

# Deposition of YBCO Thin Film by Aerosol Assisted Spray Pyrolysis Method using Nitrate Precursors

Byeong-Joo Kim<sup>a</sup>, Seok-Kwan Hong<sup>a</sup>, Jae-geun Kim<sup>b</sup>,  
Jong-Beom Lee<sup>a</sup>, Hee-Gyoun Lee<sup>a</sup> and Gye-Won Hong<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> Korea Polytechnic University, Siheung, Gyunggi-do, Korea

<sup>b</sup> ISEM, University of Wollongong, Wollongong NSW 2500, Australia

(Received 13 September 2010 revised or reviewed 13 October 2010 accepted 22 October 2010)

## 질산염 전구체 원료로 분무 열분해 방법에 의한 YBCO 박막 증착

김병주, 홍석관, 김재근, 이종범, 이희균, 홍계원\*

### Abstract

Y123 films have been deposited on LaAlO<sub>3</sub> (100) single-crystal and IBAD substrates by spray pyrolysis method using nitrate precursors. Ultrasonic atomization was adopted to decrease the droplet size, spraying angle and its moving velocity toward substrate for introducing the preheating tube furnace in appropriate location. A small preheating tube furnace was installed between spraying nozzle and substrate for fast drying and enhanced decomposition of precursors. C-axis oriented films were obtained on both LAO and IBAD substrates at deposition temperature of around 710~750°C and working pressures of 10~15 torr. Thick c-axis epitaxial film with the thickness of 0.3~0.6 μm was obtained on LAO single-crystal by 10 min deposition. But the XRD results of the film deposited on IBAD template at same deposition condition showed that the buffer layers of the IBAD metal substrate was affected by long residence of metal substrate at high temperature for YBCO deposition.

*Keywords* : CVD, nitrate, spray pyrolysis, ultrasonic atomization, YBCO

### I. Introduction

Coated conductor(CC)는 초전도 전력기기에

널리 상용화 될 것을 기대되고 있다 [1]. 최근 들어 long-length CC는 RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrates)과 IBAD (ion beam assisted deposition) 금속 기판 위에 성공적으로 제조 되고 있다 [2, 3]. 고성능 REBCO 초전도 층을 제조하기 위한 방법에는 PLD (pulsed laser deposition) [4], MOD (metal organic deposition) [5],

\*Corresponding author. Fax : +82 31 8041 1864

e-mail : gwhong@kpu.ac.kr

MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) [6, 7] 등이 있다. 이 공정 중 MOCVD는 장비의 단순함과 빠른 증착 속도, 넓은 증착 면적과 균일한 박막을 제조할 수 있는 장점 때문에 CC 양산 기술 중에서 가장 유망한 기술로 떠오르고 있다. 그러나, 이 공정은 출발 물질로 TMHD (tetramethyl heptanesdionate)와 같은 값비싼 유기화합물을 사용하기 때문에 CC의 생산비 절감이 어려워 이의 개선이 필요하다고 판단되므로 nitrate, chloride, sulfate 같은 좀더 싼 전구체 물질을 찾거나 개발하는 것이 중요하다.

저렴한 무기금속염 화합물을 이용한 spray pyrolysis 법으로  $\text{LaAlO}_3(100)$ 이나  $\text{SrTiO}_3(100)$ 과 같은 산화물 단결정 위에서 YBCO 초전도 박막을 제조하기 위한 공정 개발에 대해서는 이전부터 많은 선행 연구가 이루어졌으며 몇몇 결과는 우수한 초전도 결정성 및 높은 임계 전류를 보이는 박막을 제조할 수 있다고 보고하고 있다 [8-15]. 그러나 아직 공정의 안정성이나 IBAD 나 RABiTS과 같은 완충층을 포함하는 금속 기판에 증착할 때 질산염 원료의 분해를 위한 높은 기판온도와 분해된 질산염 전구체의 높은 부식성에 의하여 완충층이 영향을 받는 문제가 해결되지 않은 상태이다. 본 연구팀에서도 금속 질산염을 원료로 분무 열분해 방법으로  $\text{LaAlO}_3(100)$  기판 위에 reel-to-reel 연속 공정으로 우수한 특성의 REBCO 박막을 증착하였으나 금속 기판을 사용한 경우에는 완충층과의 반응에 의해 우수한 REBCO 박막을 증착하지 못하였다 [16-18]. 완충층과의 반응성을 감소시키기 위해서는 분무된 질산염원료가 기판에 도달하기 전에 완전하게 분해시키는 것이 필요하며, 이를 위해서는 분무된 전구체의 가열을 위한 별도의 가열 장치가 필요한데 이 때 고온에서 분무 노즐이 막히지 않아야 한다. 본 연구팀에서 사용했던 concentric 분무 방식에서는 생성된 액적 입자들이 노즐 끝에서 넓은 범위로 분사되어 이들을 가열하기 위해서는 직경이 큰 원통형 예비가열장치가 필요하며, 분무된 액적의 속도가 매우 높아 효과적으로 예열을 하기 어려운 단점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 제한된 공간내로 효과적인 분무가 가능한 ultrasonic 분무 방식을 채택하여 소구경 tube furnace 로 예열이 가능하

