

# The Effect of Substrate Temperature on Superconducting Properties of YBCO Films Prepared by Spray Pyrolysis Method using Metal Nitrate Precursors

Jae-Geun Kim, Suk-Kwan Hong, Seok-Koo Yu, Han-Woo Cho, Byung-Joo Kim, Ji-Hyun Ahn, Gye-Won Hong and Hee-Gyoun Lee\*

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

Received 16 August 2007

## 분사열분해 CVD 법으로 증착된 YBCO 박막의 특성에 미치는 기판 온도의 영향

김재근, 홍석관, 유석구, 조한우, 김병주  
안지현, 홍계원, 이희균\*

### Abstract

YBCO films have been synthesized using a spray pyrolysis method. We used nitrates of Y, Ba, Cu as precursors. Deposition was made on LaAlO<sub>3</sub> (100) single crystal substrate by spraying the mist of aqueous precursor solution generated by a concentric nozzle. The distance between concentric nozzle and substrate was 15 cm. C-axis oriented films were obtained at deposition temperature of 740~800 °C and working pressure of 20 Torr. Oxygen partial pressure was 3 Torr and substrate was transported with the speed ranging from 0.23 cm/min to 0.7 cm/min by reel to reel. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) observation revealed that films are smooth and highly textured with (00l) planes parallel to substrate. Highest critical current density (J<sub>c</sub>) was 1.38 MA/cm<sup>2</sup> at 77K and self-field for the film with a thickness of 0.5 μm prepared at a substrate temperature of 780 °C and PO<sub>2</sub> =3 Torr. The effect of temperature on the microstructure and YBCO phase formation will be discussed

*Keywords* : moving substrate, spray pyrolysis, nitrate precursor, YBCO, J<sub>c</sub>

### I. 서 론

제 2세대 초전도 선재로 알려져 있는 YBCO

박막형 선재는 높은 임계전류와 우수한 자장 특성으로 인하여 전기적, 자기적 응용 가능성이 매우 높은 재료로 인식되고 있다. 특히 초전도 특성을 갖기 위한 우수한 박막의 개발을 위해서는 이축 정렬된 집합 조직을 가지는 장

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

선의 기판이 필요하다. 기판의 제조 방법은 냉간 압연과 열처리를 통하여 이축 정렬된 금속 기판을 제조하는 RABiTS법[1]과 다결정 금속 기판 위에 인위적으로 2축 배향된 산화물 박막을 증착하는 IBAD법[2] 등이 있다.

이러한 기판 위에 YBCO 초전도 박막을 증착하는 방법에는 PLD (Pulse Laser Deposition)[3], MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [4], MOD(Metal Organic Deposition)[5-6] 그리고 분사 열분해 CVD법[7] 등과 같은 방법들이 연구되고 있다. 그 중 YBCO 초전도체의 제조를 위한 분사 열분해 CVD방법은 값싼 무기 금속 화합물을 원료로 사용하여 F. weiss et al. 연구팀에서  $1.4 \text{ MA/cm}^2$ 의 우수한 특성을 갖는 초전도 선체를 제조하였으나, 진공이 아닌 대기압 하에서 증착하였으므로 박막의 재현성과 질적 측면에서 개선이 필요한 것으로 생각된다 [8-9]. 최근에는 대기압이 아닌 진공에서 분사 열분해 CVD 공정으로 연속적인 공정 개발 가능성을 확인하였고[10-11],  $800^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 YBCO 박막을 제조가 가능하게 되었다. 그러나 분사 열분해 CVD 공정에 대한 온도, 산소분압 등의 공정변수에 대한 연구가 보고 되지 않아 공정변수에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 질산염 무기 금속 화합물을 원료로 사용하여 분사 열분해 CVD 방법으로 기판 온도의 영향에 따른 YBCO 박막의 미세 구조와 상분석 그리고 초전도 특성을 측정함으로써 기판 온도의 조건을 최적화 하였다.

