

# Preparation of LaAlO<sub>3</sub> thin Films by Sol-gel Method

H. J. Kim, B. J. Kim, H. G. Lee and G. W. Hong\*

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

Received 16 August 2007

## Sol-gel 방법에 의한 LaAlO<sub>3</sub> 박막의 제조

김혜진, 김병주, 이희균, 홍계원\*

### Abstract

Lanthanum aluminate(LaAlO<sub>3</sub>) film has been prepared on single crystal and metal substrates by dip coating method. Lanthanum acetate and aluminum were prepared via ligand exchange starting from lanthanum nitrate hexahydrate and aluminum nitrate hexahydrate in acetate glacial acetic acid solution after being refluxed. Coating solution was obtained by diluting the gel with methanol and 2-methoxyethanol to adjust the total cation concentration to 0.67 M. Precursor coated film was prepared by dip-coating with a speed of 25 mm/min on various substrates such as LaAlO<sub>3</sub> (001), MgO(001), SrTiO<sub>3</sub>(001) single crystal, LMO/MgO/Ni-alloy. Thin films have been obtained by heat treating the precursor film at various temperatures from 600°C~900°C and various heating rate from 0.83°C/min~1.25°C/min under Ar/O<sub>2</sub> mixture containing 1000ppm oxygen. The films have been characterized by scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). XRD analysis for the prepared film showed that LaAlO<sub>3</sub> thin films with a preferred orientation of (1 00) plane parallel to substrate surface were obtained at 800°C(1.11 °C/min) on LMO/MgO/Ni-alloy substrate, but the intensity decreased with the increase of heat treatment temperature.

*Keywords* : sol-gel method, preferred orientation, LaAlO<sub>3</sub>, metal substrate.

### I. 서 론

YBCO 선재는 고자장하에서 임계전류밀도의 감소가 작아 전력기기로의 응용이 용이하다. 높은 임계전류밀도를 갖는 YBCO 박막선재를 제조하기 위해서는 ab면으로 양축 배향된

substrate에 buffer 층이나 초전도층을 epitaxial하게 증착 하기 때문에 IBAD(ion beam assisted deposition)[1], ISD(inclined substrate deposition)[2] 그리고 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate)[3,4]와 같은 다양한 방법으로 제조된 기판에 YBCO 박막을 증착하는 연구가 진행되고 있다.

YBCO 박막을 epitaxial하게 성장시키기 위해 기판은 단일 집합조직을 형성해야 하고, YBCO

\*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8319  
e-mail : gwhong@kpu.ac.kr

와의 격자상수의 불일치도와 열팽창계수등의 차이가 작아야 한다. 이런 조건을 만족시키는 금속기판으로서 강한 집합조직을 가지는 Ni와 Ni계 합금이 광범위하게 사용되고 있지만 강자성의 특성을 제어하기 어렵고 초전도 상과의 화학적 불안정성 등의 단점으로 인해 많은 중간층을 증착하여야 하는 단점이 있다 [5].

이러한 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 Ni계 합금 위에 중간층으로 페롭스카이트 구조를 가지는  $\text{LaAlO}_3$  박막을 sol-gel 법으로 제조하였다. Sol-gel법은 진공을 사용하지 않는 공정으로 공정비용이 적으며 장선재의 코팅이 가장 편리한 방법 중의 하나로 최근 초전도 층과 buffer 층 제조를 위해 많은 연구가 이루어지고 있다 [6].

본 연구는 YBCO 선재의 substrate로서 Ni계 합금을 사용시 최종 표면 buffer 층으로 사용할 수 있는  $\text{LaAlO}_3$  박막을 sol-gel 방법으로 epitaxial 성장하도록 공정을 최적화하기 위한 연구의 하나로써 박막의 특성에 영향을 주는 변수 중 열처리 승온속도를 변화시켜 제조한  $\text{LaAlO}_3$  박막의 미세조직 및 epitaxial 성장에 미치는 영향에 관하여 실험한 결과이다.

