

Aerosol Spray에 의한 YBaCuO 초전도 필름의 제조

宋明纘 · 尹敏榮 · 金潤洙[†]
한국화학연구소 무기재료연구부
(1990. 2. 13 접수)

Fabrication of YBaCuO Superconducting Films by Aerosol Spray

Myungah Song, Min Young Youn, and Yunsoo Kim[†]

Inorganic Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea
(Received February 13, 1990)

요 약. YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도 필름을 초음파에 의한 aerosol spray 법을 이용하여 YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 SrTiO₃의 (100) 결정면 위에 만들었다. 초전도상은 세 단계의 과정을 거쳐서 형성되었다 : (가) 이트륨, 바륨, 구리의 질산염을 화학 양론비로 섞어 만든 용액을 250°C로 가열된 기질에 분무하여, (나) 형성된 필름을 공기 중에서 550°C로 예열하고, (다) 흐르는 산소 분위기에서 950°C로 소결한 뒤 냉각하였다. 필름의 저항을 dc four-point probe 법으로 측정하여 액체질소 온도 이상에서 초전도성을 확인하였다.

ABSTRACT. High temperature superconducting films of YBa₂Cu₃O_{7-x} were fabricated on the (100) single crystal faces of YSZ (yttria stabilized zirconia) and SrTiO₃ by aerosol spray using ultrasonic atomization. The superconducting phase was formed by a three-step process: (a) spraying of a stoichiometric solution of nitrates of yttrium, barium, and copper on heated substrates kept at 250 °C, (b) preheating of the sprayed films in air at 550 °C, and (c) sintering of the films in flowing oxygen at 950 °C, followed by furnace cooling. Resistances of the films were measured by the dc four-probe method and superconductivity was confirmed above the liquid nitrogen temperature.

서 론

고온초전도 필름을 만드는 방법에는 여러 가지가 있으나 sputter deposition이나 evaporation 등이 주로 이용되는데 이들은 고가의 진공 장치를 필요로 하며 필름의 성장속도가 느려서 실용적이지 못한 단점이 있다. 생성되는 필름의 화학조성을 정확히 조절하기 어려운 것도 이 방법들의 단점이다. 이에 비해 spin-on pyrolysis¹, dipping pyrolysis², spray pyrolysis³ 등의 방법은 값싸고 process 자체가 간단하여 고온초전도 필름의 제조에서 최근에 관심을 모으고 있다. 특히, spray pyrolysis는 용액의 점성도와 표면장력을 제어해야 하는 spin-on pyrolysis나 dipping pyrolysis보다 더 간편하다. Spray pyroly-

sis는 용액을 nozzle을 통하여 분무함으로써 미세한 용액입자를 가열된 기질 위로 보내어 deposition이 일어나도록 하는 방법인데 spray의 방법으로 ultrasonic atomization을 이용하면⁴⁻⁶ chemical vapor deposition과 거의 같은 공정이 되므로 앞으로의 발전 가능성이 크다.

진동수가 f 인 ultrasonic vibrator로 atomization을 행하면 생성되는 액적의 평균직경 d 는 다음의 식으로 주어진다⁶.

$$d^3 = \pi\sigma / 4 \rho f^2$$

이 식에서 σ 는 용액의 표면장력이고 ρ 는 용액의 밀도이다. 용매가 물일 때 용액의 농도가 충분히

물에서 물의 표면장력이나 밀도가 변하지 않는다고 가정하면 진동수 1.6 MHz의 초음파 진동자를 이용하여 생성되는 액적의 직경은 약 $2.8 \mu\text{m}$ 가 된다. Spray pyrolysis에 ultrasonic atomization을 이용하면 이와 같이 미세한 액체입자를 분무하게 되므로 양질의 필름을 얻을 수가 있는데, 미세한 액체입자는 기체처럼 행동하기 때문에 일반적인 CVD법과는 달리 출발 물질을 가열할 필요가 없다. 또한 이 방법에서는 용액의 조성을 조정함으로써 조절이 정확한 혼합화합물의 deposition을 행할 수 있고 시료의 크기나 모양에 제한을 받지 않는 장점이 있다.