## II. 실험 방법

순도 99.9%의  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich사), 99.999%의  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich사), 99.9%의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Wako사) 질산염 무기금속 화합물을 증류수에 용해시켜 원료용액을 제조하였고, 원료용액의 농도는 0.18 M, 원료용액내의 양이온 비는  $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.00:2.65:4.5$ 로 조절하였다. 원료용액을 미세한 액적 상태로 만들기 위해 미세한 concentric 노즐을 이용하여 Ar 가스과  $\text{O}_2$  가스

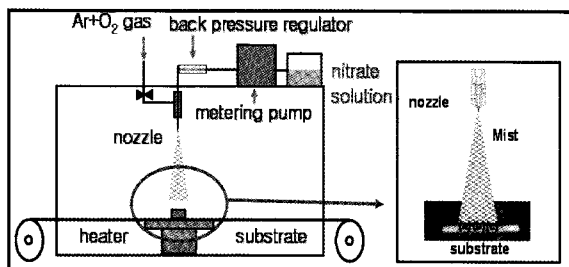


Fig. 1. Schematic diagram of deposition system.

를 혼합하여 원료와 함께 분사 하였다.

그림 1은 미세노즐을 이용한 분사방식의 모식도를 나타낸 것이다. 원료용액은 미세 유량 펌프와 back pressure regulator를 사용하여 일정한 양의 원료를 주입하였고, 기판은  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정을 사용하였다. Reel to reel 시스템을 사용하여 SUS tape 위에  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판을 silver paste로 부착 후 SUS tape을 이동하였다. 이동중인  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판 위에 concentric nebulizer를 사용하여 미세한 액적을 분사 시켜 YBCO 박막을 증착하였다. 중앙 부분에 shutter guide를 설치하여 중앙 부분에서 증착을 피하였고, 왼쪽 부분과 오른쪽 부분에서 YBCO 박막을 증착하였다. 증착 조건으로 증착 압력은 20 Torr, 산소 분압은 3 Torr로 유지 하였고, gas의 총 유량은 3500sccm을 흘렸다. 정확한 증착 온도를 확인 하기 위하여 기판 위에 헤드 노출형 열전대를 부착하여 측정 하였으며, 증착 온도는  $740 \sim 790^\circ\text{C}$ 에서 실험하였다. 또한  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정의 이동하는 속도를 변화하였고, 이동 속도는  $0.5 \sim 0.7 \text{ cm/min}$ 의 속도로 기판을 이동하여 실험하였다.

증착된 박막은 XRD를 사용하여 결정립의 구조 및 배향성을 분석하였으며, SEM-EDS로 표면 미세조직, 상분석, 박막의 두께를 측정하였다. 초전도 특성을 알아보기 위해 4전자법을 사용하여 임계전류를 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 shutter guide를 설치하여 왼쪽과

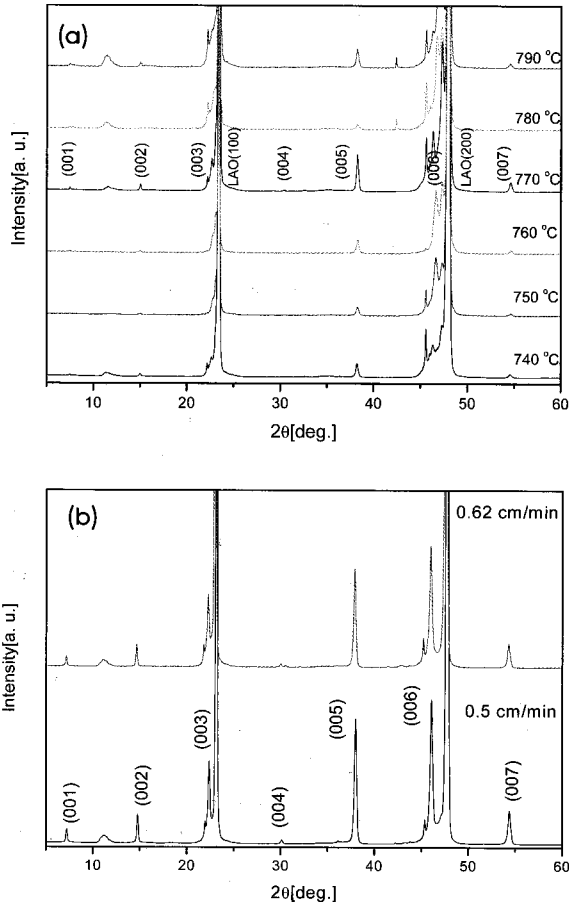


Fig. 2. XRD patterns of YBCO films deposited LAO (100) single crystal substrates (a) deposited YBCO films of 740~790°C (moving speed : 0.5 cm/min) (b) deposited YBCO films at 790°C (moving speed : 0.5 cm/min and 0.62 cm/min).

