

Deposition of Epitaxial YBCO Films on LaAlO₃(100) Substrate by Spray Pyrolysis Method

Ho-Jin Kim^{*,a,b}, Jinho Joo^b, Suk-Kwan Hong^a, Sun-Wang Lee^a, Sun-Weon Lim^a,
Hee-Gyoun Lee^a and Gye-Won Hong^a

^a Korea Polytechnic University, 2121 Jung Wang Dong, Siheung Shi, Gyeonggi-do, Korea

^b Sungkyunkwan University, 300 Cheoncheon-dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-do, Korea

Received 19 August 2005

분사 열분해 CVD법에서 분사방식에 따른 YBCO 박막의 결정구조와 미세조직 연구

김호진^{*,a,b}, 주진호^b, 홍석관^a, 이선왕^a, 임선원^a, 이희균^a, 홍계원^a

Abstract

YBa₂Cu₃O_y superconducting films were prepared on LaAlO₃ (100) single crystal substrate by spray pyrolysis method. The precursor solution was prepared by dissolving nitrate powders in de-ionized water. Both of ultrasonic and concentric nebulizers were used in order to generate fine droplets of precursor solution. C-axis oriented films were obtained at deposition temperature of 750~850 °C and working pressure of 100 Torr and 500 Torr. In case of ultrasonic nebulizer, films showed rough and porous surface morphology due to formation of enormous droplets, while smooth and dense films were obtained for concentric nebulizer. A transport J_c value of 0.43 MA/cm² at 77 K and self field was achieved on LaAlO₃ (100) single crystal substrate.

Keywords : spray pyrolysis, YBCO, nebulizer, critical current density (J_c), oxygen partial pressure

I. 서론

고온초전도체를 이용한 고효율 초전도 전력 기기의 개발을 실현시킬 소재로 기대되고 있는 coated conductor는 RABiTS(Roling Assisted Biaxially

Textured Substrate)법 [1]과 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)법 [2]으로 제조한 템플릿 위에 PLD (Pulsed Laser Deposition), MOCVD (Metal-organic Chemical Vapor Deposition), MOD (Metal Organic Deposition) 공정을 통해 REBCO 박막을 증착시켜 제조하고 있다. PLD공정은 100 m 이상의 장선재 생산에 성공하였지만, 구리 선재를 대체하기에는 비싼 공정비용이 큰 부담으로 작용

*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8319

e-mail : sep1040@kpu.ac.kr

하고 있다. 반면 MOD공정은 값비싼 진공장비를 필요로 하지 않아 공정비용이 저렴하고 AMSC(미국)와 ISTECH에서 장선재로도 높은 임계전류를 얻고 있지만 [3,4], 공정변수 조절이 까다롭고 완충층의 선택에 제약이 있는 것으로 알려져 있다. 이에 비하여 MOCVD법은 저진공 하에서 대면적 생산이 용이하기 때문에 장선재 제조에 유리한 공정으로, 유기금속 화합물을 원료로 사용하여 100 m급 YBCO 선재를 제조하였다[5]. 그러나 출발원료로 사용하는 유기금속 화합물이 매우 비싸기 때문에 값싼 대체 원료 개발이 요구되고 있다.

무기금속 화합물은 값싼 원료이지만 분해온도가 높기 때문에 이를 개선하기 위해 초기원료를 미세한 액적 상태로 만들어 공급하고 분해를 통해 박막을 증착하는 분사 열분해법(spray pyrolysis method)이 이를 해결할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 분사 열분해를 이용한 CVD법은 질산염 무기금속 화합물을 원료로 사용하여 Imperial college (영국) [6], Grenoble Univ. (프랑스) [7]를 중심으로 꾸준히 진행되어 왔으며, 최근에 Grenoble 대학에서 $J_c=1.4 \text{ MA/cm}^2$ 의 우수한 특성을 갖는 초전도박막을 성공적으로 제조하여 저가형 CVD공정을 이용한 초전도 선재제조 가능성을 보여주었다. 그러나 초전도 상이 형성되는 기판온도가 850°C 이상으로 높고, 주로 진공이 아닌 대기압 하에서 증착하기 때문에 시편의 재현성과 박막의 질적 측면에서 개선이 필요한 것으로 생각된다 [8~10].