본 연구에서는 이 방법을 이용하여 고온초전도 물질인 YBaCuO 필름을 YSZ(100)과 $\text{SrTiO}_3(100)$ 단결정 기질 위에 제조하여 액체질소 온도 이상에서 저항이 영이 됨을 확인하였다.

실 험

YBaCuO 필름의 제조에 사용한 시약은 Strem Chemicals, Inc.의 $\text{Y}_2\text{O}_3(4\text{N})$, Aldrich Chemical Company, Inc.의 $\text{BaCO}_3(5\text{N})$, CERAC, Inc.의 $\text{CuO}(5\text{N})$, 동양화학공업주식회사의 $\text{HNO}_3(\text{E.P. grade})$ 이고, 기질은 Atomergic Chemetals의 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 크기의 YSZ(100) 및 $\text{SrTiO}_3(100)$ 단결정이다.

필름의 제조과정을 Fig. 1에 간단히 나타내었다. 필름의 제조를 위하여 질산염을 사용하였는데, 각 성분 원소의 질산염을 직접 쓰지 않고 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 를 출발 물질로 하여 이들의 질산염을 만들어 썼다. 이는 대개의 질산염들이 흡습성이 강하여 물을 포함하고 있어 용액을 제조할 때 stoichiometry를 정확히 맞추기가 어렵기 때문이다. Y, Ba, Cu의 비가 1:2:3이 되도록 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 를 칭량하고 이를 혼합하여 묽은 질산으로 녹인 뒤 rotary evaporator를 이용하여 과량의 질산을 제거하고, 남은 질산염을 이차 증류수에 녹여 precursor 용액을 준비하였다. 이 용액의 농도는 Y에 대하여 0.02 M이었다. 이 용액을 본 실험실에서 제작한 ultrasonic atomizer에 넣어 진동수가 1.6 MHz인 초음파 진동자로 분무시켰다. 발생하는 액적을 1.5기압, 4 l/min의 산소로 불어 내어 hot plate 위에서 가열되는 기질로 보냈다. Hot plate의 표면 온도는 약 250°C 로 측정

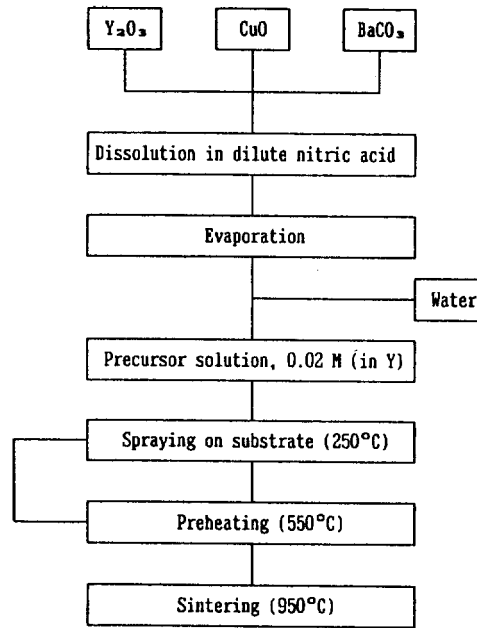


Fig. 1. Flowchart of YBaCuO film preparation.

되었다. 기질 위에 필름이 어느 정도 형성되면 분무를 중지하고 기질을 550°C 에서 15분 동안 가열하여 질산염을 분해시키는데(preheating) 이러한 과정을 6, 7회 되풀이하여 적당한 두께의 필름을 만들었다. 이렇게 만든 필름을 최종적으로 소결하게 되는데 950°C 에서 10분, 20분, 2시간 등으로 시간을 변화시켜 적합한 소결 조건을 구하였다. 소결 중에는 tube furnace에 산소를 흘려 주었고 소결 후에는 시료를 냉각하였다. 각 단계에서 필름 표면의 미세구조와 결정 상태를 보기 위해 Jeol JSM 840A SEM (scanning electron microscope)과 Rigaku D/MAX IIB XRD(X-ray diffractometer)를, 필름의 원소 분석에는 VG Scientific Ltd.의 ESCALAB MK II를 이용하였다. 필름의 T_c 를 *dc* four-probe method로 측정하기 위하여 cryostat을 직접 제작하여 사용했다. 온도에 따른 필름의 저항을 측정하는 장치로서 필름의 온도를 Pt 100센서와 Omega Temperature Controller Model CYC91에 의하여 조절하였고, 전류는 Lake Shore Cryotronics의 120 Current Source를 써서 $30 \sim 100 \mu\text{A}$ 로 흘렸다. 그리고 필름 저항에 의한 전위차를 10 nV 의 감도를 갖는 Keithley

