

Preparation of GdBCO Thin Film by Ex-situ Process using Nitrate Precursors

Byeong-Joo Kim^a, Chul-Sun Lee^a, Jong-Beom Lee^a, Jae-Hun Lee^b, Seung-Hyun Moon^b,
Hee-Gyoun Lee^a and Gye-Won Hong^{*,a}

^a Korea Polytechnic University, Siheung, Gyunggi-do, Korea

^b SuNAM Co., Korea

(Received 29 November 2011 revised 22 December 2011 accepted 23 December 2011)

질산염 전구체 원료로 Ex-situ 공정에 의한 GdBCO 박막 제조

김병주^a, 이철선^a, 이종범^a, 이재훈^b, 문승현^b, 이희균^a, 홍계원^{*,a}

Abstract

Many research groups have been manufacturing coated conductor by various processes such as PLD, MOD, and MOCVD, but the methods with production cost suitable for wide and massive application of coated conductor did not develop yet. Spray pyrolysis method adopting ultrasonic atomization was tried as one of the possible option.

GdBCO precursor films have been deposited on IBAD substrate by spray pyrolysis method at low temperature and converted to GdBCO by post heat treatment. Ultrasonic atomization was used to generate fine droplets from precursor solution of Gd, Ba, and Cu nitrate dissolved in water. Primary GdBCO films were deposited at 500 °C and oxygen partial pressure of 1 torr. After that, the films were converted at various temperatures and low oxygen partial pressures. C-Axis oriented films were obtained IBAD substrates at conversion temperature of around 870 °C and oxygen partial pressures of 500 mtorr ~ 1 torr in a vacuum. Thick c-axis epitaxial film with the thickness of 0.4 ~ 0.5 μm was obtained on IBAD substrate.

C-axis epitaxial GdBCO films were successfully prepared by ex-situ methods using nitrate precursors on IBAD metal substrate. Converted GdBCO films have very dense microstructures with good grain connectivity. EDS composition analysis of the film showed a number of Cu-rich phase in surface. The precursor solution having high copper content with the composition of Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 4 showed the better grain connectivity and electrical conductivity.

Keywords : CVD, nitrate, spray pyrolysis, ultrasonic atomization, GdBCO, Ex-situ

I. 서 론

고성능 REBCO 초전도층을 제조하기 위한 방법에는 PLD (pulsed laser deposition) [1], MOD (metal organic deposition) [2], MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) [3, 4] 등이 있

*Corresponding author. Fax : +82 31 8041 1864

e-mail : gwhong@kpu.ac.kr

다. 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 값 비싼 유기화합물을 사용하기 때문에 CC의 생산비 절감이 어려워 이의 개선이 필요하다고 판단되므로 nitrate, chloride, sulfate 같은 좀더싼 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 [5-12]. 그러나 아직 공정의 안정성이나 IBAD 나 RABiTS과 같은 완충층을 포함하는 금속 기판에 증착 할 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 [13-16].

따라서 본 연구에서는 금속기판 완충층과의 반응성을 감소시키기 위해서 분무된 질산염 원료를 금속기판에 분해된 상으로 증착한 후 reel-to-reel tube furnace에서 후열처리하는 방식인 ex-situ 공정으로 GdBCO 초전도 박막 제조 가능성을 확인하였다.

II. 실험방법

분무 원료로 이용하기 위해서 먼저 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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 용해시켜 용액을 제조하여 증착원료로 사용하였다.

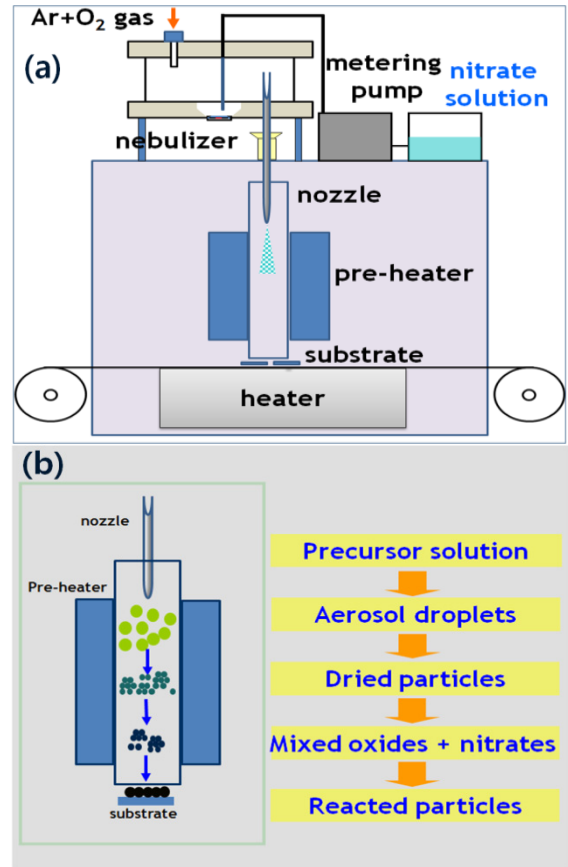


Fig. 1. (a) Schematic diagram of Spray Pyrolysis system using Ultrasonic nebulizer ; (b) Principle of spray pyrolysis deposition.

