

## Preparation of High $J_c$ YBCO Films on LAO by Spray Pyrolysis Process Using Nitrate Precursors

Suk-Kwan Hong<sup>a</sup>, Jae-Gun Kim<sup>a</sup>, Ho-Jin Kim<sup>b</sup>, Han-Woo Cho<sup>a</sup>,  
Seok-Koo Yu<sup>a</sup>, Jin-Hyun Ahn<sup>a</sup>, Jin-Hoo Joo<sup>c</sup>, Hee-Gyoun Lee<sup>a</sup>, Gye-won Hong<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Korea

<sup>b</sup> Backend Module Owner (FCB Development team) SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD, Korea

<sup>c</sup> Schools of Metallurgy and Materials Science Engineering, Sungkyunkwan University, Korea

Received 16 August 2006

## 질산염 무기금속 화합물의 분무열분해법에 의한 High- $J_c$ YBCO 박막 제조

홍석관<sup>a</sup>, 김재근<sup>a</sup>, 김호진<sup>b</sup>, 조한우<sup>a</sup>,  
유석구<sup>a</sup>, 안지현<sup>a</sup>, 주진호<sup>c</sup>, 이희균<sup>a</sup>, 홍계원<sup>a</sup>

### Abstract

High  $J_c$  over 1 MA/cm<sup>2</sup> YBCO film has been successfully prepared using nitrate precursors by spray pyrolysis method. Aerosol droplets generated using a concentric spray nozzle were directly sprayed on a LaAlO<sub>3</sub> (100) single crystal substrate. The cation ratio of precursor solution was Y:Ba:Cu = 1:2.65:1.35. The distance between nozzle and substrate was 15 cm. Deposition temperature was ranging from 750 °C to 800 °C. Deposition pressure was 100 Torr, and oxygen partial pressure was varied from 10 Torr to 50 Torr. The microstructure, phase formation, texture development and superconducting properties of deposited films were largely changed with oxygen partial pressure. Deposited films showed a texture with (001) planes parallel to substrate plane. High quality film was obtained when film was deposited at 760 °C with an oxygen partial pressure of 30 Torr. The critical current density ( $J_c$ ) of the YBCO film was 1.75 MA/cm<sup>2</sup> at 77 K and self-field.

*Keywords* : spray pyrolysis, nitrate precursor, YBCO,  $J_c$

### I. 서론

입계전류 특성이 우수한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBCO)

coated conductor를 개발하기 위해 많은 방법들이 연구되고 있다. 대표적인 방법으로는 냉간 압연과 열처리로 얻어진 2축배향성 금속 기판 위에 산화물 박막을 증착하여 같은 정도의 2축 배향성을 얻을 수 있는 RABiTS (Rolling Assisted Deposition)법[1], assisting ion gun을 특정 각도로

\* Corresponding author. Fax : +82 31 496 8319  
e-mail : hongfree24@nate.com

주사하여 다결정 금속 기판 위에 인위적으로 2축 배향된 산화물 박막을 증착하는 IBAD (ION Beam Assisted Deposition)[2]법으로 제조한 템플릿 위에 PLD (Pulsed Laser Deposition)[3], MOCVD (Metal-organic Deposition)[4], MOD (Metal Organic Deposition)[5] 공정을 통해 REBCO 박막을 증착시켜 제조하고 있다. MOCVD법은 저진공 하에서 대면적 생산이 용이하지만 비싼 유기금속 화합물을 사용하기 때문에 값싼 대체원료 개발이 요구되고 있다.

무기금속 화합물을 원료로 하는 CVD법은 초기 원료의 분해온도가 높은 문제를 미세한 액적 상태로 만들어 공급 및 분해를 통해 박막을 증착하는 열분해법 (Spray Pyrolysis method)으로 해결할 수 있을 것으로 기대 되어진다. 이 분사 열분해법을 이용한 CVD법의 연구는 Imperial collage (영국)[6], Grenoble Univ. [7]를 중심으로 꾸준히 연구되고 있으며, 우수한 특성을 갖는 저가형 CVD공정을 이용한 초전도 선재 제조의 가능성을 보여 주었다. 그러나 기판 온도가 높아 기판의 완충층과의 반응의 우려가 있어 800 °C 이하의 온도에서 양질의 박막을 제조하는 것이 필요하다. 최근에 대기압이 아닌 진공 상태에서 분무 열분해 법으로 고가의 유기금속 화합물 원료를 값싼 질산염 무기금속 화합물로 대체한 분사 열분해 CVD 공정이 개발 되어 800 °C 이하의 낮은 온도에서 YBCO 박막의 제조가 가능하게 되었다 [8, 9]. 그러나 저온 및 저압에서 분무 열분해법을 이용하여 제조한 박막은  $J_c$ 가 0.5 MA/cm<sup>2</sup>로 아직 낮아 이를 향상시키기 위한 공정 변수의 최적화가 요구된다.

