

졸-겔법에 의한 $GdAlO_3$ 버퍼층의 제조

방재철^{1*}

DFabrication of $GdAlO_3$ Buffer Layers by Sol-Gel Processing

Jae-Cheol Bang^{1*}

요 약 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)계 초전도 선재용 $GdAlO_3$ (GAO) 버퍼층을 졸-겔(sol-gel) 공정에 의해 제조하였다. 전구체 용액은 Gd 질산염과 Al 질산염을 1:1 화학양론비로 하여 메탄올에 용해하여 준비하였다. 전구체 용액을 $SrTiO_3$ (STO) (100) 단결정 기판위에 스핀 코팅하고, 수분이 포함된 N_2 -5% H_2 분위기에서 $1000^\circ C$ 에서 2시간 열처리하였다. 열처리 후 GAO 층의 표면에 대한 주사전자현미경 관찰에 의해 GAO 층이 에피택셜의 특징인 각면 형상을 갖는 것을 알 수 있었다. X-선 회절분석에 의하면 GAO 버퍼층은 c-축으로 우선 배향된 에피택셜 박막으로써 반가폭이 각각 (002)면에서 0.29° (out-of-plane), {112}면에서 1.10° (in-plane)의 우수한 배향성을 나타내었다.

Abstract $GdAlO_3$ (GAO) buffer layer for $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) coated superconductor wire was fabricated by sol-gel processing. Precursor solution was prepared by dissolving 1:1 stoichiometric quantities of gadolinium nitrate hexahydrate and aluminum nitrate nonahydrate in methanol. The solution was spin-coated on $SrTiO_3$ (STO) (100) single crystal substrates and heated at $1000^\circ C$ for 2 h in wet N_2 -5% H_2 atmosphere. A SEM(scanning electron microscopy) observation of the surface morphology of the GAO layer has shown that it has a faceted morphology indicating epitaxy. It was shown from x-ray diffraction(XRD) that GAO buffer layer was highly c-axis oriented epitaxial thin film with both good out-of-plane(FWHM= 0.29° for the (002) reflection) and in-plane (FWHM= 1.10° for the {112} reflection) alignment.

Key Words : Sol-gel, $GdAlO_3$ buffer layer, YBa_2CuO_{7-x} coated superconductor wire

1. 서론

초전도 재료는 전기, 전자는 물론 물리, 의료, 환경 등 우리 실생활 전반에 걸쳐 그 응용이 기대되고 있다. 특히, 초전도 재료를 선재 형태로 가공하여 전기적 손실의 획기적인 절감과 고효율 및 친환경이 요구되는 분야로의 실용화를 실현하기 위한 지속적인 연구가 진행되고 있다 [1-5]. 최근 수년간 제2세대 선재라 일컬어지는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)계 초전도 선재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, YBCO계의 큰 장점은 이전까지 연구되던 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 가 강한 자기장하에서 통전 특성이 현저히 저하[6,7]되는 반면에 YBCO계 초전도체는 고 자기장하에서도 통전성의 저하가 적어서 실용화되는 경우

응용분야가 확대될 가능성이 훨씬 높다는 것이다. 현재 전 세계적으로 YBCO계 초전도체의 장선화 및 임계전류 값 향상에 초점을 둔 연구가 활발하게 진행되고 있다[8].

YBCO가 우수한 초전도 특성을 나타내기 위해서는 배향성이 있는 단결정상 이어야 하는데, 이를 구현하기 위해 가장 많이 연구된 기술 중의 하나는 집합조직의 Ni 합금 금속 기판위에 YBCO 박막을 코팅하는 구조이다. 이 금속 기판을 RABiT(Rolling Assisted Biaxially Textured) Ni 기판이라 하며, 기판 상부에 YBCO 층을 형성하기 위해서는 기판 구성원자와 초전도층 간의 확산반응을 차단하고 기판의 배향성을 초전도층 까지 전달하는 역할을 하며, 기판과 초전도층과의 격자상수차가 크지 않은 에피택셜(epitaxial) 버퍼층(buffer layer)이 필요하다. 지금까지 MgO , $La_2Zr_2O_7$, CeO_2 , Gd_2O_3 , $LaAlO_3$, $SrTiO_3$, $NdAlO_3$ 등의 많은 버퍼층이 연구되었는데, 특히 희토류계 페로브스카이트(perovskite) 구조의 조성은 확산방지 특성이 뛰어나며 Ni과의 반응성이 전혀 없는 것으로 보고된 바 있다[9].

