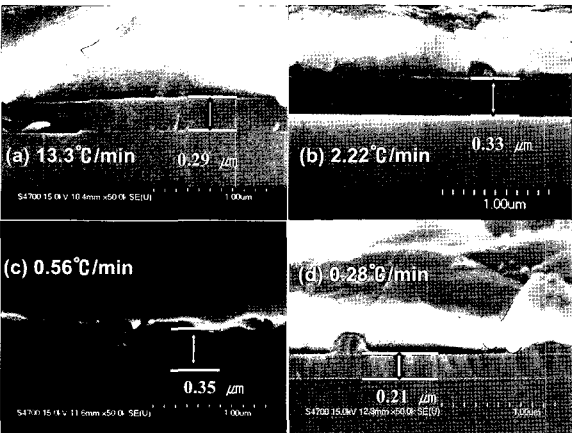


Fig. 7. Cross sectional SEM images of YBCO films which were prepared with various heating rates of calcination.

단면조직에서 관찰된 박막의 두께는 승온속도가 느릴수록 막의 두께가 증가하는 경향을 보였으며 전체적으로 밀도가 높은 치밀한 박막으로 관찰되었다. 승온속도를 0.56°C/min으로 실험한 경우에는 막의 두께가 0.35 µm였는데

가장 느리게 진행한 0.28°C/min 실험에서는 오히려 0.21 µm로 감소한 것으로 관찰되었다. 이는 하소한 박막의 두께는 승온속도가 빠른 경우에 기공이 많고 치밀하지 않은 미세조직이 관찰된 결과로부터 하소열처리 후의 전구체 박막에 존재하는 미세기공이 변환열처리에 BaCl<sub>2</sub> 또는 Y-Ba-O-Cl이 Y-Ba-Cu-O와 HCl로 변환 될 때 발생하는 HCl의 배출을 원활하게 하여 치밀화에 긍정적인 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다.

그림 8은 제조된 YBCO 박막의 임계전류(I<sub>c</sub>) 및 임계전류밀도(J<sub>c</sub>)를 승온시간에 따라 나타낸 것이다. 승온속도를 6.67°C/min(1h)로 급속히 승온시킨 시편의 임계전류밀도가 ~ 0.6 MA/cm<sup>2</sup>으로 가장 낮게 측정되었으며 이것은 열처리 시간이 짧아서 전구체가 분해 및 결정립 형성이 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 하소열처리의 승온속도가 2.22°C/min(3h)인 박막의 임계전류 값이 15 A로 가장 높게 측정되었으나, 0.28°C/min(24h)에서는 임계전류 값이 2.22°C/min(3h)보다는 낮지만 박막두께가 얇아서 임계전류밀도(J<sub>c</sub>)로 환산했을 때 1.26 MA/cm<sup>2</sup>으로 가장 높은 값을 보였다. 임계전류밀도 값이 2.22°C/min(3h), 0.28°C/min(24h)이 가장 높게 측정되었는데 이는 그림 5에서의 X선 회절 분석 결과 2.22°C/min(3h), 0.28°C/min(24h)가 전체적으로 YBCO(001)의 강도가 높게 측정되어 임계전류값 및 임계전류밀도가 높은 것으로 판단된다. 승온속도를 더 느리게 진행한 박막의 임계전류가 조금씩 감소하는 경향을 보였는데 이는 하소열처리 후의 박막이 입자간의 연결성이 좋고 기공이 적은 치밀한 미세조직으로 구성되어 HCl의 배출이 원활하지 않아서 YBCO로의 상전이 속도가 느리고 결정립의 성장이 저하된 때문으로 분석된다. 따라서 최종박막에서 YBCO 결정립이 잘 연결되고 2 축배향성이 우수한 박막을 제조하기 위해서는 하소 열처리 조건을 더 자세하게 실험하여 최적의 조건을 확립하며 하소열처리 과정의 상전이 mechanism을 명확하게 분석하는 것이 필요하다고 판단되며 이에 대한 추가 실험이 진행 중이다.

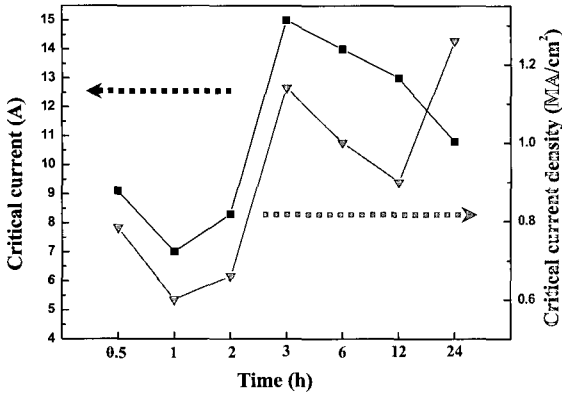


Fig. 8. Effect of calcination time on critical current and critical current density of YBCO films using DCA-MOD.