본 연구에서는 질산염 무기금속 화합물을 원료로 사용하여 열분해법을 이용한 CVD 방법으로 LAO단결정 위에 여러 증착 조건과 증착 위치에 따른 높은  $J_c$ 를 갖는 박막 제조 및 특성 분석을 하였다.

## II. 실험 방법

실험에 사용한 원료는 금속 질산염 무기 화합물을 원료로 사용하였다. 순도 99.9 %의  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich사), 99.999%의  $Ba(NO_3)_2$  (Aldrich사), 99.9%의  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (Wako사)를 증류수에 용해시켜 원료용액을 제조하여 사용하였다. 이때 원료용액의 농도는 0.18M, 원료 용액내의 양이온 비는 같은 조건에서 각 원료의 분해 정도가 틀리기 때문에 분해가 많이 되는 Cu는 적게 상대적으로 분해가 안되는 Ba은 조금 많이 넣어 Y: Ba: Cu = 1.00: 2.65: 1.35로 제조하여 사용하였다. 원료 분사 방법은 질산염 용액의 미세한 액적 상태로 분사되게 하기 위하여 미세노즐을 이용한 분사 방법을 사용하였다.

Fig. 1은 미세노즐을 이용한 CVD법 공정의 모식도를 나타낸 것이다. LAO단결정과 가열판과의 열전도도를 높이기 위해 silver paste를 사용하여 가열판에 직접 부착하여 실험을 진행하였다. 증착 조건은 증착압력 100 Torr, 기판 온도는 압력이 낮아지면 상대적으로 낮은 온도에서도 YBCO 상이 생성되기 때문에  $T_d = 760$  °C에서 총 유량은 3500 sccm로 조절하였다. Nebulizer에서 분무되는 액적은 동심원을 그리며 대칭적인 모양을 띠었으며 기판의 부착 위치에 따른 박막 형성의 변화를 알아보기 위해 기판을 열판의 여러 위치에 부착하였다. 열판 위에서의 기판의 부착 위치를 원료가 집중되는 중앙 영역을 피해 실험을 진행 하였다. 산소분압을 10 Torr, 20 Torr, 30 Torr, 40 Torr, 50 Torr로 바꾸어 증착하였다. 20 min 증착한 후 같은 조건에서 30 min 유지하였다. 또 원료의 흐름을 조절하기 위해 가이드를 설치하여 실험을 진행하였다. 실험 후에 박막의 결정구조 및 배향성

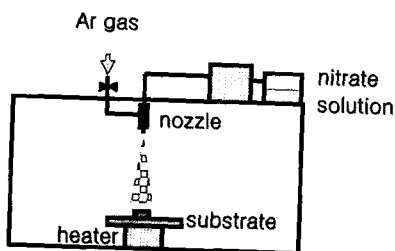


Fig. 1. Schematic diagram of deposition apparatus.