한편, 버퍼층 형성을 위한 공정으로는 스퍼터링

본 연구는 순천향대학교의 연구년 지원에 의하여 미국 University of California, Santa Barbara에서 이루어짐.

¹순천향대학교 신소재공학과

*교신저자: 방재철(bangj@sch.ac.kr)

(sputtering) 공정이 많이 연구되었는데[10,11], 본 연구에서는 진공분위기가 필요하지 않고, 저원가 공정이며 길이가 긴 기판의 코팅에 적합한 공정인 졸-겔(sol-gel) 공정 [12]을 선정하였으며, 조성은 사방정계 페로브스카이트 구조로써 YBCO와의 격자상수 차(3.6%)가 적은 $GdAlO_3$ (GAO)로 결정하였다. GAO 조성에 대해 스퍼터링으로 버퍼층을 형성한 연구[9]는 있으나, 졸-겔 공정에 의한 연구는 아직까지 보고된 바 없다. 본 연구를 통하여 GAO 조성에 대해 졸-겔 공정에 의한 YBCO계 초전도 선재의 버퍼층 형성여부를 판단하고자 $SrTiO_3$ (STO) (100) 단결정 기판위에 GAO 에피택셜 박막을 형성하여 특성을 분석하였다. 졸-겔 공정에서 전구체 금속화합물로는 알콕사이드계가 가장 많이 사용되지만, 원가가 비싸고 대기중에서 수분과 반응하여 가수분해 되는 문제점이 있는바, 본 연구에서는 저원가이며 대기중에서도 공정이 용이한 질산염 전구체를 선정하였다.

2. 실험방법

전구체 용액을 제조하기 위해 Gd 질산염(Strem, USA) 과 Al 질산염(Strem, USA)을 1:1 화학양론비로 칭량하여 각각 0.3 M 농도가 되도록 메탄올에 첨가한 후, 마그네틱 스테러에서 300 rpm으로 상온에서 1시간동안 용해하였다. 완전히 용해된 두 용액을 합친 후, 300 rpm으로 상온에서 1시간동안 추가 혼합을 하고, 0.22 μm 필터에 이 용액을 통과시켜 혹시 존재할 수 있는 응집물을 제거하였다. 이 필터링 한 졸 용액으로 스핀 코터(spin coater)에서 STO (100) 단결정 기판 위에 3000 rpm의 회전속도로 30 초간 스핀 코팅을 하였다. 한편, 스핀 코팅에 앞서서 STO (100) 기판은 아세톤과 이소프로판올 용액으로 30분간 클리닝하였다. 코팅된 기판은 $N_2-5\%H_2$ 가스분위기의 전기 튜브로(tube furnace)에 0.5 ml/h의 유속으로 H_2O 를 주입하며 1000 $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 열처리 하였다. 위 가스 분위기는 실제 YBCO계 초전도 선재의 제조시 RABiT Ni 기판의 산화는 방지하면서 GAO 합성에 필요한 산소의 공급원으로 수증기를 공급하는 개념으로 제안된 것으로서, 본 연구에서도 실제 공정 조건에서의 GAO 특성을 평가하고자 이와 같은 가스 분위기에서의 열처리를 행하였다. 한편, GAO 분말을 제조하여 공정조건을 결정하는 실험에 사용하였는데, 이를 제조하기 위하여 전구체 용액을 70 $^{\circ}C$ 에서 1시간 유지시켜 겔 상태로 만든 후, 버퍼층과 동일한 온도 및 가스분위기에 열처리하였다.