본 연구에서는 질산염 무기금속화합물을 원료로 사용하여 액적 분사 방식을 이용한 CVD 방법으로 coated conductor를 제조하기 위한 기초연구로서 LAO 단결정 기판 위에 YBCO박막을 증착하고 증착 조건에 따른 YBCO 박막의 특성을 분석하였다.

%의 Ba(NO₃)₂ (Aldrich사), 99.9 %의 Cu(NO₃)₂·H₂O (Wako사) 질산염 무기금속 화합물을 증류수에 용해시켜 원료용액으로 사용하였다. 원료용액의 농도는 0.18~0.36 M이었으며, 원료용액 내의 양이온 비는 Y: Ba: Cu = 1.00: 2.65: 1.35로 조절하였다. 질산염 용액을 미세한 액적 상태로 만들기 위해 초음파 진동자를 이용한 분사 방식과 미세노즐을 이용한 분사 방식을 사용하였다.

Fig. 1은 진동자를 이용한 분사 방식과 미세노즐을 이용한 분사 방식의 모식도를 나타낸 것이다. 정확한 증착온도를 확인하기 위하여 기판 위에 헤드노출형 열전대를 부착하여 측정하였으며, 초음파 진동자 방식의 증착 온도는 850°C, 미세노즐 방식에서는 760°C로 실험하였다. 초음파 진동자를 이용한 분사 방식의 경우에는 액적이 형성되는 진공 분위기에 제한이 있어 500 Torr에서 실험하였고, 미세노즐 방식에서는 반응기의 압력을 100 Torr로 유지하였다.

LaAlO₃ (100) 단결정을 기판으로 사용하였으며, 열전도도를 높이기 위해 silver paste를 사용하였 가열판에 부착하였다. 증착 후 산소 분위기에서 500°C로 12시간동안 열처리하고 특성을

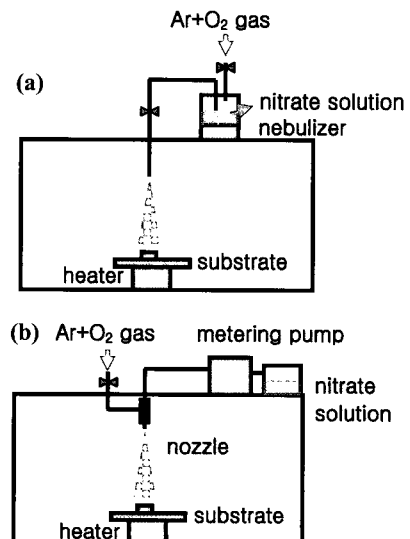


Fig. 1. Schematic of ultrasonic and concentric nebulizers ; (a) ultrasonic nebulizer and (b) concentric nebulizer.

II. 실험 방법

순도 99.9 %의 Y(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich사), 99.999

분석하였다.

X-선 회절시험을 실시하여 기판에 증착된 박막 결정립의 구조 및 배향성을 분석하였으며, 미세구조 및 상분석을 위해 SEM-EDS (Hitachi, model S-4700) 분석을 실시하였다. 초전도 특성을 알아보기 위해 4단자법을 사용하였다. 4단자는 박막 상단부에 압착식으로 접촉시켰으며 접촉저항을 줄이기 위해 상온에서 액체로 존재하는 In-Ga를 사용하여 임계전류를 측정하였다. 또한 박막의 두께는 시편의 절단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 분사방식에 따라 증착된 YBCO 박막의 XRD 결과이다. 초음파 진동자를 이용한 분사방식으로 증착한 YBCO 박막의 경우, c-축 성장이 이루어졌으나, 회절 강도가 약하고 Y_2O_3 와 CuO 같은 이차상들이 관찰되었다. 반면 미세노즐을 이용한 분사방식의 경우에는 이차상이 관찰되지 않았으며, c-축 성장이 우수하게

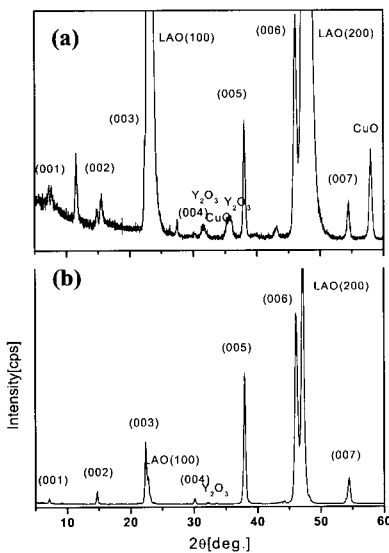


Fig. 2. XRD patterns of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates using (a) ultrasonic nebulizer and (b) concentric nebulizer.