도록 분무방식을 개선하였고, 개선된 초음파 분무 열분해 CVD 방법으로  $\text{LaAlO}_3(100)$  단결정과 IBAD 기판 위에 YBCO 초전도 박막 제조 가능성을 확인하였다.

## II. Experimentals

분무 원료로 이용하기 위해서 먼저  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Aldrich),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (99.999%, Aldrich) 그리고  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (77~80%, Shinyo Pure Chemical Co.)을 증류수에 용해 시켜 원료용액을 제조하여 사용하였다. 원료용액의 농도는 0.33 M로 원료 용액내의 화학양론비가 Y:Ba:Cu = 1:2:3 또는 1:2.2:3이 되도록 조절하였다.

Fig. 1은 초음파 분무기를 이용한 분무 방식의 모식도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용된 CVD 장비는 증류수에 용해된 질산염 전구체 용액을 미세한 분무 상태로 만들기 위해 가정용 가습기의 초음파 진동자를 이용하여 챔버 내부로 이송시키는 액적 발생부, 분무시킨 전구체 용액과 반응 가스( $\text{Ar} + \text{O}_2$  가스)를 혼합하여 박막을 증착시키는 진공 증착부로 구성된다. 균일한 원료 분사를 위해서 석영관으로 끝부분을 원추형의 laval 모양으로 가공한 노즐을 사용하였다 [19]. Laval 모양으로 제작된 분무용 석영관 노즐은 액적 발생부와 진공 증착부 사이에 연결되어 발생한 안개를 분사시켜 주는 역할을 한다. 보조 히터는 석영관 노즐과 기판

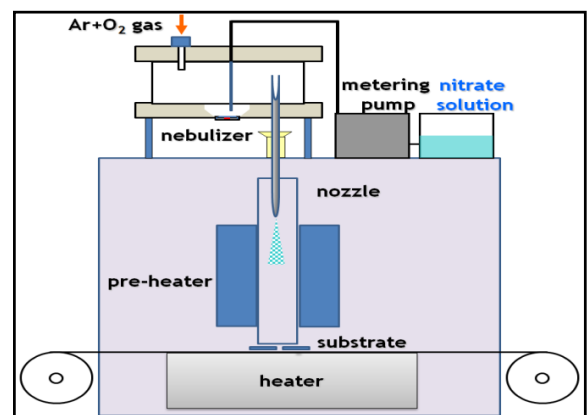


Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis system using ultrasonic nebulizer.

사이에 설치하였고, 이는 분무된 전구체가 빨리 건조 되는 것을 도와 분해를 가속화 시키는 역할을 한다. 석영관 노즐의 끝부분이 보조 히터 안으로 들어가면 노즐 끝부분이 고온이 되어 분해된 전구 물질이 축적되어 노즐이 막히는 경우가 생겨서 석영관 노즐과 기판의 거리를 20 cm로 하였다.

기판은  $\text{LaAlO}_3$  (100) ( $4 \times 12 \text{ mm}$ ) 단결정과 주식회사 서남에서 제조된 IBAD ( $\text{LaMnO}_3/\text{Epi-MgO}/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ ) 기판을 사용하였다. 기판의  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층은 각각 E-beam, sputter, IBAD 공정으로 제조되었고 각 버퍼층의 두께는 20 nm, 30 nm, 7 nm, 40 nm였다. 분무 열분해 공정의 주요 공정 조건은 챔버 압력은 10~15 torr, 산소 분압은 1~5 torr, 운반가스량은 3000 sccm으로 조절하였고 증착 온도는 710~750 °C에서 실험하였다.