상분석과 버퍼층의 배향성은 x-선 회절기(XRD) (Philips Materials Research Diffractometer, Philips, USA) 로 $\theta-2\theta$, ω , ϕ 스캔을 하여 결정하였으며, 표면분석은 전자주사현미경(SEM, scanning electron microscopy)

(6300F, JEOL Ltd., Japan)으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

GAO의 합성에 적합한 공정 조건을 결정하기 위하여 박막제에 앞서 분말합성 실험을 행하였다. 열처리시 가스분위기는 실제 초전도선 제조에서는 RABiT Ni 기판의 산화를 방지하기 위해 $N_2-5\%H_2$ 나 $Ar-5\%H_2$ 를 사용해야 되는 점을 고려하여 동일 조건에서의 GAO 합성 여부를 알아보고자 $N_2-5\%H_2$ 를 가스 분위기를 선택하였다. 한편, GAO 조성이 안정화되기 위해서는 산소공급이 필요한데, 열처리시 Ni 기판의 산화는 초래하지 않으면서 GAO에 필요한 산소를 공급하기 위한 방법으로 수분을 공급하는 방법을 택하였다. 즉, 특정 온도에서 H_2O 는 부분적으로 H_2 와 O_2 가스로 분해되는데, 이때 산소분압은 가스 분위기 내 H_2O 의 양에 의해 결정된다. 따라서, 전기 튜브로에 유입되는 수분의 유속과 온도 조절에 의해 산소분압이 결정된다. 한편 Ni은 타 금속들과 비교하여 산화에 필요한 산소분압이 비교적 높은 편으로써, GAO 합성에 필요한 산소분압과 NiO가 형성되지 않는 절충된 산소분압을 찾을 수 있었다. 분말 실험으로부터 NiO가 형성되지 않으면서 사방정계 GAO를 형성하는 H_2O 의 유속으로 0.2 ml/h ~ 0.5 ml/h가 적합함을 알 수 있었다.

그림 1 (a)는 겔 상태의 분말을 $N_2-5\%H_2$ 가스 분위기에서 H_2O 를 0.5 ml/h 유속으로 주입하며 1000 $^{\circ}C$ 에서 2시간 열처리한 후 측정된 XRD $\theta-2\theta$ 스캔 결과로서 사방정계 페로브스카이트 단일상의 GAO가 형성되었음을 나타내고 있다. 관찰된 GdO 피크는 칭량 에러에 기인한 것으로 사료된다. 한편, H_2O 를 주입하지 않고 $N_2-5\%H_2$ 가스 분위기에서만 열처리한 경우는 그림 1 (b)에 나타난 바와 같이 결정화가 충분히 이루어지지 않았음을 알 수 있었다.

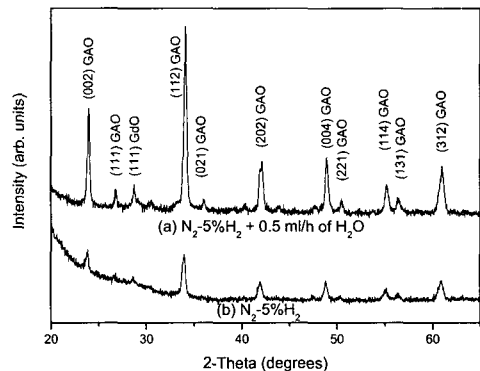


그림 1. 1000 $^{\circ}C$ 에서 2시간 열처리한 GAO 분말의 $\theta-2\theta$ XRD 스캔: (a) $N_2-5\%H_2 + 0.5$ ml/h of H_2O , (b) $N_2-5\%H_2$.

위 분말 실험에서 사방정계 GAO를 합성하는데 사용된 수분 유속 및 온도와 동일한 조건에서 GAO 에피택셜 박막을 STO (100) 단결정 기판에 형성시키기 위한 실험을 하였다. 그림 2는 스피코팅한 GAO 박막을 N₂-5%H₂ 가스 분위기에 H₂O를 0.5 ml/h 유속으로 주입하며 100 0℃에서 2시간 열처리한 후 측정된 XRD θ -2 θ 스캔 결과이다. GAO (002) 피크만 관찰되는 것으로부터 c-축으로의 우선 방위를 갖는 GAO 버퍼층이 STO (100) 기판위에 형성되었음을 알 수 있다.