#### IV. Conclusions

DCA-MOD 방법에 의한 YBCO 초전도 박막의 특성에 미치는 하소열처리의 승온속도 변화 실험 결과는 다음과 같다.

1. 하소열처리시의 승온속도를 여러가지로 실험한 결과 0.28°C/min(24h)에서 1.26 MA/cm<sup>2</sup> 정도로 가장 우수한 초전도 특성을 보였다.
2. 생산공정을 고려 할 때는 2.22°C/min(3h)로 승온시키는 조건에서 연구하는 것이 더 적절하게 판단된다.
3. 하소열처리시 형성되는 입자 크기와 가스 발생이 초전도 특성에 영향을 미치므로 두 가지를 조절해서 우수한 초전도 박막을 제조 할 수 있다고 판단된다.

#### Acknowledgement

This research(2003-A-AA14-P-02) was partly supported by the grant from Energy Education Center program funded by Ministry of Commerce, Industry and Energy(MOCIE), Republic of Korea.

#### References

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, "Epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density", *Science*, vol. 274, 755 (1996).
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "In-plane aligned YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films deposited on polycrystalline metallic substrates", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, 769 (1992).
- [3] Y. Iijima, M. Kimura, T. Saitoh and K. Takeda, "Development of Y-123 coated conductors by IBAD process", *Physica C* 335, 15 (2000).
- [4] Y. Iijima, K. Kakimoto, M. Kimura, K. Takeda and T. Saitoh, "Reel to reel. continuous formation of Y-123 coated conductors by IBAD and PLD. Method", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11, 2816 (2001).
- [5] H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei, and H. Kurosawa, "Preparation of a High-Jc YBaCuO Film at 700°C by Thermal Chemical Vapor Deposition" *J. Appl. Phys.*, 69, 7948 (1991).
- [6] 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.*, 52, 2077 (1988).
- [7] P.C. McIntyre, M.J. Cima, J.A. Smith, Jr., M.P. Siegal, J.M. Phillips, and R.B. Hallock, "Effect of Growth Conditions on the Properties and Morphology of Chemically Derived Epitaxial Thin Films of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> on (001) LaAlO<sub>3</sub>" *J. Appl. Phys.* 71, 4, 1868 (1992).
- [8] <http://www.amsuper.com>
- [9] Jaimoo Yoo, Young-Kuk Kim, Kookchae Chung, Jaewoong Ko, Gye-Won Hong, Hee-Gyoun Lee, Jin-Heung Kim, Hyungsik Chung, X. L. Wang, S. X. Dou, "Chemical Modification of Precursor Solution for Long Length YBCO Coated Conductor Fabrication" *Journal of Physics: Conference Series* 43, 211 (2006).

- [10] I. Yamaguchi, T. Manabe, M. Sohma, K. Tsukada, W. Kondo, K. Kamiya, S. Mizuta, and T. Kumagai, "Metal Organic Deposition of Epitaxial Y123 Films Using a Low-Cost Vacuum Technique", presented at 2004 Applied Superconductivity Conference.
- [11] Haibo Yao, Bing Zhao, Kai Shi, Zhenghe Han, Yongli Xu, Donglu Shi, Shixin Wang, L.M. Wang, Christophe Peroz, Catherine Villard, "Fluorine-free sol gel deposition of epitaxial YBCO thin films for coated conductors", *Phys. C*, 392-396, 941 (2003).
- [12] B.J-Kim, S-W Lim, H-J Kim, G-W Hong, H-G Lee "Development of Fluorine-free MOD Precursor Solution for fabricating REBCO Superconducting Films", *Progress in superconductivity*, vol. 2, No.2, 152 (2006).
- [13] B-J Kim, S-W Lim, H-J Kim, G-W Hong, H-G Lee "New MOD solution for the preparation of high Jc REBCO superconducting films", *Phys. C*, 445-448, 582 (2006).
- [14] B-J Kim, H-J Kim, K-Y Yi, J-B Lee, H-J Kim, H-G Lee, G-W Hong "The Preparation of High Jc YBCO Films by DCA-MOD Method", *Progress in superconductivity*, vol. 8, No.1, 59 (2006).
- [15] T. Araki, I. Hirabayashi "Review of a chemical approach to  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates", *Supercond. Sci. Technol.* 16, R71-R94 (2003).