Fig. 1은 초음파 분무기를 이용한 분무 방식의 모식도 (a)와 증착원리 (b)에 대해 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용된 CVD 장비는 증류수에 용해된 질산염 전구체 용액을 미세한 분무 상태로 만들기 위해 초음파 진동자를 이용하여 챔버 내부로 이송시키는 액적 발생부, 분무시킨 전구 용액과 반응 가스($\text{Ar} + \text{O}_2$ 가스)를 혼합하여 박막을 증착 시키는 진공 증착부로 구성된다. 균일한 원료 분사를 위해서 석영관으로 끝부분을 원추형의 laval 모양으로 가공한 노즐을 사용하였다 [17]. 보조 히터는 석영관 노즐과 기판 사이에 설치하였고, 이는 분무된 전구체가 빨리 건조 되는 것을 도와 분해를 가속화 시키는 역할을 한다.

기판은 주식회사 서남에서 제조된 IBAD

(LaMnO₃/Epi-MgO/IBAD-MgO/Y₂O₃/Al₂O₃/Hastelloy) 기판을 사용하였다. 기판의 LaMnO₃, MgO, Y₂O₃, Al₂O₃ 층은 각각 E-beam, sputter, IBAD 공정으로 제조되었고 각 버퍼층의 두께는 20 nm, 30 nm, 7 nm, 40 nm였다. IBAD 기판 위에 분무 열분해된 amorphous 상으로 증착한 후 reel-to-reel tube furnace에서 낮은 산소분압에서 높은 산소분압으로 기판을 이송시켜 conversion 열처리를 하였다.

공정의 증착조건은 챔버 압력은 10 torr, 산소 분압은 1 torr, 증착온도는 500 °C에서 증착하였고, conversion 열처리시 조건은 온도가 870 °C, 산소분압은 0.25 ~ 1.2 torr, 기판 이송속도는 250 mm/min으로 진행하였다.

제조된 박막의 상 분석과 결정성을 알아보기 위해 Cu-K_α를 이용한 θ-2θ X-선 회절 분석을 하였고, FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 박막의 미세구조를 관찰하였다. DC 4 probe 방법으로 제조된 박막의 전류-전압 (I-V), 저항-온도 (R-T) 특성을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1 Effect of oxygen partial pressure-standard 123

Fig. 2는 초음파 열분해 시스템을 사용하여 IBAD 기판 위에 초기원료 용액내의 화학양론비가 Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 3이 되도록 조절하여 500 °C에서 증착 한 후 reel-to-reel tube furnace에서 산소분압이 0.8 ~ 1 torr 일 때 870 °C에서 변환 열처리를 걸쳐 제조된 GdBCO 박막의 X선 회절 곡선 (a)과 표면 미세조직 사진 (b)이다. IBAD 기판 위에서 산소분압의 변화에도 상관없이 GdBCO 초전도상인 (00l) 회절선이 모두 강하게 나타내었다. 표면 미세조직 사진에서 일부 표면은 조밀도가 상당히 높았으나, 다른 일부 표면에서는 막대 모양으로 성장한 결정들이 분포하며, 박막이 a/b 축으로 성장한 것으로 사료된다. 이는 Fig. 2(a)에서 X선 회절 분석 결과에서도 GdBCO (006) 회절선 바로 옆에 47° 부근에서 GdBCO (200) 회절선이 절반 정도 겹쳐진 상태로 존재하는 것을 확인하였다. 이러한 a/b축 방향성을 가지는 결정립은

REBCO 박막의 임계전류를 저하 시키는 것으로 보고 되고 있다 [18]. 또한 a/b 축으로 성장한 상과 함께 기공이 상당히 많이 관찰되었다. SEM-EDS (energy dispersive spectroscopy)로 성분 검사를 통해 a/b 축 상은 박막 표면의 조밀도가 높은 곳과는 달리 Gd, Ba 원소에 비해 상대적으로 Cu 양이 많이 부족한 것으로 확인되었다.