## II. 실험 방법

본 연구에서는 Lanthanum, Aluminum hexahydrate nitrate를 출발원료로 금속이온의 화학량론 비가 La : Al = 1 : 1이 되도록 하여 acetic acid 5cc에 녹인 후 가열하여 교반하면서 완전히 용해되도록 하였다. 용해가 완료된 용액을 acetic acid를 제거하기 위해 rotary evaporator을 사용하여 투명한 겔 상태가 형성될 때까지 감압 건조하였고 겔은 2-methoxyethanol과 methanol을 용매로 희석하여 총 금속 양이온을 기준으로 0.67M 농도의  $\text{LaAlO}_3$  전구체 용액을 제조하여 박막제조에 사용하였다.

제조된  $\text{LaAlO}_3$  전구체 용액은 대기 중에서 dip coater를 사용하여 LMO/MgO/Ni-alloy 금속기판을 25mm/min 속도로 1회 코팅하여  $\text{LaAlO}_3$

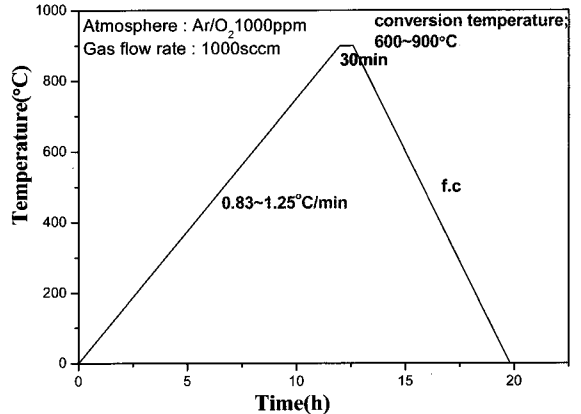


Fig. 1. Heat treatment schedules for  $\text{LaAlO}_3$  film.

박막을 제조하였다. 코팅된  $\text{LaAlO}_3$  박막의 열처리 조건은 그림 1과 같다.

열처리는 수증기가 포함되지 않은 Ar/1000ppm  $\text{O}_2$  분위기에서 가스유량은 1000sccm을 유지하면서 진행하였고 이 때 열처리 온도를  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ , 승온 속도를  $0.83^\circ\text{C}/\text{min} \sim 1.25^\circ\text{C}/\text{min}$ (그림 1)로 변화시키고 유지시간을 30분으로 하여 그 효과를 관찰하고자 하였다. 시험편의 집합조직은 Cu-K $\alpha$  단파장 X-선을 이용한  $\theta$ -2 $\theta$  X-선 회절 분석을 하여 측정하였고, Field Emission scanning electron microscope(FE-SEM)을 이용하여 박막의 미세구조를 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### A. $\text{LaAlO}_3$ 박막의 X-Ray Diffraction (XRD) pattern

그림 2는  $\text{LaAlO}_3$  박막을 단결정 위에 도포하여  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다.  $23^\circ$  부근에서는 LAO(100),  $47^\circ$  부근에서는 LAO(200) peak을 확인할 수 있다. STO 단결정을 기판으로 사용한 경우  $\text{LaAlO}_3$  ( $\ell 00$ ) 회절선이 관찰되어 STO(100) 표면에서 LAO 박막이 epitaxial하게 성장한 것으로 생각된다. 그러나  $\text{LaAlO}_3$  단결정을 기판으로 사용한 경우에는 기판과 박막이 같은 물질로서 박막의 회절선을 분리하여 관찰할 수는 없으나