오른쪽 영역에서 총 6 cm의 증착 영역에서 증착 온도에 따른 YBCO 박막의 X선 회절 곡선이다. 증착 온도는 740~790°C, 증착 압력은 20 Torr, 산소 분압은 5 Torr, 0.5 cm/min의 속도로 이동하는 LaAlO<sub>3</sub> (100) 기판 위에 YBCO 박막을 증착시켰다. 모든 증착 온도에서 YBCO 초전도 박막이 형성되었으나 (001) 회절선이 약하게 나타났고 이차상인 32°에서 CuO상과 29°에서 Cu<sub>2</sub>O상이 관찰되었다. 770°C와 790°C에서 증착한 박막의 회절선이 상대적으로 높게 나타났다. 그림 2(b)는 최적화된 조건으로 790°C에서 0.5 cm/min과 0.62 cm/min으로 기판을 이동

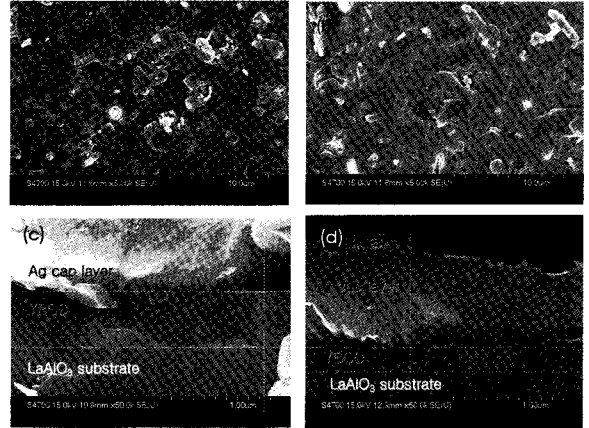


Fig. 3. SEM surface view of YBCO films (a, b) and cross-section of YBCO films (c, d) at the substrate speed of 0.5 and 0.62 cm/min.

하여 증착된 YBCO 박막의 XRD 회절 곡선이다. 0.5 cm/min과 0.62 cm/min에서 (001) 회절선이 주 피크를 형성하였고 Intensity의 강도가 높게 나타났다. 이는 YBCO 박막이 기판면에 a-b면이 평행한 c-축으로 성장 하였음을 나타낸다. 또한 29°에서 이차상인 Cu<sub>2</sub>O상도 관찰되었다.

그림 3(a)와 (b)는 0.5 cm/min과 0.62 cm/min의 속도로 이동하여 증착된 YBCO 박막의 SEM 표면 사진이다. (a)에서 일부 막대모양으로 성장한 부분이 관찰되고 이는 일부 a-, b-축으로 박막이 성장한 것으로 사료된다. 이러한 a-, b-축 방향성을 가지는 결정립은 YBCO 박막의 임계전류를 저하시키는 것으로 보고 되고 있다 [12]. 0.5 cm/min 속도의 SEM-EDS 분석 결과로서 Y:Ba:Cu의 원자비가 1:2.0:3.8이었고, 0.62 cm/min의 속도에서는 1:2.0:4.04로 Cu의 양이 많은 것으로 나타났다. 또한 흰색 점들은 Cu가 많은 지역으로 CuO나 Cu<sub>2</sub>O로 사료된다. 그림 3(c)와 (d)는 0.5 cm/min과 0.62 cm/min로 이동하는 기판에 증착시킨 YBCO 층의 두께를 나타내는 SEM 단면사진이다. YBCO 박막의 임계전류는 각각 15 A와 7 A로 측정되었으며, 박막의 두께는 각각 0.512 μm과 0.218 μm로써 단결정 기판의 너비가 4 mm 이므로 계산한 임계전류 밀도는 0.73 MA/cm<sup>2</sup>와 0.8 MA/cm<sup>2</sup>으로 계산되었다.

