솔젤법에 의한 Coated conductor용 산화물 완충층의 성장

김영국, 유재무, 고재웅, 허순영
한국기계연구원 재료연구부

A Sol-Gel Growth of Oxide Buffer Layer for Coated Conductor

Dept. of Materials Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials(KIMM),
66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-010

voice21@kmail.kimm.re.kr

Abstract - $PbTiO_3$ films applicable to buffer layers for YBCO coated conductor have been successfully fabricated by sol-gel process. Crystallinity of grown films are heavily dependent on processing parameters such as annealing atmosphere and number of dipping. (100) oreinted $PbTiO_3$ films grown on (200) oriented Ni substrates exhibit uniform surface with small grain size(200~300nm).

1. 서 론

1980년대 후반 액체질소 온도에서도 초전도성을 지니는 고온초전도체가 발견된 이후, 전력수송, 저장 및 동력 기기 분야에 고온 초전도체를 응용하고자 하는 노력이 다방면으로 이루어지고 있다[1]. 고온 초전도체의 전력 기기 응용을 위해서는 임계 전류 밀도(Jc)가 높은 고온 초전도체 선재의 개발이 필수적이다. 고온 초전도 선재 중 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 coated conductor는 자장 하에서도 임계전류밀도의 열하가 적은 YBCO계 초전도체를 이축배향성 금속기판위에 성장시킨 형태의 선재이다. 특히 금속기판으로부터의 물질확산을 방지하면서 금속기판의 배향성을 초전도체에 전달하기 위하여 완충층이 사용되어야 한다[1].

coated conductor를 위한 완충층은 금속기판 또는 초전도체와의 격자불일치(Lattice mismatch) 및 반응성 등이 적어야 하며 표면상태가 균일하고 배향성이 우수하여야 한다. 현재 CeO_2, YSZ, Ln_2O_3(Ln=La, Gd,....) 등 여러 가지 완충층이 도입되었다[2-4].

본 연구에서 완충층으로 도입한 $PbTiO_3$는 YBCO와 격자 상수가 거의 유사하고 계면에서의 제2상 형성이 적으므로 향후 이축배향된 초전도층을 성장하는데 적합하다. 따라서 현재 YBCO 위에 에피성장된 $PbTiO_3$도 보고되고 있는 실정이다[5]. 또한 $PbTiO_3$는 기존에 완충층 제작을 위해 널리 사용되던 e-beam evaporation, PLD, sputtering 등의 방법에 비하여 진공장치를 사용하지 않고 고속 성막이 가능한 Sol-Gel 법을 이용하여 성장시키는 것이 가능하다[6]. 따라서 본 연구에서는 $PbTiO_3$를 완충층으로 도입하고 이를 Sol-Gel법을 사용하여 Nickel tape 위에 성막시켰다.

Table 1. length of unit cell along a-axis

Ni	Cubic	a=3.523Å
$PbTiO_3$	Tetragonal	a=3.899Å
YBCO	Orthorhombic	a=3.821Å

2. 본 론

2.1 실험 방법

Sol-Gel 법을 이용한 박막 성장을 위해 Pb-acetate dihydrate 및 Ti-isopropoxide를 원료물질로 이용하였다. 이들을 2-Methoxy -ethanol또는 Methanol에 녹여서 적절한 Pb-Ti-O sol을 제조하였다. 제조된 sol은 dip coating법을 이용하여 기판 위에 성막하였다. 이때 (200)방향으로 고배향된 순수 Nickel 박판(99%)을 이용하여 박막을 형성하였다. 형성된 막은 300°C에서 건조한 후 650°C에서 열처리하였다. 후열처리는 대기 중 또는 N_2/H_2(5%)분위기에서 이루어졌다.