다른 회절선이 관찰되지 않은 것으로부터 이 경우에도 epitaxial 한 박막이 성장한 것으로 유추할 수 있다. 한편 MgO 단결정을 기판으로 사용한 경우에는 LAO( $\ell$ 00) peak이 관찰되지 않았고, MgO(002) 만 관찰되어 LAO 박막이 성장하지 않은 것으로 생각된다. 그림 3은 LMO/MgO/Ni-alloy 기판 위에  $\text{LaAlO}_3$  gel을 methanol 과 2-methoxyethanol을 용매로 사용하여 제조한 전구용액을 도포하고 600°C부터 900°C까지 열처리 하여 제조한 박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 두 가지 전구용액 모두 600°C에서 30분 동안 열처리 한  $\text{LaAlO}_3$  박막에서는 LAO( $\ell$ 00) peak이 관찰되지 않았으며 600°C에서는  $\text{LaAlO}_3$ 의 결정화가 이루어 지지 않은 때문으로 사료된다. 열처리 온도가 올라갈수록 LAO( $\ell$ 00) peak의 강도 값이 증가하는 것이 관찰되었다. 800°C에서 2-methoxyethanol을 용매로 사용한  $\text{LaAlO}_3$  박막에서 가장 intensity가 높고 깨끗한 LAO( $\ell$ 00) peak이 확인되었다. 열처리 온도가 증가할수록 peak intensity가 높아지는 경향을 보이지만 900°C에서는 LAO( $\ell$ 00) 회절 peak의 폭이 증가하고 강도 값이 감소하였다. 그러나 XRD pattern에서 LAO( $\ell$ 00) 회절 peak 이외의 다른 회절 peak는 관찰되지 않아서  $\text{LaAlO}_3$  이외의 다른 결정상은 형성되지 않은

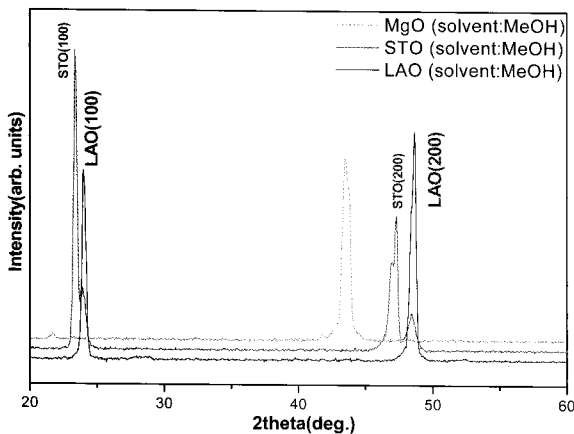


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{LaAlO}_3$  films prepared by the sol-gel method on MgO, STO,  $\text{LaAlO}_3$  single crystal substrate.

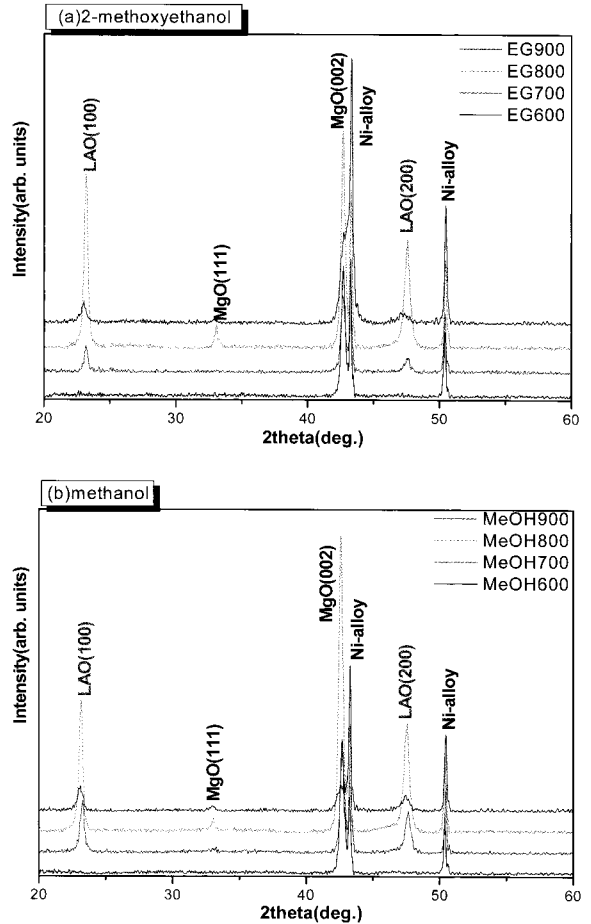


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{LaAlO}_3$  films prepared by the sol-gel method at various temperatures and with different dilution solutions of 2-methoxyethanol (a) and methanol (b) on LMO substrate.