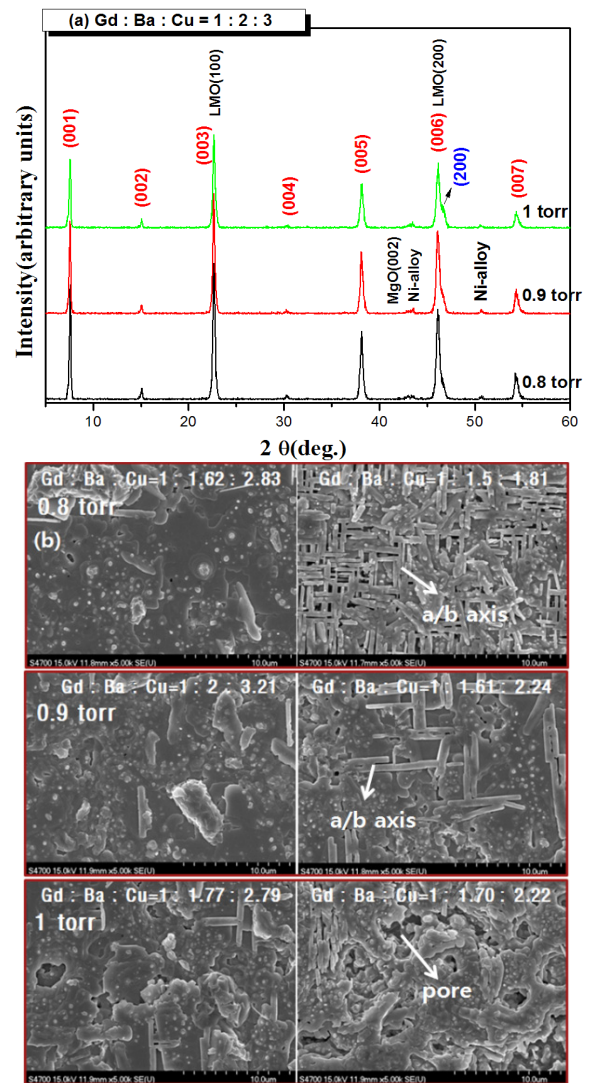


Fig. 2. (a) XRD patterns; (b) SEM image of GdBCO films converted at 870 °C with oxygen partial pressure 0.8 ~ 1 torr as starting solution with Gd : Ba : Cu ratio being 1 : 2 : 3 on IBAD substrate.

3.2 Effect of oxygen partial pressure - Ba poor

Fig. 3은 화학양론비가 Gd : Ba : Cu = 1 : 1.5 : 3 이 되도록 조절하여 Fig. 2와 동일한 실험 조건에서 증착 한 후 온도 870 °C에서 산소분압이 0.25 ~ 1 torr 일 때 변환 열처리를 걸쳐 제조된 GdBaCO 박막의 X선 회절 곡선(a)과 표면 미세조직 사진(b)이다. 산소분압이 낮은 실험조건인 0.25 torr에서는 초전도 상이 형성되지 않았고, 산소분압이 0.5 ~ 0.7 torr 조건에서는 GdBaCO 초전도 박막이 형성되었으나 (00ℓ) 회절선이 약하게 나타났다. 산소분압 0.8 torr 이상에서는 모두 GdBaCO 초전도의 회절선이 높게 관찰되었다. X선 회절 분석과 표면 미세조직 사진에서 초기 증착시 조성이 Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 일 때 보다는 a/b 축상이

상대적으로 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 박막의 표면에는 1 μm 이상의 이차상이 분포되어 있었으며 결정립과 결정립 사이에 0.5 μm 이하의 입자들이 박혀 있는 것으로 관찰되었다. 이는 EDS 성분분석을 통해 조성비율이 Gd, Ba 원소에 비해 Cu 량이 상당히 과량인 것으로 확인되었고, mapping 분석 결과에서도 표면에 CuO_x 상이 대부분인 것으로 확인되었으며 결정립 사이에 이차상은 211상인 것으로 확인되었다.