제조된 박막의 상 분석과 결정성을 알아보기 위해  $\text{Cu-K}_\alpha$ 를 이용한  $\theta$ -2 $\theta$  X-선 회절 분석을 하였고, FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 박막의 미세 구조를 관찰하였다. DC 4 probe 방법으로 제조된 박막의 전류-전압 (I-V) 특성을 측정하여 임계 전류를 측정하였다.

### III. Results and discussion

Fig. 2는 증착 온도 변화에 따른 YBCO 박막의 X선 회절 곡선이다. 증착 압력은 15 torr, 산소 분압은 1.5 torr, 증착 온도는 710~750 °C, 3.3 mm/min의 속도로 이동하는  $\text{LaAlO}_3(001)$  기판 위에 YBCO 박막을 증착하였다. 증착 온도 710 °C에서 YBCO 초전도 박막이 형성되었으나 (00 $\ell$ ) 회절선이 약하게 나타났다. 730 °C 이상에서는 모두 YBCO 초전도의 회절선이 높게 관찰되었다. 온도가 높아지면서 이차 상의 결정성도 함께 증가하였고 35.5°, 38.8°, 42°, 52.6°는 CuO 상으로 확인되었다. 증착 온도 740 °C 이하에서는 (103) 피크가 보이는 것으로 볼 때 c-axis 정렬을 위해서는 증착 온도가 이보다 높아야 할 것으로 판단되었다.

Fig. 3은 710~750 °C 온도 범위에서 LAO 단결정위에 증착된 YBCO 박막의 표면 미세 조

직이다. 증착 온도가 낮을수록 매끄러운 표면이 관찰되었고 증착 온도에 따른 모든 박막에서 1  $\mu\text{m}$  이상의 입자가 박막 전체에 분포하는 것으로 관찰되었다.

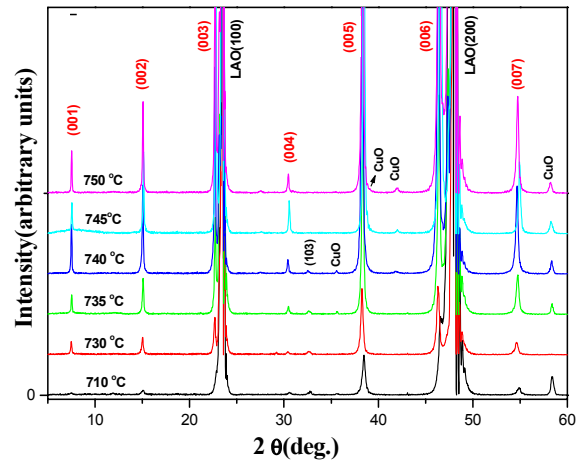


Fig. 2. The XRD patterns of YBCO films deposited on LAO (100).

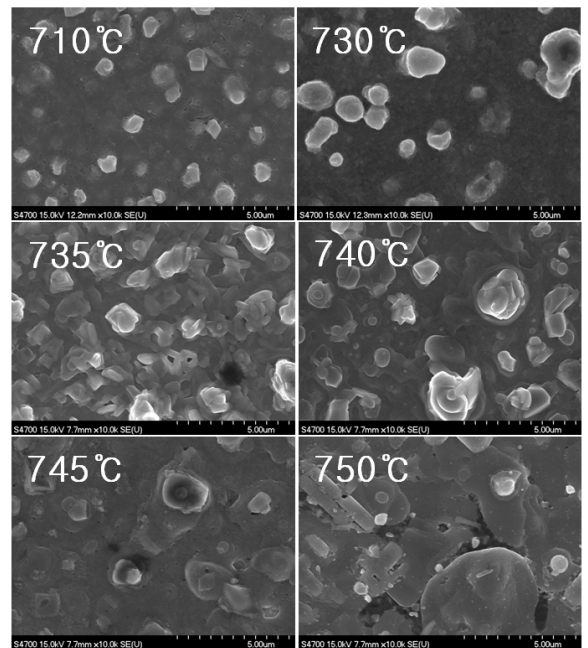


Fig. 3. SEM image of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates at deposition temperature of 710~750 °C with oxygen partial pressure of 1.5 torr and preheating of 500 °C.