발달하였다.

초음파 분무방식으로 증착한 초전도 박막의 X-선 회절 강도가 약한 것은 막의 두께가 얇고 이차상의 양이 많기 때문으로, 산소 분압, 증착온도, 원료 조성 등 박막을 제조한 조건이 최적화되지 않았기 때문으로 사료된다. 본 실험에서 초음파 분무방식을 이용한 원료 공급 장치의 경우, 500 Torr의 증착압력 하에서 초음파 진동에 의해 원료의 일부가 액적 상태로 분사되지 못하고 석출되어 공급되는 증기내의 양이 온 비가 초기와는 달라진 것으로 판단된다. 이때 석출물은 백색으로 X-선 분석 결과 $Ba(NO_3)_2$ 로 판명되었다. 원료가 석출된 이유로는 초기 원료 용액의 농도가 0.36 M로 질산염의 물에서의 포화용해도에 근접해 작은 에너지 공급으로도 쉽게 불안정해지기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 분사방식에 따라 증착된 YBCO 박막의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 초음파 분무방식으로 증착된 경우로서 EDS-mapping 분석을 통해 박막 전체에 걸쳐 CuO 이차상들이 균일하게 퍼져 있었으며, 부분적으

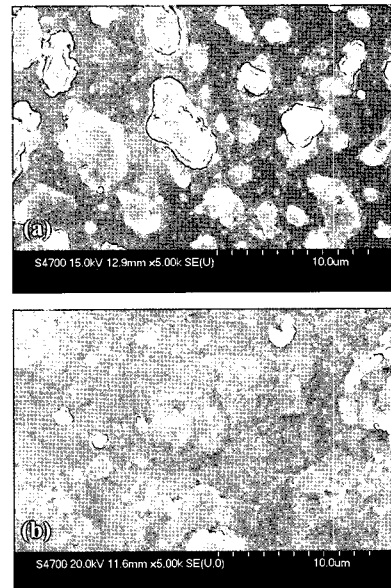


Fig. 3. SEM images of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates using (a) ultrasonic nebulizer and (b) concentric nebulizer.

로 수십 μm 크기의 미분해상들이 큰 덩어리 형태로 형성되어 있음이 관찰되었다. 이는 진동자를 통해 생성된 액적 크기가 불균일하기 때문에 거대한 액적의 경우 기판에 닿은 부분은 결정상을 형성하지만 윗부분은 분말 형태나 상생성이 이루어지지 않은 형태로 존재할 수 있다. 진동자 방식에서 액적 크기의 불균질은 크게 2가지로 유추할 수 있다. 첫째, 진동자 방식에서 사용되는 초음파의 진동수를 고려할 수 있다. 원로 액적의 크기와 초음파 진동수와의 관계는 다음 식과 같다 [11].

$$CMD = \left(\frac{\sigma}{\rho_L f^2} \right)^{1/3}$$

여기서 CMD는 액적의 지름을 의미하며, σ 는 표면장력, ρ_L 은 밀도, f 는 초음파의 진동수이다. 이 식에서처럼 초음파의 진동수에 따라 액적의 크기가 정해지며, 또한 액적의 크기에 따라 증발된 aerosol 입자의 크기도 정해지게

된다. 본 실험에서 사용된 진동자의 주파수가 낮아서 미세하면서도 균일한 액적을 만들지 못해 부분적으로 거대한 크기의 액적이 생성되어 완전한 산화물을 형성하지 못하고 큰 분말 형태의 덩어리를 형성시킨 것으로 생각할 수 있다. 둘째, 액적과 가스가 운반되는 관의 크기와 형태에 따른 영향을 고려할 수 있다. 본 실험에서 관의 크기를 1/4"로 사용한 경우에, 진동자에 의해 생성된 액적들이 운반가스와 함께 좁은 관을 통과할 때 액적들이 뭉쳐 크기가 큰 액적을 형성하는 것이 관찰되었다. 또한 관과 관 사이의 연결 부위가 많거나 구부러진 부분이 많을수록 액적의 크기가 증가하여 불균일한 박막증착의 원인이 되었다. 그러므로 진동수와 운송 구간의 형태와 크기 등과 관련된 연구가 더 필요한 것으로 판단된다.