제조된 박막은 SEM 및 XRD를 이용하여 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

일반적으로 Sol-Gel 법으로 제조된 박막의 구조 및 물성은 제조된 sol의 농도, coating 회수, 열처리 조건 등에 의해 큰 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 결정성이 좋고 미세 조직이 우수한 박막을 제조하기 위해 각종 공정 변수를 변화시키면서 박막제조를 진행하였다. Fig. 1은 전구체 sol의 농도에 따른 박막의 결정 구조 변화이다. 전구체 sol의 농도가 증가함에 따라 $PbTiO_3$를 나타내는 X-선 회절의 세기가 증가하지만 각각의 회절 peak의 상대적인 비율은 거의

변화하지 않는다. 또한 회절 peak의 FWHM도 큰 변화를 나타내지 않는다. 이는 전구체 농도 변화에 따라 박막의 두께는 변화하지만 결정성이나 배향성은 눈에 띄는 변화를 나타내지 않는 다는 것을 보여준다.

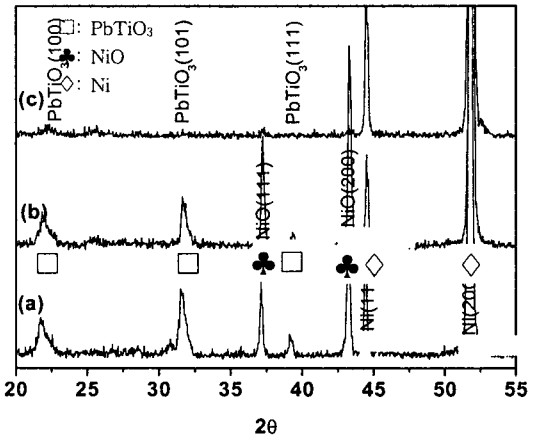

Fig. 1. XRD profiles of grown films deposited with Pb-Ti-O sol with different concentration.(a) 0.25M, (b) 0.125M, and (c) 0.025M (Specimens have been coated 3 times and annealed in air)

한편 동일 시료를 환원분위기에서 열처리하였을 경우 PbO, PbO_2, TiO_2 등 제2상이 상당부분 발생하고 $PbTiO_3$ 박막의 생성이 거의 이루어지지 않았음을 알 수 있다(Fig. 2). 따라서 환원분위기에서의 열처리는 $PbTiO_3$의 상생성에 대해서는 악영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

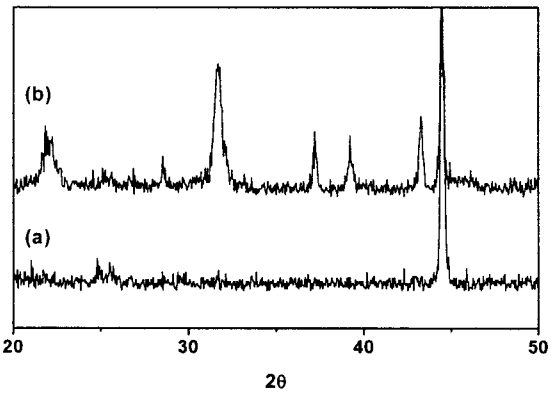

Fig. 2. XRD profiles of grown films annealed in different atmosphere; (a) N_2/H_2(5%), (b) air. (Specimens have been coated 3 times with 0.25M Pb-Ti-O sol)

한편 Fig. 3에는 박막의 dip coating 회수에 따른 $PbTiO_3$의 결정성 변화를 나타내었다. Dip coating을 1번 하였을때 비록 제2상이 생성되었으나, (100) 방향의 배향성이 매우 높은 $PbTiO_3$ 박막을 얻을 수 있었다. 즉 dip coating회수를 증가시켜 박막의 두께를 증가시킴에 따라 배향성은 저하된다는 것을 알 수 있다. 따라서 $PbTiO_3$를 coated conductor용 완충층으로 적용하기 위해서는 박막의 두께를 적절히 제어하여야 한다는 것을 알 수 있다.