3.3 Effect of oxygen partial pressure – Cu rich

Fig. 4는 화학양론비가 Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 4 로 Cu 량만 과량으로 첨가하여 초기원료로 사용하였다. 증착조건은 앞전과 동일하게 증

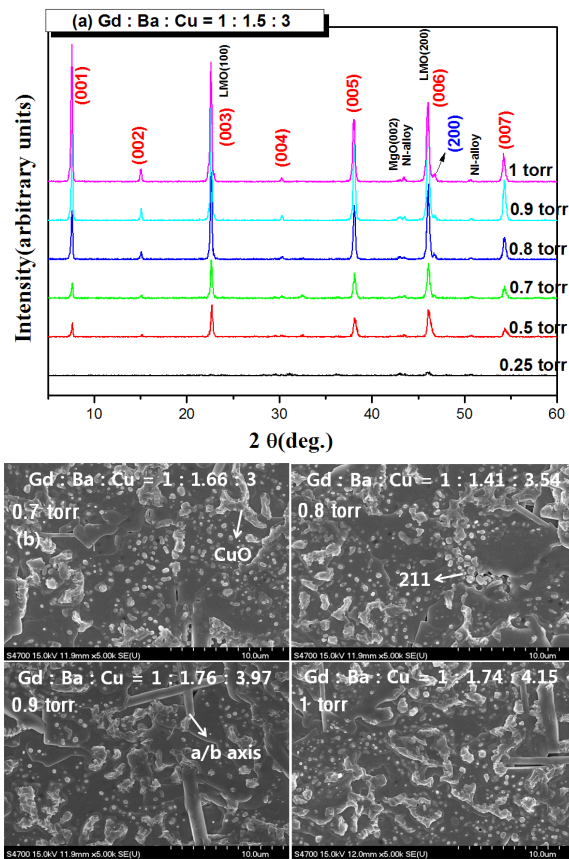


Fig. 3. (a) XRD patterns; (b) SEM image of GdBaCO films converted at 870 °C with oxygen partial pressure 0.25 ~ 1 torr as starting solution with Gd : Ba : Cu ratio being 1 : 1.5 : 3 on IBA substrate.

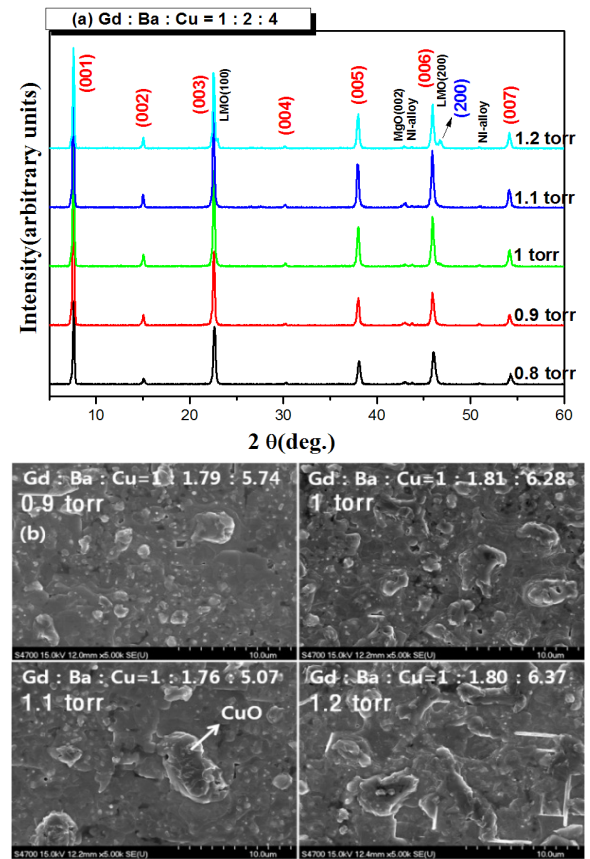


Fig. 4. (a) XRD patterns; (b) SEM image of GdBaCO films converted at 870 °C with oxygen partial pressure 0.8 ~ 1.2 torr as starting solution with Gd : Ba : Cu ratio being 1 : 2 : 4 on IBA substrate.

착 후 변환 열처리 온도 870 °C 일 때 산소분압이 0.8 ~ 1.2 torr에서 제조된 GdBCO 박막의 X선 회절 곡선(a)와 표면 미세조직 사진(b)이다. X선 회절 결과에선 산소분압이 0.8 ~ 1.2 torr까지 변화시켜도 모든 조건에서 GdBCO 초전도의 회절선이 높게 관찰되었다. 산소분압이 1.2 torr에서는 a/b 축상인 GdBCO (200) 회절선이 관찰되었다. 미세조직 사진에서도 박막의 결정성이 향상되어 치밀한 표면과 결정립 사이의 연결성도 우수한 것으로 확인되었지만 산소 분압이 1.2 torr에선 a/b 축상이 관찰되었다. 표면 곳곳에서 1 μm 이상의 입자가 박막 전체에 분포하는 것으로 관찰되었고, SEM-EDS 분석 결과 이러한 입자들은 Cu가 많은 지역으로 나타났고, 특히 CuO_x 량이 밀집된 곳으로 확인되었지만 X선 회절 분석에서는 CuO 상뿐만 아니라 다른 이차상은 관찰되지 않았다.