을 알아보기 위해  $\text{Cu K}\alpha$  선을 이용한 X-선 회절 분석을 하였다. 박막 표면의 미세조직을 SEM (Scanning Electron Microscope, Hitachi, model S-4700)으로 관찰하였으며 상분석을 위해 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 실시하였다. 초전도 특성을 알아보기 위해 4 단자법을 사용하여 임계전류를 측정하였으며, 박막의 두께는 시편의 절단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 기판의 위치에 따라 증착된 YBCO 박막의 XRD 결과이다. 위치에 따른 증착 결과를 보면, 위치에 따라 상 형성이 다르다는 것을 알 수 있다. 원료가 집중되는 중앙 위치에서는 초전도상 이외에  $21^\circ$ 와  $44^\circ$ 에서 관찰되는 피크의 회절강도가 크게 나타났으며 이 피크는  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  상의 피크인 것으로 나타났다. 분무되는 원료의 중심에서 벗어날수록 Ba-nitrate 회절 강도는 낮아지고 초전도 상의 회절강도가 증가하였으나 가장자리에서는 초전도 상 이외에  $\text{BaCuO}_2$ 와  $\text{CuO}$ 가 관찰되었다. 이러한 결과는 Vergnières 등이[10] 발표한 nitrate 화합물의 TG-DTA 분석 결과로 설명할 수 있다. Ba-nitrate가 기판에서 분해되는 온도는  $700^\circ\text{C}$  이상이며, Y-nitrate 분해 온도는  $300^\circ\text{C}$ , Cu-nitrate 분해 온도는  $550^\circ\text{C}$ 이기 때문에 중앙에 분해되지 않은  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 많이 존재하고 가장자리로 갈수록  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 기판에 머무는 시간이 길어져 분해 가능성이 커져 양질의 박막을 얻을 수 있다고 판단된다. 이 같은 결과로 원료가 분사되는 위치를 가장자리를 하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3은 원료가 집중되는 영역의 가장 자리d에서  $760^\circ\text{C}$  증착압력 100 Torr 산소분압을 각각 10 Torr, 40 Torr로 변화시켜서 제조한 박막의 XRD 결과이다. 원료가 집중되는 부분을 피해 실험을 진행하였으며, 때문에  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 분해가 잘 된 것으로 보여지며 초전도 상이 잘 형성되었으며 (001) 회절선이 주 peak을 형성하

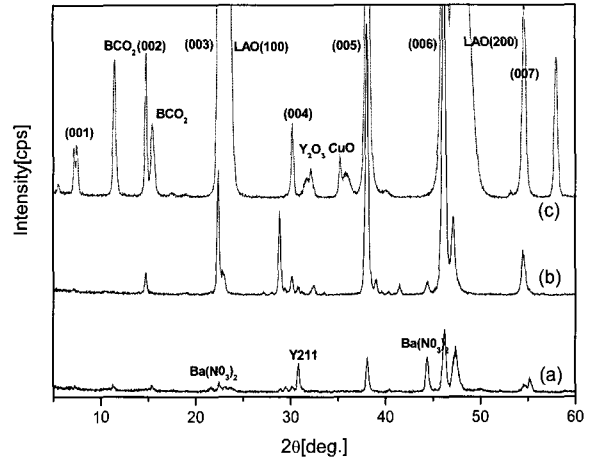


Fig. 2. XRD patterns of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates located at (a) center (b) intermediate (c) periphery of sprayed region.

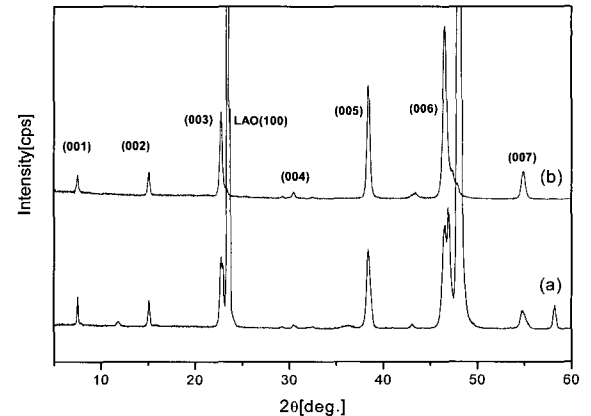


Fig. 3. XRD patterns of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates (a)  $P_{\text{O}_2} = 10$  Torr and (b)  $P_{\text{O}_2} = 40$  Torr.

고 있다. 이는 YBCO 박막이  $\text{LaAlO}_3$  (100) 단결정 기판 위에 c-축으로 성장이 되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 증착압력 100 Torr에서 산소분압을 40 Torr로 증착온도  $760^\circ\text{C}$ 에서 증착한 YBCO 박막 표면의 SEM 사진이다. 박막의 표면은 비교적 매끈하며 미세조직이 매우 치밀한 것을 볼 수 있다. 또한 표면에는 제 2상으로 보이는 입자들이 아직 많이 존재하는 것을 알 수 있다.