181 Nanovoltmeter로 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 SrTiO₃(100)을 기질로 사용했을 때 deposition 직후의 필름과 이를 550°C에서 preheating한 필름의 SEM 사진이며 Fig. 3은 이에 대한 XRD pattern이다. SEM 사진을 보면 as-sprayed film이나 preheated film 모두 표면에 미세한 입자들이 고루 퍼져 있음을 알 수 있다. Preheating은 denitration과 dehydration을 위한 과정이며 XRD pattern으로부터 이 과정이 확인된다. As-sprayed film의 XRD pattern에서 질산바륨이나 염기성 질산구리의 피크를 볼 수 있는데 여기서 염기성 질산구리는 질산구리가 기질 위에서 분해할 때 생긴 것이다. Preheated film에서는 질산염은 보이지 않고 산화물만 관찰된다. XPS에 의해서도 같은 결과를 확인하였다. YSZ(100)을 사용했을 경우에도 동일한

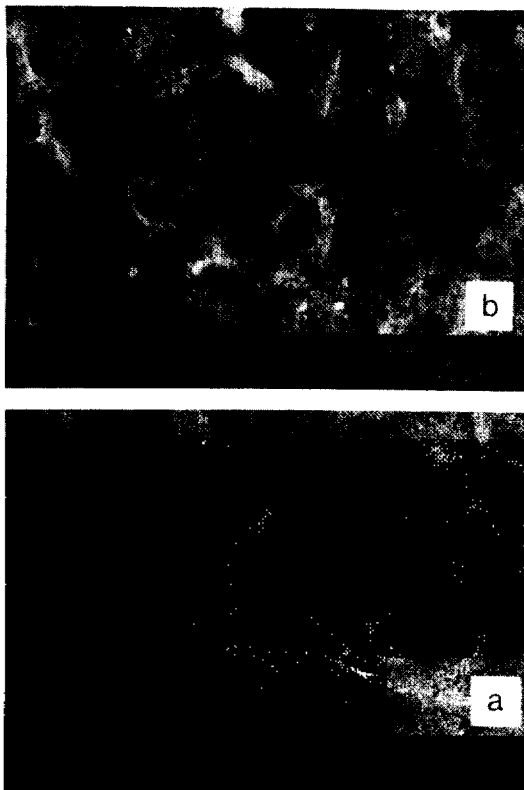


Fig. 2. Scanning electron micrographs of YBaCuO films on SrTiO₃ (a) as-sprayed, (b) preheated.

결과를 얻었다.

Preheated film을 소결하기 위하여 소결 온도를 이미 보고된 spray pyrolysis 법에서와 같이 950°C로 택하였다⁷. 필름을 950°C의 가열로에 바로 넣으면 기질에 무리가 오며 이렇게 얻은 필름의 XRD 결과도 초전도상을 보이지 않으므로 상온에서 필름을 가열로에 넣고 7.7°C/min의 속도로 950°C까지 온도를 올렸다. 이 때 tube furnace에 산소를 1/min 또는 0.5/min의 속도로 흘려 주었으며 두 경우에 차이점이 발견되지 않았다. 소결 시간은 문헌에 따라 매우 다르게 보고되기 때문에 본 연구에서는 소결 시간을 10분, 20분, 2시간으로 변화시켜 단시간의 소결과 장시간의 소결 중 어느쪽이 적합한지 알아보고자 하였다. YSZ(100) 기질 위에 입힌 필름을 소결 시간을 달리하여 소결한 결과 Fig. 4의 XRD

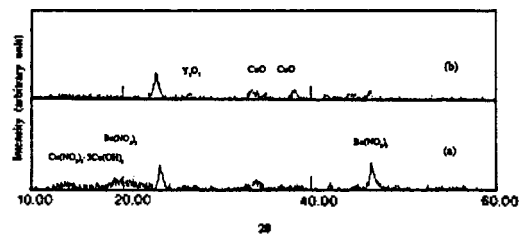


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of YBaCuO films on SrTiO₃ (a) as-sprayed, (b) preheated.