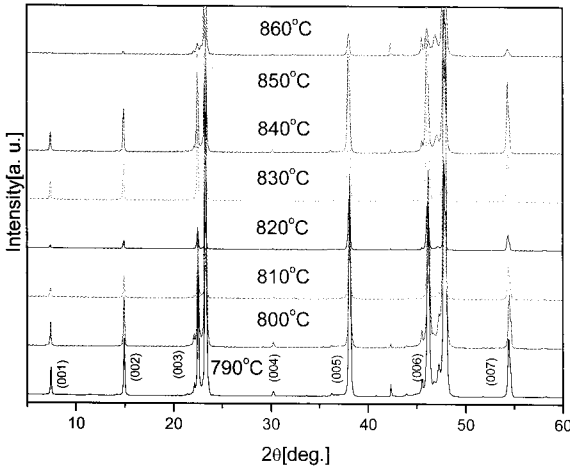


Fig. 4. XRD patterns of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates (deposition temperature : 890~960 °C, moving speed : 0.7 cm/min).

Shutter guide를 설치함에 따라 70 ~ 100 °C 온도 불균일이 발생하였다. 따라서 shutter guide의 개선을 통해 온도 불균일을 최소화 하였으며, 그림 4는 shutter guide의 개선 후 790 ~ 860 °C의 온도 범위에서 증착된 YBCO 박막의 XRD 회절 곡선이다. 증착 압력 20 Torr, 산소 분압 3 Torr, 0.7 cm/min의 속도로 이동하는 단 결정 기판 위에 YBCO 박막을 증착 시켰다. 모든 온도 범위에서 YBCO상이 c-축 배향성을 갖는 것을 알 수 있으며, 모든 온도 범위에서 29°, 33°, 35°, 36°, 38°에서 Cu와 Cu<sub>2</sub>O로 보이는 피크가 관찰 되었다. 그 외 다른 2차상들과 a-b축으로 보이는 피크가 관찰 되었다.

그림 5는 790 ~ 860 °C의 온도 범위에서 제조한 YBCO 박막의 표면 미세조직 사진이다. 증착 온도가 낮을수록 매끄러운 표면이 관찰되었으나 1 μm 이상의 입자가 관찰되었으며 온도가 증가할수록 박막 전체에 입자들이 분포하는 것을 관찰할 수 있었다. 또 전 온도 범위에서 막대 모양으로 성장한 결정들이 분포하며, 이는 박막이 a-b축으로 성장한 것으로 사료된다. 특히 830 °C에서는 가장 치밀한 표면과 결정립 사이의 연결성도 우수하지만 박막 전체에 2 ~ 3 μm의 입자들이 관찰 되었다. SEM-EDS 분석결과 이러한 입자들은 Cu가 많은 지역으로 나타났

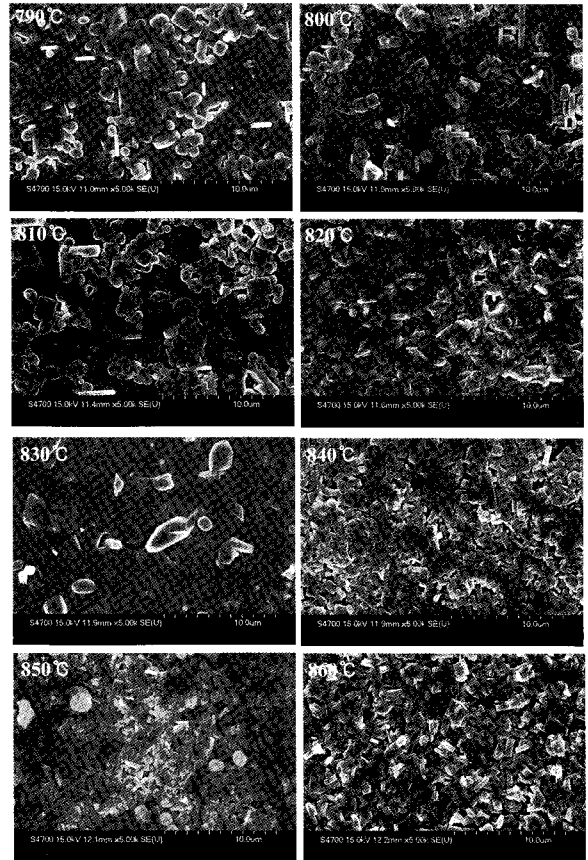


Fig. 5. SEM surface view of YBCO films deposited on a moving LAO (100) single crystal substrates with a speed of 0.7 cm/min at 890 ~ 960 °C with improved temperature uniformity.