것으로 보인다. XRD 회절시험 결과 LMO/MgO/Ni-alloy 기판 위에서  $\text{LaAlO}_3$  박막이 c 축으로 성장할 수 있다는 것이 확인되었다.

### B. $\text{LaAlO}_3$ 박막의 phi, omega - scan

그림 4는 LMO 기판 위에 도포된  $\text{LaAlO}_3$  박막을 800°C에서 열처리 한 후 LAO(110) 면을 Phi, omega-scan으로 측정된 결과의 이미지와 측정값을 표로 나타낸 것이다. 용매로 methanol을 사용한 시편의 Phi -scan 결과로 반가폭 (FWHM: full width at half maximum)이 7°로 측정되었고, omega-scan 결과 반가폭은 3.5°로 측

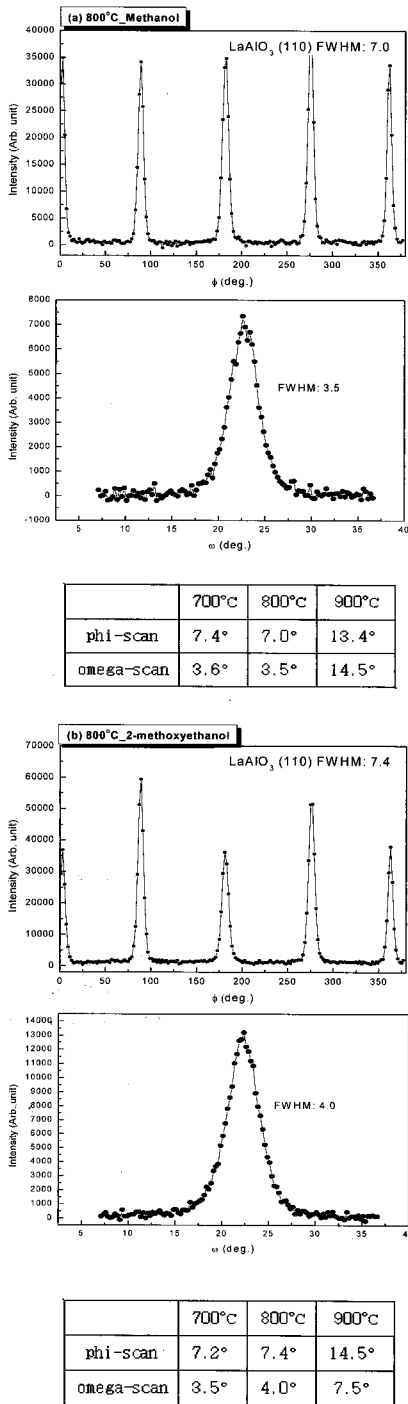


Fig. 4. Phi, omega-scans of LaAlO<sub>3</sub> (110) plane of LAO films heat treated at 800°C which were prepared with dilution solutions of methanol (a) and 2-methoxyethanol (b) on LMO substrate.

정이 되었다. 용매로 2-methoxyethanol을 사용한 시편에서는 Phi-scan 결과 반가폭이 7.4°로 omega-scan 결과 반가폭은 4°로 측정되었다. 열처리 온도 700°C에서의 Phi-scan 결과로 반가폭은 약 7.6°, 온도 900°C에서의 반가폭은 약 14°정도로 측정되었다. 희석 용매로 2-methoxyethanol을 사용하여 열처리 온도 800°C에서 열처리 된 LaAlO<sub>3</sub> 박막이 phi, omega-scan 결과 이축배향성이 가장 우수한 것으로 관찰된다.

### C. LaAlO<sub>3</sub> 박막의 Scanning Electron Microscope (SEM) image

그림 5와 6은 열처리가 끝난 LaAlO<sub>3</sub> 박막 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도 600°C에서 열처리 한 후의 LaAlO<sub>3</sub> 박막은 XRD pattern에서 (100) peak 이 관찰되지 않은 것과 관련하여 아직 LAO 결정립이 충분히 성장하지 않은 것으로 상태로 사료된다. 또한 열처리 온도가 높아질수록 입자는 작아지고 dense하고 치밀한 박막이 형성된 것을 볼 수 있다. 하지만, 열처리 온도 900°C에서는 입자가 커지고 부분적으로 LaAlO<sub>3</sub> 박막에 균열이 관찰되었다.

