

Effects of Heat Treatments on the Microstructure of YBCO Films Prepared by DCA-MOD Method

Byeong-Joo Kim, Hye-Jin Kim, Han-Woo Cho, Seok-Koo Yu, Jung-Hee Ryu,
Hee-Gyoun Lee and Gye-Won Hong*

Korea Polytechnic University, Gyunggi-do, Korea

Received 30 October 2007

DCA-MOD 방법으로 제조된 YBCO 박막의 미세조직에 미치는 열처리 효과

김병주, 김혜진, 조한우, 유석구, 유정희, 이희균, 홍계원*

Abstract

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films have been prepared on LaAlO_3 (100) single-crystal substrates by a metalorganic deposition using dichloroacetate precursors (DCA-MOD). Calcination conditions were varied in order to optimize the microstructure and the superconducting properties of YBCO film. Coated films were calcined at various temperatures ranging from 400~700°C in flowing humid oxygen atmosphere. Ramping rate to calcination temperatures was 2.22°C/min. Conversion heat treatment was performed at 800°C for 2 h in flowing Ar gas containing 1000 ppm oxygen with a humidity of 9.45%. Observations of surface and cross sectional SEM microstructure showed that the particle size in the calcined film increased in the range of 100-200 nm with heating rate and the calcination temperature. SEM EDS analysis showed that 13 a/o of chlorine was contained in the calcined film. It was also observed that the porosity increased with the heating rate and temperature. Porous microstructure was developed when YBCO films were prepared using porous calcined film. Dense microstructure and high J_c over 1 MA/cm² was obtained when calcination was carried out at the temperature of 500°C with a heating rate of 2.22°C/min.

Keywords : thin film, YBCO, DCA-MOD, calcination temperature

I. Introduction

우수한 특성의 Coated conductor(CC)를 제조

하기 위해서는 초전도층이 우수한 이축배향성을 가져야 하며, 균열이나 기공이 없는 미세구조를 가져야 한다. 이축배향성을 갖는 초전도층을 제조하기 위해서 RABiTS [1] 또는 IBAD [2] 방법을 이용하여 모재를 제조하고 그 위에 $\text{YBCO}(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x})$ 초전도층을 epitaxial하게

*Corresponding author. Fax: +82 31 8041 0349
e-mail : gwhong@kpu.ac.kr

성장시킨다.

초전도층을 제조하기 위한 방법에는 pulsed laser deposition(PLD) [3,4], metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) [5], metal organic 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 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 A/cm의 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 Ba을 제외한 다른 원소를 불소가 아닌 화합물로 대치하고자 하는 연구와[9] 모든 양이온을 acetylacetone [10], trimethylacetate [11]와 같은 불소화합물이 아닌 유기화합물을 사용한 결과가 발표되었다. 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 이축배향성을 보이는 초전도 박막이 제조 될 수 있음을 보였고[12, 13], 또한 DCA-MOD 공정에 용매의 종류를 바꾸어 2-methoxyethanol을 사용하여 초전도 특성을 향상 시키는데 성공하였고[14], 하소열처리시 반응 시간을 3 시간으로 대폭 줄였다 [15]. 아직은 DCA-MOD 공정은 최근에 개발된 기술로 아직까지 많은 연구가 이루어지지는 않았다.

본 연구는 DCA-MOD 공정을 최적화 하기

위한 연구의 하나로서 박막의 특성에 영향을 주는 변수 중 하소열처리의 온도를 변화시켜 제조한 초전도 박막의 미세조직 및 초전도 특성에 미치는 영향에 관하여 실험한 결과이다.

II. Experiments

전구체 용액을 제조하기 위해 Y, Ba, Cu-acetate를 출발원료로 사용하여 DCA-MOD 용 전구용액을 제조하였으며, 금속 이온의 화학양론비가 $\text{Y}: \text{Ba}: \text{Cu} = 1:2:3$ 이 되도록 하였다. 침량된 acetate 원료를 증류수에 희석한 후 DCA를 넣고 가열하면서 acetate 원료가 완전히 용해되도록 하였다. 용해가 완료된 용액을 rotary evaporator를 사용하여 과량첨가 된 DCA, acetic acid 및 증류수 등을 제거 하기 위해 감압 건조하였다. 감압 건조한 푸른색의 겔에 Methanol을 첨가하여 잔류하는 부산물을 제거하였고 3회 반복하여 감압건조 하였다. 푸른색의 DCA 전구체는 2-methoxyethanol을 용매로 희석하여 총 금속 양이온을 기준으로 2 M 농도의 DCA-MOD 전구용액을 제조하여 박막제조에 사용하였다.