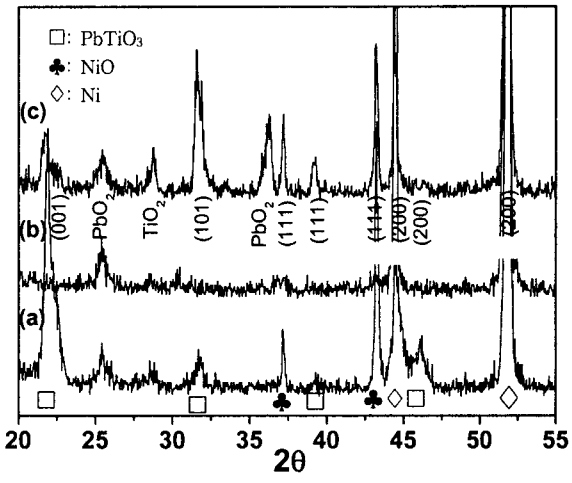

Fig. 3. XRD profiles of grown films deposited with different number of dip coating.(a) singly coated, (b) doubly coated, and (c) triply coated. (Specimens have been coated with 0.25M Pb-Ti-O sol and annealed in air)

그리고 SEM을 이용하여 관찰한 결과 성장된 $PbTiO_3$ 박막이 200~300nm 정도의 결정립이 균일하게 분포하는 미세구조를 가진다는 것을 알 수 있었다(Fig. 4).

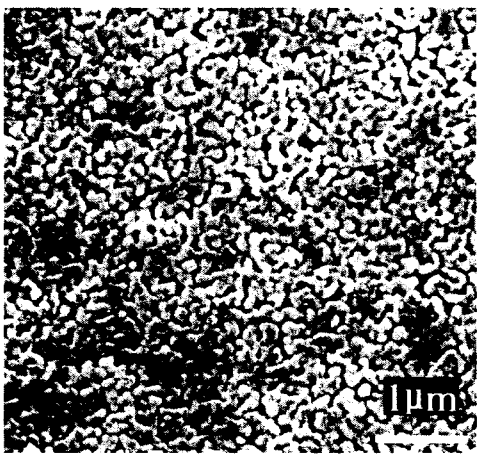

Fig. 4. SEM photo of a highly oriented $PbTiO_3$ film.

3. 결 론

본 연구의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을

수 있었다.

1) 금속염 및 alkoxide를 이용한 sol-gel법을 통하여 (100) 배향성이 우수한 $PbTiO_3$ 박막을 Ni 기판위에 성공적으로 성장시켰다.

2) 성장된 $PbTiO_3$ 박막의 결정성은 열처리 분위기, coating 회수 등 주요 공정 변수의 제어에 의해 향상 시킬 수 있다.

3) 성장된 $PbTiO_3$ 박막은 수백 nm 크기를 가지는 결정립들로 이루어져 있다.

[참 고 문 헌]

[1] A. Goyal et al., "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBCO thick films on biaxially textured metals," Appl. Phys. Lett., 69, 12, 1795-1797, 1996.

[2]M. Falter, W. Haessler, B. Scholobach, B. Holzapfel, "Chemical deposition of YBCO films by dip coating," Physica C, 372-376, 46-49, 2002.

[3]R. P. Reade, "Laser deposition of biaxially textured yttria-stabilized zirconia buffer layers on polycrystalline metallic alloys for high critical current Y-Ba-Cu-0 thin films," Appl. Phys. Lett., 61, 18, 2232-2233, 1992.

[4]M. A. Arantz et al., "An experimental study of main involved parameters in the epitaxial growth of CeO_2 buffer layers on nickel tapes," Physica C, 366, 109-116 (2002).

[5]D. Mou, J. Linnros, C. S. Petersson and K. V. Rao, "Electrical properties of epitaxial $PbTiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ hetero-structures, "Physica C, 308, 3-4, 221-225, 1998.

[6]Q Li et al., "Progress in solution -based YBCO coated conductor," Physic C, 357-360, 987-990, 2001.