원인은 승온속도에 따라 LaAlO<sub>3</sub> 상의 성장속도가 빨라짐으로써 생긴 균열로 판단된다. 균

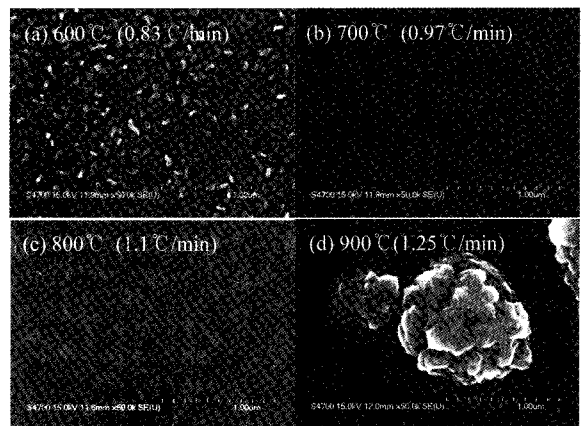


Fig. 5. SEM images of LaAlO<sub>3</sub> films prepared with methanol. Heat treatment temperature was 600°C (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d).

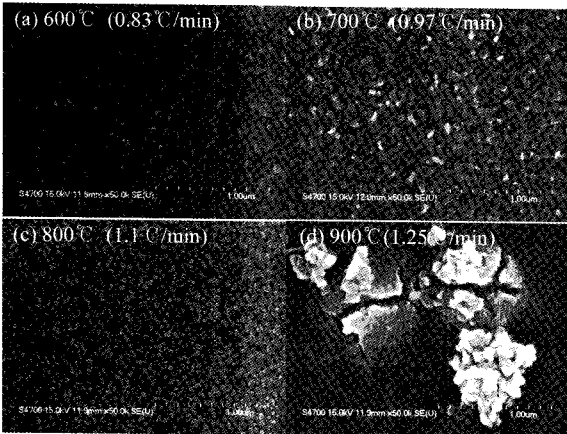


Fig. 6. SEM images of  $\text{LaAlO}_3$  films prepared with 2-methoxyethanol. Heat treatment temperature was 600°C (a) 700°C (b) 800°C (c) 900°C (d).

열로 인해 X-선 회절 peak의 강도 값이 낮아지고 반가폭이 커진 것으로 생각된다.

또한, methanol과 2-methoxyethanol의 두 가지 용매를 사용한 박막의 경우 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화는 크게 차이가 없이 비슷한 경향을 보였다.

#### D. $\text{LaAlO}_3$ 박막의 Atomic Force Microscope

##### (AFM) image

그림 7은  $\text{LaAlO}_3$  박막의 AFM image를 보여 준다. XRD, SEM 결과에서 가장 우수한 결정성과 epitaxial 성장을 보였던  $\text{LaAlO}_3$  박막으로 800°C에서 2-methoxyethanol과 methanol을 용매로 사용하여 제조한 것이다. AFM 측정 결과 LMO/MgO/Ni-alloy 기판의 average roughness는 1.43nm로 측정이 되었고, 2-methoxyethanol을 용매로 사용하여 제조한  $\text{LaAlO}_3$  박막의 average roughness는 4.44nm, methanol을 용매로 사용한  $\text{LaAlO}_3$  박막의 경우 1.61nm로 측정이 되었다. 용매로 methanol을 사용한 경우보다 2-methoxyethanol을 사용한 박막의 average roughness가 증가한 것은 2-methoxyethanol을 용매로 사용한 박막에서  $\text{LaAlO}_3$  결정립의 성장이 더 빨리 진행되어 epitaxy가 향상된 결과가 XRD에서 관찰되었으나 결정립이 크게 성장하여 roughness가 증가한 것으로 사료된다. 전체