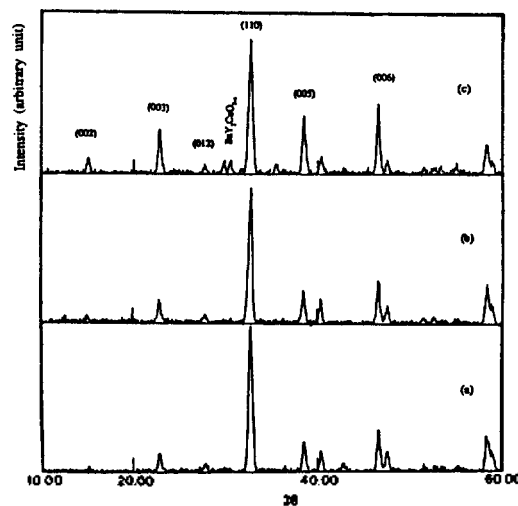


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of YBaCuO films on YSZ (a) 950°C, 10 min, (b) 950°C, 20 min, (c) 950°C, 2 hr.

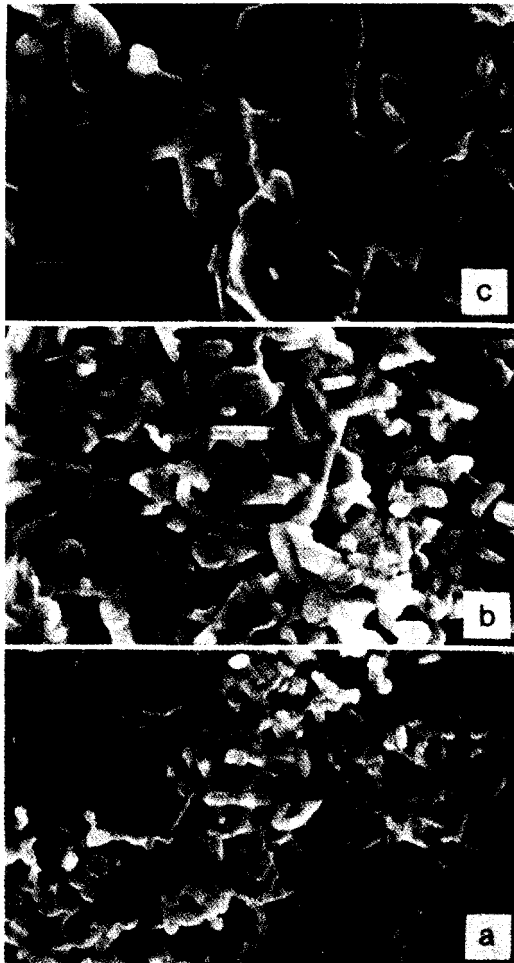


Fig. 5. Scanning electron micrographs of YBaCuO films on YSZ (a) 950°C, 10 min, (b) 950°C, 20 min, (c) 950°C, 2 hr.

pattern을 얻었다. Fig. 4에 1-2-3상의 YBaCuO에 해당하는 피크들이 보이며 (110)면의 피크가 가장 크다. 소결 시간이 증가함에 따라 (110) 피크에 비하여 (00 ℓ) 피크가 더 작아지지만 소결이 2시간 동안 행해진 필름의 경우에는 2-1-1상의 피크가 나타나 장시간의 소결이 좋지 않음을 말해 준다. 이들의 SEM 사진에서도 (Fig. 5) 소결 시간이 길어짐에 따라 결정이 더 크게 자라는 것과 2시간 소결한 필름에는 crack이 크게 생기는 것을 볼 수 있어서 역시 단시간의 소결이 더 좋음을 알 수 있다. Fig. 6의 T_c 측정 결과도 이와 일치한다. 각 필름이 90 K 이상