증착 온도 750 °C에서는 막대 모양으로 성장한 결정들이 분포하며, 이는 박막이 a-b축으로 성장한 것으로 사료된다. 특히 온도가 올라 갈수록 박막의 결정성이 향상되어 치밀한 표면과 결정립 사이의 연결성도 우수한 것으로 확인되었다. SEM-EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석 결과 이러한 입자들은 Ba-Cu가 많은 지역으로 나타났고, 특히 Cu가 양이 밀집된 곳으로 확인되었다. 이것은 Fig. 2 X-선 회절 곡선의 데이터와 일치한다.

Fig. 4는 증착압력 10 torr, 산소분압 1.5 torr, 증착 온도 745°C에서 기판 이송 속도 3.3 mm/min으로 이동하는 LAO 단결정 (4×12 mm) 기판에 조성 비율로 증착 시킨 YBCO 박막의 임계 전류 측정 결과와 SEM 단면 사진이다. 조성비 1:2:3으로 증착 했을 때 2 A 정도 측정되었고, 1:2.2:3으로 증착 했을 때는 3.5 A로 측정되었다. SEM으로 관찰된 YBCO 층의 단면은 매우 치밀도가 높게 관찰되었고, 조성비 1:2.2:3 비율로 증착한 박막도 비슷한 경향의 단면을 보였다. 두께는 얇은 부분은 0.25 μm이고, 얇은 박막 위에 이차상이 적층 된 두꺼운 곳은 0.66 μm로 관찰되었다. 증착 온도나 조성 변화에 따라 박막의 결정성 및 연결성이 변화하여 이에 대한 자세한 실험이 필요한 것으로 생각되나 본 연구에서는 IBAD 금속 기판에서의 초전도 박막 제조 가능성을 알아보기 위한 것이 주목

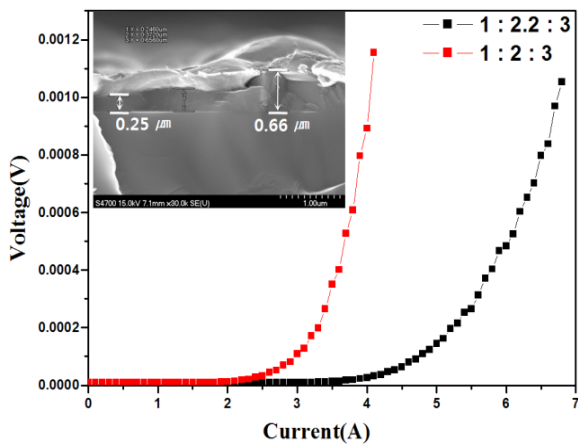


Fig. 4. I-V curves and SEM image for cross-section of YBCO film deposited on LAO (100) single crystal at 745 °C with oxygen partial pressure of 1.5 torr and preheating of 500 °C. Inserted figure shows the cross section image.

적이었으므로 이에 대한 추가적인 실험은 금속 기판에서 박막 제조 가능성이 확인된 다음에 수행할 예정이어서 수행하지 않았다.

Fig. 5는 기판 이송 속도에 따른 IBAD 기판에 X-선 회절 결과이다. 즉, 증착 영역에 IBAD 기판이 머무르는 시간에 따른 결과이다. 증착 조건은 증착 압력 10 torr, 산소 분압 1 torr, 증착 온도 740°C, 조성비 1:2:3으로 IBAD 기판 위에 YBCO 박막을 증착하였다. 기판 이송 속도 10 mm/min으로 증착 영역을 빠르게 지나가면 박막의 두께는 줄어 들었지만 초전도 상이 잘 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 기판 이송 속도 3.3 mm/min으로 이송 했을 때는 IBAD 기판이 증착 영역에서 오래 머무르면 완충층의 회절 피크가 줄어들고 YBCO (00l) 피크도 거의 관찰되지 않는 것으로 확인되었다. 높은 증착 온도에 IBAD 기판이 오랫동안 머무르면 각 완충층 원소들 간의 상호확산과 금속 질산염의 분해 생성물들과의 반응 시간이 길어져 완충층의 결정성 저하 및 이차상이 형성된 것으로 판단된다.