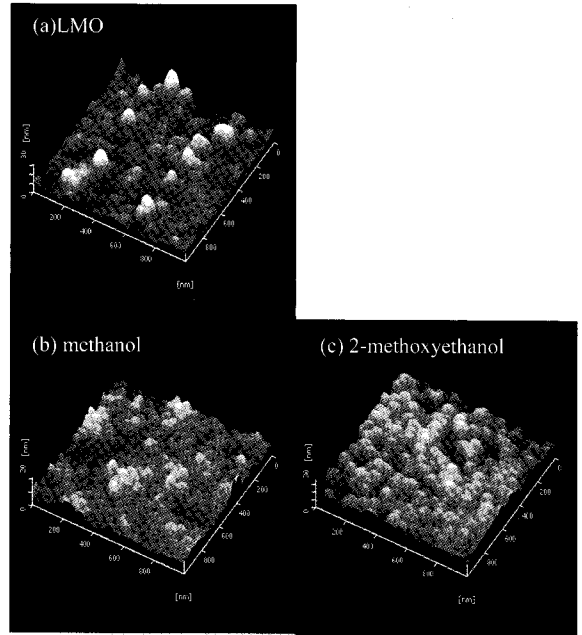


Fig. 7. AFM image of LMO substrate (a) and  $\text{LaAlO}_3$  film at heat temperature 800°C with different dilution solutions of methanol (b) and 2-methoxyethanol (c) on LMO substrate.

적으로 표면의 거칠기로 판단하면 methanol을 용매로 사용하는 것이 더 유리한 것으로 사료된다. 따라서 결정립의 성장이 활발하면서도 roughness가 커지지 않는 열처리 조건을 찾는 것이 필요한 것으로 생각된다.

#### IV. 결론

Sol-gel 방법으로  $\text{LaAlO}_3$  전구체 용액을 제조하여 STO, MgO, LAO와 같은 단결정 기판과 LMO/MgO/Ni-alloy 기판 위에 도포해 epitaxial 하게 성장시키는데 성공하였다.

1. 열처리 승온속도와 온도가 증가함에 따라 LAO(100) 결정상의 intensity는 증가하고 전체적으로 dense한 박막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
2. 용매로 2-methoxyethanol을 사용하여 800°C (1.11°C/min)에서 열처리 한  $\text{LaAlO}_3$  박막이

가장 치밀하고 결정성이 우수한 막을 형성한다.

### 감사의 글

This research was supported by the Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE), Republic of Korea.

### 참고 문헌

- [1] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, W. R. Blumenthal, I. H. Campbell, J. D. Cotton, J. Y. Coulter, W. L. Hults, M. P. Maley, H. F. Safar, and J. L. Smith, "Properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thick films on flexible buffered metallic substrates", *Appl. Phys. Lett.*, 67, p. 2397, 1995.
- [2] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii and Y. Iwata, "Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition", *Appl. Supercond.*, 4, p. 487, 1996.
- [3] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield, and V. K. Sikka Oak Ridge National Laboratory, P. O. Box 2008, Oak Ridge, Tennessee 37831-6116 "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thick films on biaxially textured metals" *apl* Volume 69, Issue 12, pp. 1795-1797.
- [4] Goyal A.; Ren S.X.; Specht E.D.; Kroeger D.M.; Feenstra R.; Norton D.; Paranthaman M.; Lee D.F.; Christen D.K., "Texture formation and grain boundary networks in rolling assisted biaxially textured substrate and in epitaxial YBCO films on such substrate", *Micron*, 30, p. 463, 1999.
- [5] J. H. Lim, J. H. Kim, B. K. Ji, S. H. Jang, K. T. Kim, J. H. Joo, C. J. Kim, and G. W. Hong, "Development of {110}<110> Texture Ag substrate for YBCO Coating Conductors", *Electrical and Electronic Material Engineers*, P. 94, January 2004.
- [6] Shara S. Shoup, Mariappan Paranthaman, and David B. Beach, E. D. Specht and Robert K. Williams, "Sol-gel synthesis of LaAlO<sub>3</sub>; Epitaxial growth LaAlO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> (100)", *J.Mater. Res.*, Vol. 12, No. 4, Apr 1997.