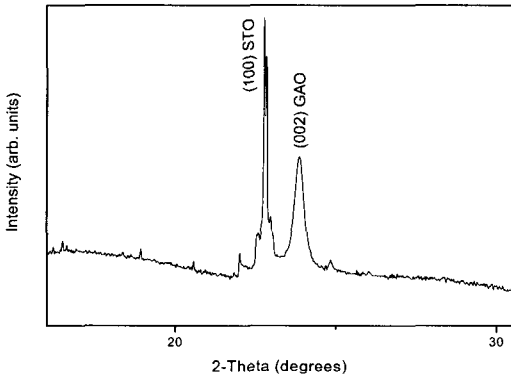


그림 2. STO (100) 기판 위에서 N₂-5%H₂ + 0.5 ml/h 분위기로 1000℃에서 2시간 열처리하여 성장시킨 GAO 박막의 θ -2 θ XRD 스캔.

그림 3 (a)는 (002)_{GAO} 면의 ω 스캔 결과로써 반가폭 (FWHM)이 0.29°인 우수한 c-축 배향성을 확인할 수 있었으며, 그림 3 (b)는 {112}_{GAO} 면과 {110}_{STO} 면에 대한 ϕ 스캔 결과로써 반가폭이 각각 1.10°, 0.91°로 GAO 박막이 STO 기판과 우수한 in-plane 방향성 관계를 갖는 것이 확인되었다. 즉, (001)_{STO} || [112]_{GAO} || [110]_{STO}의 out-of-plane과 in-plane 배향성 관계를 갖는 GAO 에피택셜 버퍼층 박막이 STO (100) 기판위에 형성된 것을 확인할 수 있었다.

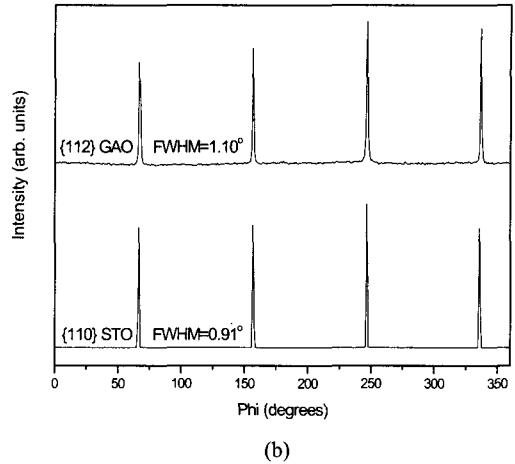
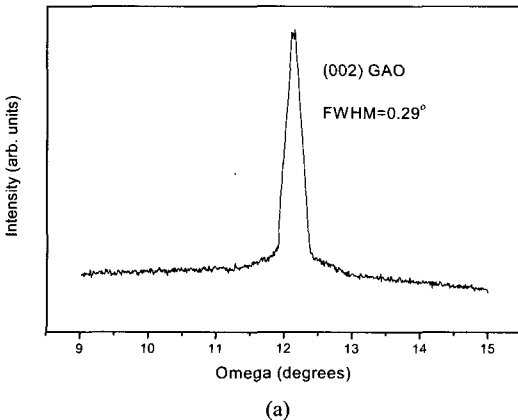


그림 3. STO (100) 기판 위에서 N₂-5%H₂ + 0.5 ml/h 분위기로 1000℃에서 2시간 열처리하여 성장시킨 GAO 박막의 ω , ϕ XRD 스캔: (a) GAO (002) 면에서의 ω 스캔, (b) GAO (112) 면에서의 ϕ 스캔, STO (110) 면에서의 ϕ 스캔.

그림 4에는 형성된 GAO 버퍼층의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 표면에서 다소 기공이 관찰되었으나, 에피택셜의 특징인 각면(faceted)이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다.

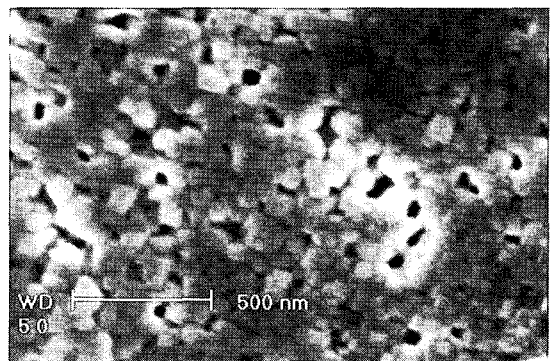


그림 4. STO (100) 단결정 기판 위에서 N₂-5%H₂ + 0.5 ml/h 분위기로 1000℃에서 2시간 열처리하여 성장시킨 GAO 박막의 SEM 미세구조.