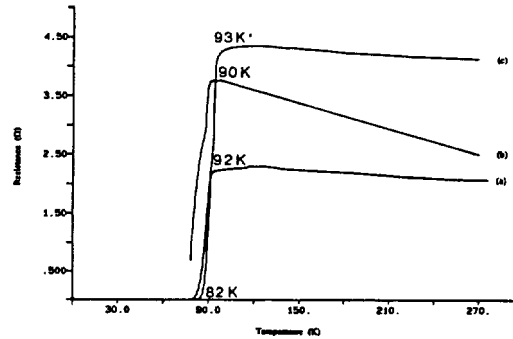


Fig. 6. Resistance vs. temperature plots of YBaCuO films on YSZ (a) 950°C, 20 min; (b) 950°C, 10 min; (c) 950°C, 2 hr.

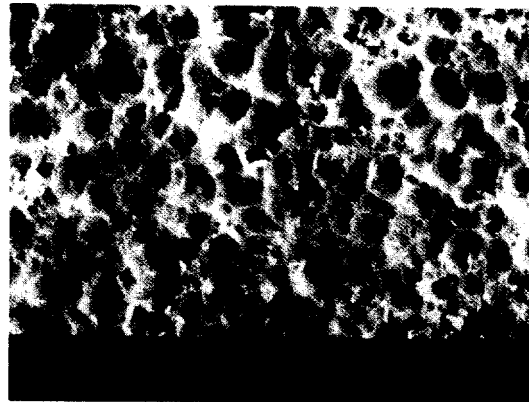


Fig. 7. Scanning electron micrograph of SrTiO $_3$ substrate etched by nitric acid.

에서 모두 $T_{c(\text{onset})}$ 를 보이지만 20분 동안 소결한 필름의 $T_{c(\text{zero})}$ 가 82 K로 액체질소 온도 이상에서 관찰되었다. 2시간 소결한 필름은 액체질소 온도에서 저항이 완전히 영으로 되지는 않았다.

SrTiO $_3$ (100) 기질 위에서도 YSZ(100)에서와 거의 같은 성질의 필름이 만들어졌으나 YSZ(100)에서보다는 저항값이 대체로 큰 필름이 얻어졌다. 그리고 제조된 필름을 질산으로 녹여 낼 때에 SrTiO $_3$ (100) 상의 필름이 YSZ(100) 상의 필름보다 훨씬 더 저항력이 강하여 초전도체와 기질과의 화학결합이 SrTiO $_3$ (100)의 경우에 더 강한 것으로 추측할 수 있다. 이는 Koinuma 등의 SrTiO $_3$ 가 기질 중에서 화학적으로 가장 안정하다는 즉, 필름과 기질간에 interdiffusion이 가장 적다는 보고와는⁸ 상반되는

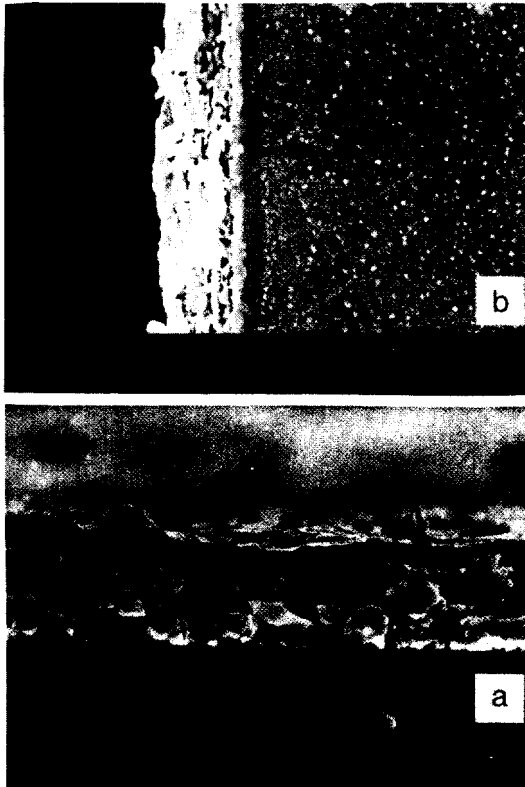
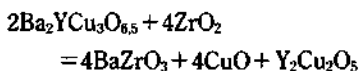


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the cross-section of YBaCuO films on (a) YSZ and (b) SrTiO₃.