이런 실험 결과는 질산염 전구체를 사용하는 분무 열분해 공정의 경우 IBAD 금속 기판을 사용하기 위해서는 고온 분위기에서 완충층의 2축 배향성을 유지하고 YBCO 초전도층 구성 원소와의 반응을 방지할 수 있는 저항성이 높은 완충층이 두껍게 증착되어야 함을 의미한

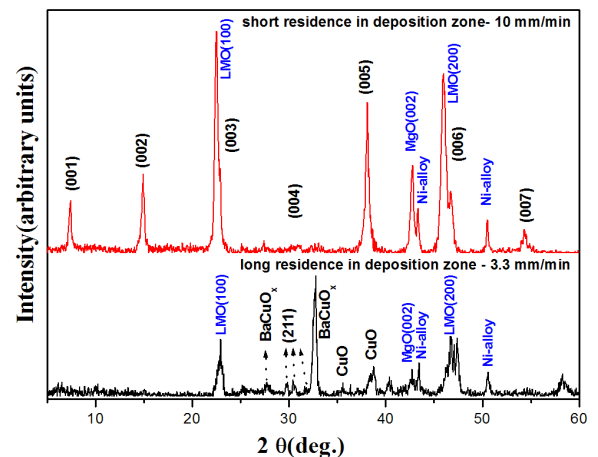


Fig. 5. Effect of substrate travelling speed on the XRD patterns of YBCO films deposited on IBAD substrates at 740 °C with the working pressure of 10 torr and oxygen partial pressure of 1 torr.

다. 이를 위해서 MOD 방법에서와 같이  $\text{CeO}_2$ 를 추가한 금속 기관의 적용이 필요한 것으로 사료된다. 이를 개선하기 위해서는 증착 변수의 조절이나 저항성이 우수한 완충층의 도입에 대한 연구가 추가로 필요하며, 이외에도 초전도 층의 상형성 및 증착 기구에 대한 고찰을 통하여 새로운 증착 방법이나 초전도상 형성에 대한 변화가 필요한 것으로 판단된다.

#### IV. Conclusions

질산염 전구체 원료로 가정용 초음파 분무시스템을 이용하여 분무 열분해 방법으로 YBCO 초전도 박막을 제조하였다.

1. 초음파 진동에 의해 발생시킨 액적을 운반 기체로 이송하여 분무시키는 aerosol assisted 열분해 방법에서 액적 발생부와 진공 증착부를 원추형 노즐로 연결시키는 방법을 채용하여 미세한 액적을 고속으로 증착부에 안정적으로 분무시킬 수 있는 증착 장치를 개발하였다.
2. Laval 모양의 석영 노즐은 미세한 전구체 액적의 분무속도를 향상시키고, 증착되는 박막의 균일성을 향상시켜 박막의 치밀도를 향상시킨다.
3. 질산염을 전구체로 사용하는 액적 분무 열분해 공정에서 보조 히터에 의한 예비 가열을 적용하여도 IBAD 금속 기관의 완충층과의 반응을 충분히 방지하지 못하며, 저항성이 높은 추가적인 완충층이 필요한 것으로 판단된다.

#### Acknowledgement

This research was supported by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea.