반면 미세노즐을 이용한 경우는 Fig. 3(b)처럼 박막 전체가 균질하며, 거대한 이차상들이 관찰되지 않았다. 이는 1.0 ml/min의 원료가 약 150 μm 의 가는 관을 통해 분사되면서 840 μm 의 외관을 통해 분사되는 gas와 부딪혀 미세한 액적을 형성하므로 앞서 진동자 방식에서 나타나는 거대한 액적이 생성되지 않았기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 미세노즐 방식을 사용하여 산소분압을 달리하여 증착한 YBCO 박막들의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 산소분압을 40 Torr로 아주 낮게 하거나, 산소를 전혀 공급하지 않은 상태에서 c-축으로 정렬된 YBCO 박막을 얻을 수 있었다. 반응용기내부를 최저도달압력에서 충분히 유지한 후, Ar 가스를 증착압력 100 Torr에 도달하도록 흘려주었기 때문에 이러한 결과는 질화염 용액이 분해되면서 반응에 필요한 산소를 공급하고 있다는 것을 의미한다. 분사열분해법의 과정은 질산염 원료가 용해된 용액을 미세한 액적으로 분사시킨 뒤, 일차적으로 물이 증발하면서 미세한 크기의 질산염 원료로 만든다. 그 다음에 질산염으로부터 산화물로의 열분해가 일어난다. 따라서 미세한 크기의 산화물들이 반응하여 최종적으로 초전도 및 제 2상이 생성된다 [12]. 질산염 원료를 사용하는

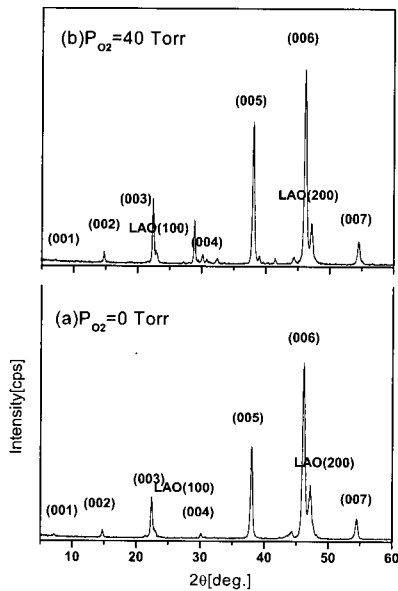
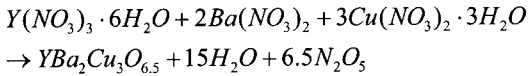


Fig. 4. XRD patterns of YBCO films deposited on LAO(100) single crystal substrates using concentric nebulizer with different oxygen partial pressure: (a) $P_{O_2} = 0$ Torr and (b) $P_{O_2} = 40$ Torr.

분사 열분해법에서 Y123 초전도상의 생성은 DTA-TG 분석을 통해 다음과 같은 반응식이 일어나는 것으로 알려져 있다 [13].



여기서 $6.5 N_2O_5$ 는 $13 NO_2 + 13/4 O_2$ 로 분리하여 나타내기도 한다 [14]. 이 식에서와 같이 질산염 원료가 분해되면서 발생한 산소가 반응에 참여하여 초전도 123 상을 형성하는 것으로 사료된다. F. Weiss 등 [7]도 순수한 Ar 분위기에서 $1MA/cm^2$ 이상의 J_c 를 나타내는 Y123박막을 분사열분해 법으로 제조하였다고 보고하였으며, 이러한 결과로부터 산소 분압에 대한 추가 실험이 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 미세노즐을 이용한 분사방식으로 증착압력 100 Torr, 산소분압 40 Torr, 증착온도 $760^\circ C$ 에서 증착한 YBCO 박막의 임계전류를 측정하는 것이다. 4단자법으로 측정된 임계전류는 3 A를 얻었으며, 임계전류밀도를 구하기 위해 박막의 단면을 SEM으로 관찰한 YBCO 층의 두께는 약 $0.17 \mu m$ 으로 측정되었다. 또한 시편 전체에 걸쳐 기공이 전혀 없는 치밀한 박막이 형성되었음을 확인하였다. 단결정 기판의 너비가 4 mm이므로 계산한 임계전류밀도는 $0.43 MA/cm^2$ 이었다.