것으로 보인다. 그러나 본 실험에서는 SrTiO₃를 질산으로 여러 번 세척하여 재사용하였으므로 이 영향을 무시할 수 없다. Fig. 7은 SrTiO₃ 위에 YBaCuO 필름을 입히고 이를 질산으로 녹여 낸 뒤에 취한 SEM 사진이다. 여기서 표면이 몹시 거칠어졌음을 볼 수 있다. 실제로 deposition의 초기 단계에서는 YSZ보다는 SrTiO₃상에 필름이 형성되는 것이 더 어려움이 본 실험에서 관찰되었으며 이는 SrTiO₃가 화학적으로 안정함을 시사하고 있다. YSZ 위에서 1-2-3상이 zirconia와 다음과 같이 반응한다고 보고도 있으나⁴ 여러 기질의 필름과의 interdiffusion에 의한 비교는 본 연구에서 제조한 필름보다 두께가 훨씬 더 작을 경우에 가능하다고 본다.



SrTiO₃(100) 위에 형성된 초전도 필름의 저항은

YSZ(100)에서 보다 대체로 큰 것으로 나타났는데 이것은 SrTiO₃ 위에 형성되는 필름의 두께가 동일한 실험조건에서는 YSZ보다 더 작기 때문인 것으로 생각된다. 앞에서 밝힌 바와 같이 SrTiO₃(100) 기질 위에 필름을 형성시키기가 YSZ(100)보다 더 어려우며 이는 필름 파단면의 SEM 사진에 의한 필름의 두께 측정결과와 일치한다(Fig. 8). 여기서 동일한 deposition 조건에서 YSZ(100)상의 필름은 약 15 μm, SrTiO₃(100)상의 필름은 약 10 μm의 두께를 가짐을 볼 수 있다.

결론

Ultrasonic atomization을 이용한 aerosol spray 법으로 YBaCuO 고온초전도 필름을 제조하는 연구의 실험결과는 다음과 같다.

1. Ultrasonic atomization으로 종래의 pneumatic atomization에 의한 spray 법보다는 더 미세한 액적을 발생시켰으며, 이를 이용하여 YBaCuO 고온초전도 필름을 YSZ(100) 및 SrTiO₃(100) 기질 위에 만들 수 있었다.

2. 250°C의 기질 위에 precursor 용액을 분무하여 550°C에서 preheating을 거친 뒤 950°C, 20분의 소결에 의해 $T_{c(\text{onset})}$ 가 90~93 K, $T_{c(\text{zero})}$ 가 82 K인 YBaCuO 필름을 얻었다.

이 연구는 과학기술처의 고온초전도체에 관한 연구의 일환으로 수행한 것임을 밝힙니다.

인용문헌

1. C. E. Rice, R. B. van Dover, and G. J. Fisanick, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1842 (1987).
2. T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo, and S. Mizuta, *Chem. Lett.* 1645 (1987).
3. M. Kawai, T. Kawai, H. Masuhira, and M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1740 (1987).
4. (a) J. Spitz and J. C. Viguie, French Patent 2,110,622 (1972); (b) U. S. Patent 3,880,112 (1975); (c) U. S. Patent 3,890,391 (1974); F. R. G. Patent 2,151,809 (1974); Japanese Patent 83-845-7 (1971); (d) Japanese Patent 83-845-7 (1971); (e) Br. Patent 1,362,803 (1974).

5. G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, *Thin Solid Films*, **77**, 81 (1981).
6. J. C. Viguie, pp.169-175 in *Science and Technology of Surface Coating*, ed. B. N. Chapman, and J. C. Anderson, Academic Press (1984).
7. A. Gupta, G. Koren, E. A. Giess, N. R. Moore, E. J. M. O'Sullivan, and E. I. Cooper, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 163 (1988).
8. H. Koinuma, K. Fukuda, T. Hashimoto, and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1216 (1988).
9. M. J. Cima, J. S. Schneider, S. C. Peterson, and W. Coblentz, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 710 (1988).