제조된 용액은 dip coater를 사용하여 LaAlO_3 (100) 단결정 기판(폭 4 mm, 길이 12 mm)을 25 mm/min 속도로 1회 코팅하여 DCA 전구체 박막을 제조하였다. DCA 전구체 막의 하소열처리 조건은 이전 연구에서 사용한 조건을 참고하여 진행하였고[15], 변환열처리는 TFA-MOD 공정에서 일반적으로 사용하는 조건과 유사하게 진행하였다. 먼저 하소열처리는 수증기가 포함된 산소 분위기에서, 가스의 유량은 500 sccm, 수증기압은 7.2%를 유지하면서 진행하였고 이 때 $2.22^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 같은 승온속도로 400~700°C까지 승온하여 3 시간 유지하여 그 효과를 관찰하고자 하였다. 400~700°C에서 열처리 한 시료는 100°C까지 노냉한 다음 다시 변환열처리를 시행하였다. 변환열처리는 산소 1000 ppm을 포함하는 아르곤 가스에 9.45%의 수증기가 포함된 분위기에서 800°C에서 유지하였고,

이때 가스유량은 1000 sccm으로 실시하였다.

Cu-K_α 을 이용한 θ - 2θ 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-전압(I-V) 특성을 측정하여 임계전류를 측정하였고 이를 SEM을 통해 관찰한 박막의 두께로 나누어 임계전류밀도(J_c) 값을 구하였다.

III. Results and discussion

그림 1은 승온속도 $2.22^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 $400\sim700^\circ\text{C}$ 까지 하소열처리의 온도를 변화시켜 제조한 전구체 박막의 X선 회절 분석 결과이다.

하소열처리된 $400\sim700^\circ\text{C}$ 의 전구체 박막의 XRD pattern에서 모두 21° 와 31° 부근에서 BaCl_2 의 회절선으로 보이는 peak가 관찰되었다. BaCl_2 에 관해서는 이 DCA-MOD 공정으로 하소열처리 승온속도에 따른 논문에서 거론한 바 있다 [15]. 그림 2에서 하소열처리 온도가 높을수록 전구체 박막에서의 입자 크기가 커지고, 기공의 면적이 넓어져 전구체 박막의 전체 두께는 온도가 높아짐에 따라 함께 증가하였다. 이는 그림 3에서 나타낸 표면 미세조직사진에서도 확인 할 수 있다. 하소열처리 온도가 올라감에 입자 크기가 증가 하였고, 이때 700°C 에서의 입자 크기는 대략 $100\sim200\text{ nm}$ 정도였다.

그림 4는 하소열처리 온도를 $400\sim700^\circ\text{C}$ 까지 한 다음 800°C 에서 변환열처리를 하여 제조한 YBCO 박막의 X선 회절 분석 결과이다. YBCO 상이 c-축 배향성을 갖는 것을 알 수 있으며 하소열처리 온도가 400°C 에서 700°C 로 올라감에 따라 XRD 패턴은 전체적인 YBCO(00l)의 강도는 별다른 차이가 없었고, 제 2상의 peak 가 보이며 2상의 강도도 함께 증가하였다. 승온 속도를 더 느리게 진행한 $1.11^\circ\text{C}/\text{min}(6\text{h})$ 와 $0.56^\circ\text{C}/\text{min}(12\text{h})$ 은 YBCO(00l)의 강도가 다시 감소 하였으나 $0.28^\circ\text{C}/\text{min}(24\text{h})$ 에서는 다시 증가하였다.

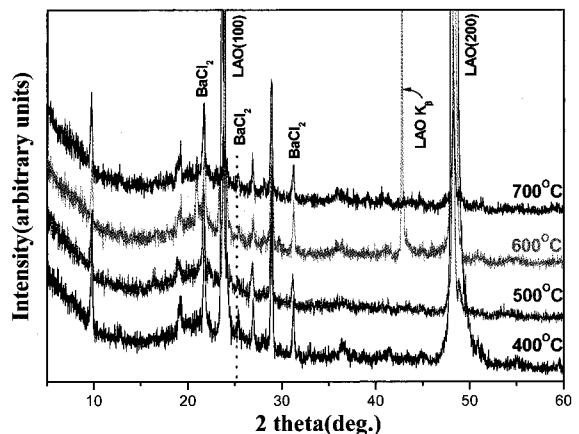


Fig. 1. The XRD patterns of YBCO films after calcinations; calcination temperature $400\sim700^\circ\text{C}$.