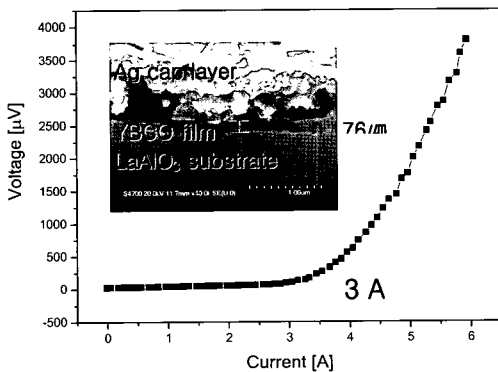


Fig. 5. I-V curves and SEM image for cross-section of YBCO film deposited at $P_t=100$ Torr, $T_d=760^\circ C$.

IV. 결론

분사 열분해법을 사용하여 LAO(100) 단결정 기판 위에 YBCO 박막을 증착시켰다. 초음파 진동자를 사용하는 경우, 부분적으로 거대한 액적이 형성되어 균일한 박막을 얻지 못하였으며, 이는 진동수와 이동 경로의 최적화가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 반면 미세노즐을 이용한 분사 방식의 경우, 산소분압에 관계없이 균일하면서 c-축으로 정렬된 YBCO 박막을 얻을 수 있었으며, $0.43 MA/cm^2$ 의 임계전류밀도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구(R-2004-0-194)는 산업자원부, 전력연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Iijima et al. "In-plane aligned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films deposited on polycrystalline metallic substrates", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 769-771, February (1992).
- [2] A. Goyal et al., "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $YBa_2Cu_3O_x$ thick films on biaxially textured metals", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, pp. 1795-1797, September (1996).
- [3] American superconductor corporation (AMSC), presented at 2005 US-DOE Annual superconductivity Peer Review meeting.
- [4] Hiroshi Fuji, Ryo Teranishi, Yutaka Kito, Junko Matsuda, Koichi Nakaoka, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yutaka Yamada, Akimasa Yajima, Takashi Saitoh, "Progress on TFA-MOD coated conductor development", *Physica C (2005) in press*
- [5] V. Selvamanickam, et al., "Scale-Up of Coated Conductor Technology at SuperPower", presented at DOE peer review, Washington, July (2004).

- [6] A. Ferreri et al., "Deposition of high J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by ultrasonic spray pyrolysis", *Physica C*, vol. 372-376, pp. 873-875 (2002).
- [7] P. Oldier et al., "Spray pyrolysis for high T_c superconductors films", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1303-1310 (2004).
- [8] T. C. Shields et al., "Spray pyrolysis of epitaxial YBCO films on (100) single crystal SrTiO_3 substrates", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 15, pp. 99-103 (2002).
- [9] M. Schindl et al., "Epitaxial growth of Biaxially Aligned Y-Ba-Cu-O Superconductors by Spray Pyrolysis on Textured Ag Ribbons and Single Crystal Substrates", *IEEE Transactions on applied superconductivity*, vol. 11-1, pp. 3313-3316 (2001).
- [10] M. Liu et al., "A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes", *Physica C*, vol. 386, pp. 366-369 (2003).
- [11] W.C. Hinds, *Aerosol technology* (Wiley-Interscience, New York, 1976) pp. 60.
- [12] Milan Jergel, "Synthesis of high- T_c superconducting films by deposition from an aerosol", *Supercond. Sci. Technol.*, vol 8, pp. 67-78 (1995).
- [13] M. Jergel et al., "Thin YBCO films prepared by low-temperature spray pyrolysis", *Supercond. Sci. Technol.*, vol 5, pp. 225-230 (1992).
- [14] Lian-Bao Liu et al., "Study of high- T_c superconducting thin film Beijing vacuum electronics research institute", '89 *ICMWFT conference*, pp.48-51 (1989).