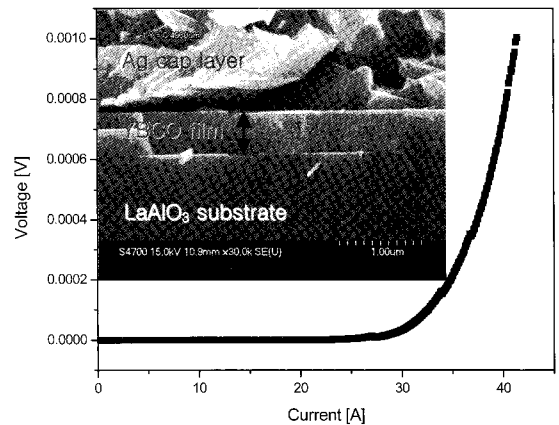


Fig. 6. I-V curves and SEM image for cross-section of YBCO film deposited at a deposition temperature of 780 °C and at a moving speed of 0.7 cm/min).

으며, 따라서 XRD와 SEM의 결과에서 이러한 입자들은 대부분 CuO와 Cu<sub>2</sub>O로 사료된다. 그림 6은 증착 영역에 대한 최적화를 통해 증착된 박막의 임계전류와 임계전류 밀도 결과이다. 증착 압력 20 Torr, 산소 분압은 3 Torr, 기판 이동속도 0.7 cm/min, 증착 온도 780°C에서 증착시킨 YBCO 박막의 임계전류는 27 A로 측정되었다. SEM으로 관찰한 YBCO 층의 두께는 0.496  $\mu\text{m}$ 로서 단결정 기판의 너비가 4 mm로 계산한 임계전류 밀도는 1.38 MA/cm<sup>2</sup>로 계산되었다.

#### IV. 결론

질산염 무기금속 화합물을 초기 원료로 사용하여 분사 열분해 CVD 공정으로 이동 중인 LAO (100) 단결정 기판 위에 YBCO 박막을 제조하였다. Shutter guide를 설치하여 c-축 배향성이 우수한 YBCO 박막이 형성되었으나, 기판 온도의 불균일이 발생하였다. 따라서 shutter guide를 개선하여 온도 불균일을 최소화 하였다. 또한 이차상이 다수 관찰되었으나 1 MA/cm<sup>2</sup> 이상의 높은 Jc값을 얻었다. 그러므로 이차상이 형성되지 않는 증착 조건을 최적화한다면 높은 Jc 값을 갖은 YBCO 박막을 제조 할 수 있을 것으로 사료된다. Shutter guide를 개선한 후 기판 온도의 불균형을 최소화하여 증착 온도 780°C, 기판의 이동속도 0.7 cm/min 조건에서 1.38 MA/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도를 갖는 우수한 초전도 박막을 제조하였다.

분사 열분해 CVD 공정으로 산소분압, 증착 압력 등을 고려하여 CVD 공정을 최적화 하면 우수한 초전도 박막을 제조 할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] A. Goyal et al., Appl. Super., 4, 403, (1998).
- [2] Iijima. Y et al., Appl. Super., 4, 475, (1996).
- [3] M. Cantoro et al., Appl. Surf. Sci. 208, 599, (2003).
- [4] V. Selvamanickam et al., Physica C, in press.
- [5] P. C. McIntyre et al., J Appl. Phys. 71, 1868 (1992).
- [6] A. Gupta et al., Appl. Phys. 69, 7948 (1991).
- [7] Ho-Jin Kim et al., Physica C, 445, 598 (2006).
- [8] T. C. Shields et al., Supercond. Sci. Technol., 15, 99 (2002).
- [9] M. Liu et al., Physica C, vol. 386, 366 (2003).
- [10] Jae-Geun Kim et al., Progress in Superconductivity 8(1), 93 (2006).
- [11] Suk-kwan Hong et al., Progress in Superconductivity 8(1), 71 (2006).
- [12] J. A. Smith et al., IEEE Trans. on Appl. Supercond., 9, 2, 1531, (1999).