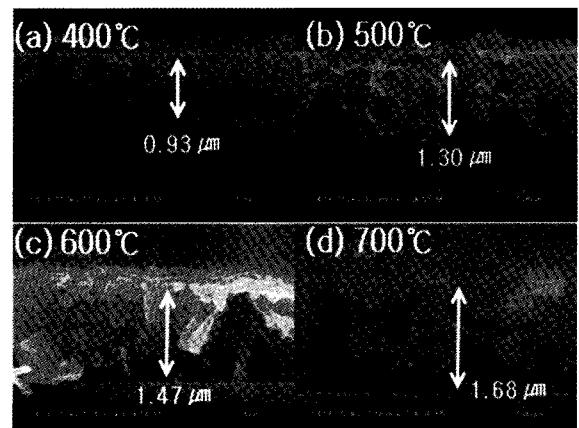


Fig. 2. Cross sectional SEM images of YBCO films after calcination at $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$.

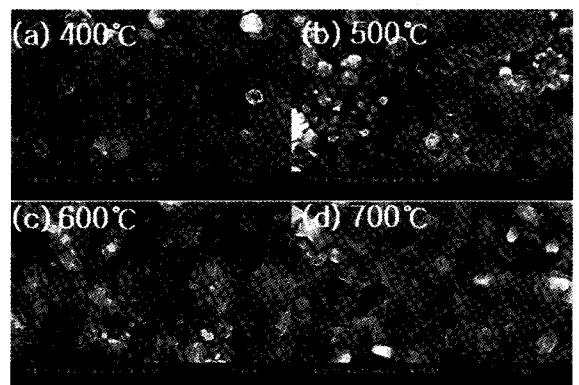


Fig. 3. SEM images of YBCO films after calcination at $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$.

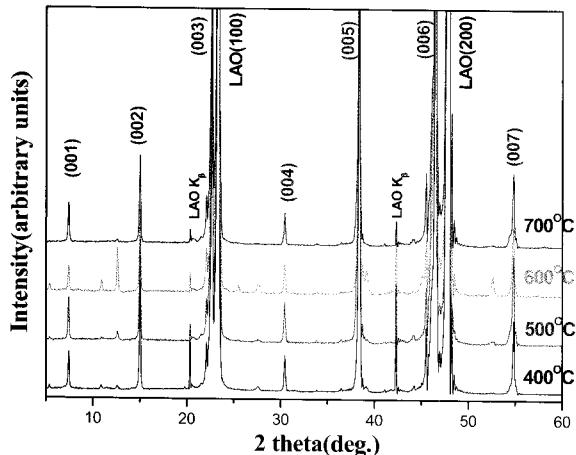


Fig. 4. XRD patterns of YBCO films prepared by DCA-MOD after conversion : effect of calcination temperature.

그림 5와 6은 하소열처리 된 박막을 800°C에서 변환열처리를 하여 제조한 YBCO 박막의 미세조직 사진으로 그림 5은 표면의 미세조직이고, 그림 6은 단면을 관찰한 결과이다. 전체적으로 균열이 없고 치밀한 미세조직을 보여주고 있는데 하소열처리 온도가 높을 수록 결정립이 크고 기공은 증가하고 크기도 큰 것으로 관찰되었다.

단면조직에서 관찰된 박막의 두께는 하소열처리 온도가 높을수록 막의 두께가 증가하는 경향을 보였으며 대체적으로 밀도가 높은 치밀한 박막으로 관찰되었다. 일부 단면조직 사진에서는 온도가 높을수록 기공이 있고 단면 사진에 파인 부분이 관찰되었다. 이러한 이유로 하소열처리 온도가 높을수록 YBCO 상의 막두께가 증가하는 것으로 판단된다.

그림 7은 전구체 박막과 YBCO 박막의 두께와 임계전류밀도(J_c)를 하소열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 하소열처리 온도를 700°C까지 진행한 시편의 임계전류밀도가 ~ 0.4 MA/cm²으로 가장 낮게 측정되었으며, 이것은 열처리 온도가 너무 높아서 전구체가 분해 및 결정립 형성이 과도하게 이루어져 2차상을 형성하여 변환 열처리시 YBCO상으로 전환이 안된 것으로 보인다. 임계전류 값이 400~600°C 까지 비슷한 값을 얻었지만, 변환열처리 후 박막의 두께

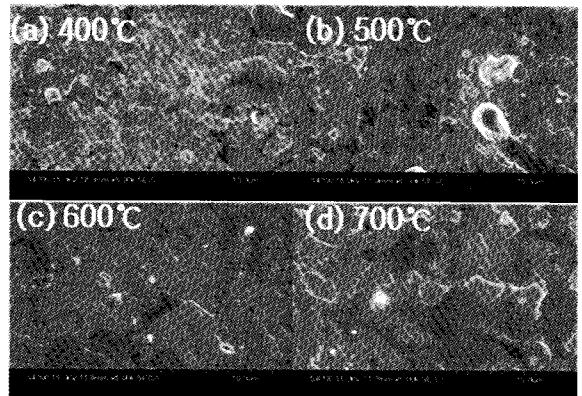


Fig. 5. Surface SEM images of the YBCO films after conversion; effect of calcination temperatures.

