



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

Ultrasonic spray pyrolysis 법에 의한 Ti-1223 고온 초전도 film의 제조



2007년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

재 료 공 학 과

현 상 철

Thesis for the Degree of Master of Engineering

Preparation of Tl-1223 film with Ultrasonic spray pyrolysis method



by

Sang cheol Hyeon

The major of materials science and engineering

The Graduate School

Pukyong National University

February 2007

공 학 석 사 학 위 논 문

Ultrasonic spray pyrolysis 법에 의한
TI-1223 고온 초전도 film의 제조

지도교수 배 차 헌

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.



2007년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

재 료 공 학 과

현 상 철

Preparation of Tl-1223 film with Ultrasonic spray pyrolysis method

Advisor : Prof. Cha Hun Bae

by
Sang Cheol Hyeon



A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements
for the degree of

Master of Engineering

The major of materials science and engineering, The Graduate
School, Pukyong National University

February 2007

현상철의 공학석사 학위논문을 인준함.

2007년 2월 23일



주	심	공학박사	최 희 락	인
부	원	공학박사	안 용 식	인
위	원	공학박사	배 차 현	인

Ultrasonic spray pyrolysis 법에 의한 TI-1223 고온 초전도 film의 제조

현 상 철

부경대학교 대학원 재료공학과

요 약

본 연구에서는 값싼 화학용액증착법 중의 하나인 ultrasonic spray pyrolysis 증착법을 사용함으로써 매우 값싼 TI-1223 고온초전도 film을 제조하고자 하였다. 균일하면서 표면 거칠기가 낮은, 동종의 precursor film 증착을 위하여 분무 패턴과 기판과 노즐 사이의 전송관 유무, 전송관의 길이, 용액분무속도, carrier 가스 유입속도, 기판온도에 따른 증착 film의 화학조성비와 균일성, 존재 상, 표면 거칠기 변화 연구를 수행하여, 최종적으로 다음과 같은 공정을 사용하여 양질의 $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ precursor film을 증착할 수 있었다: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 를 1:1.0486:0.2870 의 비로 물에 녹인 후, 이 용액 방울들을 초음파 분무기와 산소 carrier gas의 도움으로 800°C 로 가열되어 있는 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 크기의 LaAlO_3 기판을 향하여 위쪽방향으로 분무하였다. 이 분무 증착은 길이 8cm의 유도관을 사용하여 60ml/hr의 용액분무속도와 1L/min의 산소 carrier gas 유입속도에서 행하여졌다. 이후 이 precursor film은 각기 다른 TI 증기압 하의 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 10분~10시간 동안 열처리하여, 열처리 조건에 따른 존재상 변화를 연구 하였다. 이때 TI 증기압은 TI-1223 pellet의 양을 조절함으로써 조절하였다.

Preparation of Tl-1223 film with Ultrasonic spray pyrolysis method

Sang Cheol Hyeon

The major of materials science and engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, it was attempted to make very cheap Tl-1223 high temperature superconducting film by using an ultrasonic spray pyrolysis deposition method, which is one of cheap chemical solution-based deposition methods. After studying the change in chemical composition, homogeneity, surface roughness and phases with processing parameters such as spray pattern, length of spray guide quartz tube, solution feeding speed, O₂ carrier gas flow rate and substrate temperature for the deposition uniform and homogeneous film with a desired chemical composition and a low surface roughness, a Ba₂Ca₂Cu₃O_x precursor film could be deposited by using the following condition: Ba(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ and Cu(NO₃)₂ in a ratio of 1:1.0486:0.2870 were dissolved in water. Then the solution droplets were sprayed upward to LaAlO₃ substrate 1*1 cm² in size at 800°C with aid of ultrasonic nebulizer and O₂ carrier gas. The deposition was conducted for 15 min using a solution feeding speed of 60cc/hr and a O₂ flow rate of 1l/min. Then the precursor films were heat-treated at 800~900°C for 10 min ~ 10 hr. in a Tl vapor atmosphere.

목 차

제 1 장 서론	1
제 1절 서론	1
제 2절 이론적배경	8
제 2 장 실험	21
제 1절 spray pyrolysis 방법을 이용한 precursor film	22
1) 노즐형태에 따른 변화	28
2) 전송관의 유무와 노즐과 히터간 거리	29
3) carrier gas의 주입 속도 조절	29
4) 용액의 주입속도	29
5) 히터의 온도에 따라 증착되는 양의 변화를 실험	30
6) 용액의 농도에 따른 변화	30
7) 용액의 조성에 따른 변화	30
제 2절 Au gasket packing을 이용한 Thallination	31
제 3 장 실험결과	33
제 1절 spray pyrolysis 방법을 이용한 precursor film	33
1) 노즐형태에 따른 변화	33
2) 전송관의 유무와 노즐과 히터간 거리	34
3) carrier gas의 주입 속도 조절	34
4) 용액의 주입속도	36
5) 히터의 온도에 따라 증착되는 양의 변화를 실험	36
6) 용액의 농도에 따른 변화	37
7) 용액의 조성에 따른 변화	39
제 2절 Au gasket packing을 이용한 Thallination	41

제 4 장 결론	43
참고문헌	45



제 1 장 서 론

제 1절 서 론

초전도 현상은 어떤 물질이 임계온도에서 전기저항이 0으로 떨어지고 자기장을 가할 경우 그 외부자장을 차단하는 Meissner effect, 직류를 양자간섭 (quantum interference)에 의한 교류로 전환시키거나 그 반대의 현상을 일으키는 Josephson 효과의 세가지 성질을 모두 보여주는 물질을 일컫는다. 이러한 현상은 1908년 네덜란드의 물리학자 K.H. Onnes^[1]에 의해 최초로 발견되었다.