#### References

- [1] M. Noe, "Superconductivity for power applications is

- getting more and more attractive", *ASC 2010*, Washington D.C. August 1-6th, 2010.
- [2] R. A. Hawsey and D. K. Christen, "Progress in research, development, and pre-commercial deployment of second generation HTS wires in the USA", *Physica C*, vol. 445-448, pp. 488-495, 2006.
- [3] Y. Shiohara, Y. Kitoh and T. Izumi, "Highlights in R&D for coated conductors in Japan", *Physica C*, vol. 445-448, pp. 496-503, 2006.
- [4] A. Ibi, H. Fukushima, R. Kuriki, S. Miyata, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, Y. Yamada and Y. Shiohara, "Development of long YBCO coated conductors by IBAD-PLD method", *Physica C*, vol. 445-448, pp. 525-528, 2006.
- [5] T. Izumi, H. Fuji, Y. Aoki, R. Teranishi, J. Matsuda, K. Nakaoka, Y. Kitoh, S. Nomoto, Y. Yamada, A. Yajima, T. Saitoh and Y. Shiohara, "R&D for long tapes with high  $I_c$  by advanced TFA-MOD process", *Physica C*, vol. 445-448, pp. 533-539, 2006.
- [6] Y. Xie, D. Hazelton, J. Llambes, Y. Chen, X. Xiong, A. Rar, K. Lenseith, Y. Qiao, A. Knoll, J. Dackow and V. Selvamanickam, "Recent Developments in 2G HTS Wire and its Application in Superconducting Power Equipment", 22nd *ISS2009*, Tsukuba, Japan, November 3, 2009.
- [7] M. Mori, T. Watanabe, N. Kashima, S. Nagaya, T. Muroga, S. Miyata, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara "Development of long YBCO coated conductors by multiple-stage CVD", *Physica C*, vol. 445-448, pp. 515-520, 2006.
- [8] N. Kashima, T. Watanabe, M. Mori, N. Suda, S. Nagaya, S. Miyata, A. Ibi, Y. Yamada, T. Izumi and Y. Shiohara, "Developments of low cost coated conductors by multi-stage CVD process", *Physica C*, vol. 463-465, pp. 488-492, 2007.
- [9] J. MacManus-Driscoll I, A Ferreri, J J Wells and J G A Nelstrop, "In-plane aligned YBCO thick films grown in situ by high temperature ultrasonic spray pyrolysis", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 96-102, 2001.
- [10] A. Ferreri, A. Berenov, Y. Bugoslavsky, G. Persins and J. MacManus-Driscoll, "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.

- [11] P. Oldier, Supardi, D. De-Barros, L. Vergnieres, J. Ramirez-Castellanos, J. Gonzales-Calbet, M. Vallet-Regi, C. Villard, Ch Peroz and F. Weiss, "Spray pyrolysis for high  $T_c$  superconductors films", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1303-1310, 2004.
- [12] A. Kumar, P. Singh, D. Kaur, "Low cost synthesis of high- $T_c$  superconducting films on metallic substrates via ultrasonic spray pyrolysis", *Cryogenics*, vol. 46, pp. 749-758, 2006.
- [13] A. C. Gallardo, C. Falcony, M. Jergel, S. Chromik, J. G. Cabaiias Moreno, "Effect of various annealing treatments on superconducting properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films deposited from aerosol", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 43, pp. 70-75, 1995.
- [14] E. Ban, Y. Matsuoka, H. Ogawa and K. Kurosawa, "High Jc Y-Ba-Cu-O thin films prepared by a spray pyrolysis method", *J. Alloys Compounds*, vol. 187, pp. 193-205, 1992.
- [15] M. Liu, D. M. Liu, M. L. Zhou, Y. Zhao, X. Gao and J. X. Liang, "Fabrication of YBCO tapes on Ag substrates by the ultrasonic spray pyrolysis method", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 676-680, 2004.
- [16] H. J. Kim, J. Joo, S. G. Park, S. K. Hong, S. W. Lee, S. W. Lim, G. W. Hong and H. G. Lee, "Effects of deposition conditions on the phase formation of YBCO films prepared by spray pyrolysis method", *Physica C*, vol. 445-448, pp. 598-602, 2006.
- [17] S. K. Hong, J. G. Kim, H.-J. Kim, H. W. Cho, S. K. Yu, J. H. Ahn, J. Joo, G. W. Hong and H. G. Lee, "Preparation of high Jc YBCO films on LAO by spray pyrolysis process using nitrate precursors", *Physica C*, vol. 463-465, pp. 536-539, 2007.
- [18] J. G. Kim, S. K. Hong, S. K. Yu, H. W. Cho, B. J. Kim, J. H. Ahn, G. W. Hong and H. G. Lee, "Reel-to-reel deposition of YBCO films by spray pyrolysis using nitrate precursors", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 1-5, 2007.
- [19] Z. D. Li, C. Q. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, W. Y. Xu, "Simulation of Gas Flow Field in Laval Nozzle and Straight Nozzle for Powder Metallurgy and Spray Forming", *Journal of iron and steel research*, Vol. 15(6), pp. 44-47, 2008.