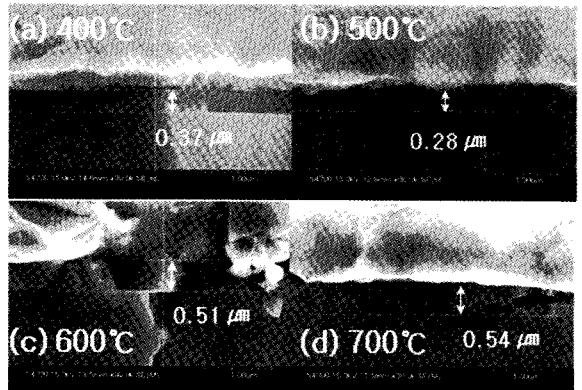


Fig. 6. Cross sectional SEM images of YBCO films after conversion heat treatment; effect of calcination temperatures.

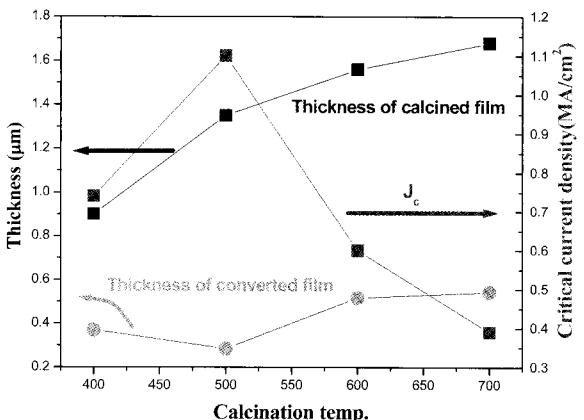


Fig. 7. Effect of calcination temperatures on thickness and critical current density of YBCO films using DCA-MOD.

차이로 하소열처리의 온도가 500°C인 박막의 임계전류밀도 값이 1.1 MA/cm²로 가장 높게 측정되었다.

최종박막에서 YBCO 결정립이 잘 연결되고 2 축배향성이 우수한 박막을 제조하기 위해서는 하소열처리 조건을 더 자세하게 실험하여 최적의 조건을 확립하며 하소열처리 과정의 상전이 mechanism을 분명하게 분석하는 것이 필요하다고 판단되며 이에 대한 추가 실험이 진행 중이다.

IV. Conclusions

MOD-DCA법에 의한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 박막의 제조시 박막의 특성에 영향을 미치는 하소열처리 온도의 영향을 실험하였다.

1. 하소 온도가 증가함에 따라 YBCO의 결정성, 막 두께, I_c 가 증가하는 경향이 있었지만, 600°C 이상에서는 2차상이 증가하고 박막의 치밀도가 감소하여 오히려 I_c 가 감소하는 결과를 보였다.
2. 하소열처리 후 박막의 두께는 온도가 증가함에 따라 증가하였으나, 상형성 열처리 후에는 하소 온도 500°C에서 가장 낮은 값을 보였고, 그 후에는 다시 증가하는 경향을 보였다.
3. 500°C에서 하소한 박막의 임계전류밀도(J_c)는 1.1 MA/cm²(77 K, Self-field)였으며 이때 막의 두께는 약 0.29 μm였다.
4. 하소열처리 시의 heating rate에 의한 효과도 함께 실험하여 최적조건을 확립하였다.

Acknowledgement

This research was supported by the 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. Panthanaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, "Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 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- J_c 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 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ on (001) LaAlO_3 " *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 J_c 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 J_c YBCO Films by DCA-MOD Method”, Progress in superconductivity, vol. 8, No.1, 59 (2006).
- [15] B-J Kim, H-J Kim, H-W Cho, Y-K Kwon, J-H Ryu, H-G Lee, G-W Hong “Effect of heating rate on calcinations heat treatment of YBCO thin films by DCA-MOD method”, Progress in superconductivity, vol. 8, No.2, 186 (2007).