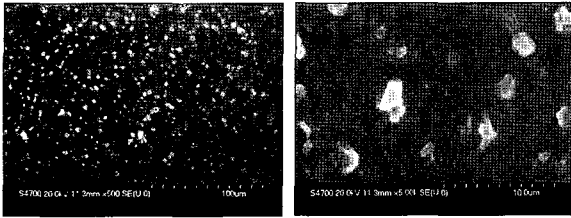


Fig. 4. SEM images of YBCO films deposited on LAO (100) single crystal substrates (a) x 500 (b) x 5000.

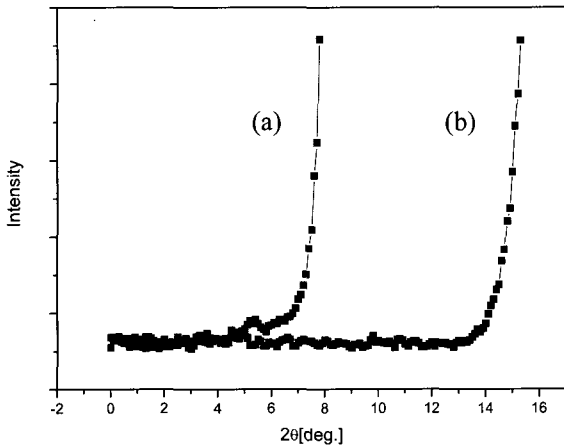


Fig. 5. I-V curves of YBCO film deposited at  $P_t = 100$  Torr,  $T_d = 760$  °C (a) 50 Torr (b) 30 Torr.

Fig. 5는 증착압력 100 Torr에서 산소분압을 30 Torr와 50 Torr로 증착온도 760 °C에서 증착한 YBCO 박막의 임계전류를 측정하는 것이다. 산소분압 30 Torr에서 제조한 박막에서 14.7 A의 임계전류를 얻었으며, 50 Torr에서 제조한 박막에서는 7.4 A의 임계전류를 얻었다. YBCO 층의 단면을 SEM 관찰한 결과 두께는 0.2  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 단결정 기판의 너비를 4 mm로 계산한 임계전류밀도는 각각 0.92 MA/cm<sup>2</sup>와 1.75 MA/cm<sup>2</sup>로 계산되었다. 앞서 미세구조 관찰에서 제조된 박막은 많은 2상 입자가 존재하였다. 초전도체에서 제 2상의 존재는 크기가 크면 flux pinning에 크게 기여하지 못하기 때문에 초전도 박막의 전기적 성질을 저하시킬 것으로 생각되며 따라서 공정을 보다 최적화하면 보다 높은  $J_c$ 를 갖는 박막의 제조도 가능할 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

분사 열분해법을 사용하여 LAO 단결정 위에 YBCO 박막을 제조하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 원료가 집중 되는 영역보다 가장자리 영역에서 양질의 박막을 얻을 수 있었다.
2. 산소분압 및 기판의 위치를 조절하고 guide를 설치하여 액적의 흐름을 조절하여 높은  $J_c$ 를 갖는 YBCO 박막을 제조하였다.
3. 산소분압 30 Torr, 50 Torr에서 14.7 A와 7.4 A의 임계전류 얻을 수 있었으며, 이때 임계전류밀도( $J_c$ )는 1.75 MA/cm<sup>2</sup>와 0.92 MA/cm<sup>2</sup>의 결과를 얻을 수 있었다.

#### Acknowledgments

이 연구는 산업자원부, 전력산업연구개발사업 과 제(R-2004-0-194)의 연구비 지원에 의하여 수행 되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] Y. Iijima et al., Appl. Phys. Lett., 60, 769, (1992).
- [2] A. Goyal et al., Appl. Phys. Lett., 69, 1795, (1996).
- [3] J. A. Smith, M. J. Cima, N. Sonnenberg, J. Appl. Phys. 77, 5263, (1995).
- [4] H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei and H. Kurosawa, J. Appl. Phys. 69, 7948, (1991).
- [5] P. C. McIntyre et al., Appl. Phys. 71, 1868, (1992).
- [6] A. Ferreri et al., Physica C, 372, 873, (2002).
- [7] P. Oldier et al., Supercond. Sci. Technol., 17, 1303, (2004).
- [8] H. J. Kim et al., Progress in Superconductivity 7(1), 52, (2005).
- [9] H. J. Kim et al., Physica C, 445, 598 (2006)
- [10] L. Vergnières, P. Odier, F. Weiss, C.-E. Bruzek, J.-M. Saugrain, J. Eur. Ceram. Soc. 25, 2951, (2005).