Fig. 5는 화학양론비가 Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 4 조성으로 증착 후 변환 열처리 통해 제조된 GdBCO 박막의 임계온도와 임계전류 측정 결과이다. 임계전이온도(T_{c0})는 76.6 K으로 다소 낮게 측정되었고, ΔT 는 ~5 K으로 확인되었다. IBAD 금속 기판 위에서 GdBCO 박막의 임계전류는 1.2 A로 측정되었다. 이런 실험 결과는 질산염 전구체를 사용하는 분무 열분해 공정은 또 다른 가능성을 보여주는 실험 결과이다. 질산염 전구체를 사용한 선행연구 중에서 단

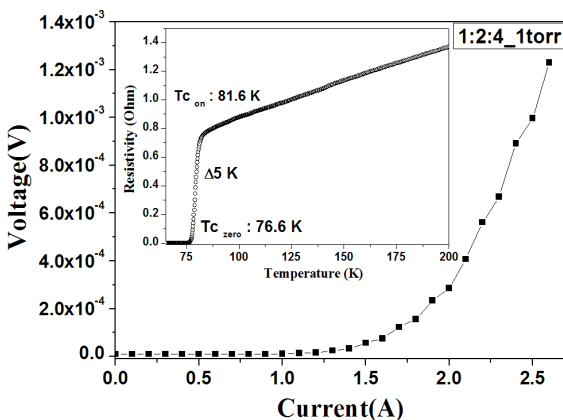


Fig. 5. Critical temperature and current of GdBCO film converted at 870 °C with oxygen partial pressure 1torr as starting solution with Gd : Ba : Cu ratio being 1 : 2 : 4 on IBAD substrate.

결정에선 임계전류 측정된 값이 보고 된 적은 있었으나 금속기판 위에서 REBCO 초전도 박막을 형성 시킨 연구결과는 보고 된 바 없다. 앞으로 이를 개선하기 위해서는 공정 변수의 조절 중 원료조성, 산소분압, 기판온도에 따른 추가적인 실험이 필요한 것으로 사료된다.

IV. 결론

IBAD 금속 기판 위에 질산염 전구체 원료로 초음파 분무시스템을 이용하여 저온에서 증착 한 후 고온에서 변환열처리를 통해 GdBCO 초전도 박막을 제조하였다.

1. IBAD 기판 위에 질산염 전구체 원료를 사용하여 ex-situ 공정으로 c-축 배향성을 가지는 GdBCO 박막 제조에 성공하였다.
2. 질산염 전구체 원료의 조성을 조절하여 결정립의 연결성이 좋은 치밀한 박막을 제조하였다. 박막내 조성이 Cu량 과량일 때 조밀도가 높은 박막을 제조 할 수 있었다.
3. 화학양론비가 Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 4로 초기 원료를 사용했을 때 금속 기판에서 임계전류를 얻을 수 있었다.

Acknowledgement

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

References

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] Y. Xie, D. Hazelton, J. Llambes, Y. Chen, X. Xiong, A. Rar, K. Lenseth, 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] J. MacManus-Driscoll, 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.
- [7] A. Ferreri, A. Berenov, Y. Bugoslavsky, G. Persins and J. MacManus-Driscoll, "Deposition of high Jc $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by ultrasonic spray pyrolysis", *Physica C*, vol. 372-376, pp. 873-875, 2002.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] A. C. Gallardo, C. Falcony, M. Jergel, S. Chromik, J. G. Cabaiias Moreno, "Effect of various annealing treatments on superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited from aerosol", *Materials Chemistry and Physics* vol. 43, pp. 70-75, 1995.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] B.J. Kim, S. K. Hong, J. G. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, L. Dunlop, A. Kursumovic, J. L. MacManus-Driscoll, H. G. Lee, G. W. Hong, "Deposition of YBCO Thin Film by Aerosol Assisted Spray Pyrolysis Using Nitrates", *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, Vol. 21(3), pp. 2937-2940, 2011.
- [17] 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.
- [18] J. A. Smith, M. J. Cima, N. Sonnenberg, "High Critical Current Density Thick MOD-Derived YBCO Films", *IEEE Trans. on Appl. Supercond.*, Vol. 9(2), pp. 1531-1534, 1999.