4. 결론

GAO 버퍼층을 졸-겔 공정에 의해 제조하였다. STO (100) 단결정 기판위에 코팅된 GAO 박막을 N₂-5%H₂ 가스 분위기에서 H₂O를 0.5 ml/h 유속으로 주입하며, 100 0℃에서 2시간 열처리하여 반가폭이 각각 (002)면에서

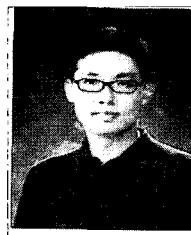
0.29°(out-of-plane) {112}면에서 1.10°(in-plane)의 우수한 배향성을 갖는 에피택셜 GAO 박막을 형성할 수 있었다. 이 연구 결과에 의해 버퍼층으로 졸-겔 공정으로 제작된 GAO 박막을 사용함으로써 초전도 선재의 제조 공정을 단순화 할 수 있음을 제시하였다.

참고문헌

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales and F. A. List, "Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density", *Science*, Vol. 274, p. 755, 1996.
- [2] S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H. T. Zhai, S. Kang, T. Aytug, C. Cantoni, K. J. Leonard, E. A. Payzant, H. M. Christen, A. Goyal, X. Li, U. Schoop, T. Kodankandath, and M. W. Rupich, "Chemical solution deposition of lanthanum zirconate barrier layer applied to low-cost coated-conductor fabrication", *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 7, p. 2117, 2004.
- [3] J. T. Dawley, R. J. Ong, and P. G. Clem, "Chemical solution deposition of <100>-oriented SrTiO₃ buffer layers on Ni substrates", *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 7, p. 1678, 2002.
- [4] S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, T. Aytug, B. W. Kang, P. M. Martin, A. Goyal, D. M. Kroeger and D. K. Christen, "Chemical solution deposition of lanthanum zirconate buffer layers on biaxially textured Ni-1.7% Fe-3% W alloy substrates for coated-conductor fabrication", *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 6, p. 1543, 2002.
- [5] 고락길, 정준기, 김호섭, 하홍수, D. Shi, 송규정, 박찬, 유상임, 문승현, 김영철, "연속 공정 PVD 방법에 의한 coated conductor 제조", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 11호, p. 1241, 2004.
- [6] 장석현, 김정호, 임준형, 김규태, 주진호, 지봉기, J. S. Volf, H. K. Liu, M. Apperley, "합금원소 첨가에 따른 Ag 피복 Bi-2223 초전도 선재의 열전도도 측정 및 특성평가", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 7호, p. 627, 2003.
- [7] S. Sathyamurthy and K. Salama, "Application of solution deposition to fabricate Y-B-Cu-O coated conductor", *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, Vol. 11, No. 1, p. 2935, 2001.
- [8] 조월렴, "제 2세대 초전도 선재의 개발 현황과 응용 전망", *전기전자재료*, Vol. 19, No. 1, p. 5, 2006.
- [9] S. S. Shoop, M. Paranthaman, A. Goyal, E. D. Specht, D. F. Lee, D. M. Kroeger, and D. B. Beach, "Epitaxial thin film growth of lanthanum and neodymium aluminate films on rolled-textured nickel using a sol-gel method", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, No. 11, p. 3019, 1998.
- [10] S. Senz, H. Sieber, N. D. Zakharov, M. Lorenz, H. Hochmuth and D. Hesse, "Sputtered and reactively grown epitaxial GdAlO₃ films as buffer layers for c-oriented YBa₂Cu₃O_{7-s} films on R-sapphire", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 401*, p. 357, 1996.
- [11] 김호섭, D. Shi, 고락길, 정준기, 하홍수, 송규정, 박찬, "초전도 테이프 제작을 위한 니켈기판 상의 산화물 박막 증착", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 12호, p. 1356, 2004.
- [12] F. F. Lange, "Chemical solution routes to single-crystal thin films", *Science* Vol. 273, p. 903, 1996.

방재철(Jae-Cheol Bang)

[정회원]



- 1988년 2월 : 고려대학교 금속공학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 고려대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1996년 8월 : Virginia Tech 재료공학과 (공학박사)
- 1996년 9월 ~ 현재 : 순천대학교 신소재공학과 부교수

<관심분야>

마이크로파 유전체, 초전도 선재, 나노 분말 합성