이 후 1957년 Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)에 의한 BCS이론이 발표되었는데, 이것으로부터 Tc는 약 30K를 넘을 수 없을 것으로 예견되었다. 그러나 1986년, Bednorz와 Müller^[2]에 의해 Tc가 30K 이상인 La-Ba-Cu-O 물질이 발견되었고 1987년에는 M.K.Wu^[3]에 의해 YBCO가 발견되었는데, 이것은 Tc가 90K 이며 현재까지 그 연구가 계속되고 있다. 현재까지 알려진 연구에 의하면 1988년2월, Maeda^[4]에 의해 발견된 Tc 105K인 Bi-Sr-Ca-Cu-O와, 1988년 3월 Sheng과 Herman^[5,6]에 의해 발견된 Tc 125K인 Tl-Ba-Ca-Cu-O, 1993년 Schilling 등^[7]에 의해 발견된 Tc 134K인 Hg-Ba-Ca-Cu-O가 대표적인 고온초전도체이다. 한편 최근에는 고압하에서 Tc가 160K의 온도를 갖는 Hg-Ba-Ca-Cu-O의 연구도 이루어지고 있다.

이러한 초전도 도체를 응용한 분야로서는 일반적으로 알려져있는 핵융합 발전, 자기부상열차, 의료용 MRI등 많은 응용이 있지만 전자 소자로서의 응용분야 또한 무궁무진하다.

현재 활발하게 연구 개발되고 있는 초전도 재료의 전자공학적인 응용 분야는 다음의 4가지로 나눌 수 있다.

1. 초전도 양자 간섭장치 (SQUID)

초전도 양자 간섭장치는 SQUID는 인류가 만든 자기 센서 중 감도가 가장 뛰어난 센서이다. 수 펨토 테슬라(10^{-15} T)의 자기 감도를 가지고 있어 지구 자기장(약 50 마이크로 테슬라)의 100억 분의 1 정도로 작은 자기 신호까지 검출할 수 있다. SQUID의 주요 응용분야로는 뇌에서 발생하는 극미세한 자기 신호를 측정함으로써 뇌의 기능을 이해하고 뇌 질환을 진단할 수 있게 하

는 장치인 뇌자도(腦磁圖, MEG) 측정장치, 뇌에 비해 100 배정도의 큰 생체 자기 신호가 발생하는 심장의 자기 신호를 측정함으로써 부정맥에 의한 돌연사 조기 진단이나 태아 심장 기능의 이상 유무를 기존의 심전도보다 정밀하게 측정할 수 있는 진단장치인 심자도(心磁圖, MCG) 측정장치, 항공기나 대형 구조물 등의 결함 탐지나 제조업, 재료 공정 산업 및 반도체 생산라인 등의 품질관리에 사용될 비파괴 평가장치 등이 있다.

2. 무선 통신 및 마이크로파 소자

고온초전도 재료는 표면저항이 대단히 낮아 고온초전도 박막을 이용해 마이크로파 소자를 제작하게 되면 기존의 금속이나 반도체 혹은 유전체로 제작된 소자에 비해 크기 및 성능 면에서 월등히 우수하다. 무선 통신에 있어 기지국에 고온초전도 소자를 사용하게 되면 한 기지국의 서비스 면적이 넓어지고, 간섭이 줄어들게 되어 통화 품질을 향상시키며 송신기의 출력을 낮출 수 있어 고온초전도 필터는 고온초전도 전자소자 분야에 있어 첫 번째 대규모 실용기술이 될 전망이다.

미국의 STI, Conductus, Illinois Superconductor 등이 앞서 있으며, 스웨덴의 Erickson, 일본의 NEC나 한국의 LG 등과 같은 대기업들과 벤처기업들의 적극적인 참여가 시도되고 있다. 만일 IMT-2000이 2002년도에 본격적으로 시작된다면 2002년에는 기지국용 필터의 전세계 시장규모는 7억 8천만불 정도로 예측되며, 앞으로 이 중 5억 5천만불 정도가 고온초전도필터에 의해 점유될 것으로 전망하는 기업도 있다.

이 밖에도 초고속 데이터 통신을 위한 고온초전도 필터, 저 잡음 발진기 및 신호처리 장치 등이 군사용 레이더, 위성통신 등에 사용되기 위해 개발되고 있다.

3. 초고속 단자속 양자 논리소자(RSFQL)

IT 산업 발달의 가속화로 수십 GHz이상의 초고속 전자소자가 요구되게 되었다. 이에 따라 초고속 반도체 소자 개발이 진행되고 있으나 현재까지 개발된 0.18 μm 선폭을 사용할 경우 약 2 GHz 정도의 속도를 얻을 수 있을 것으로 보고 있으며, 0.1 μm 이하의 선폭을 갖는 칩이 개발될 경우에도 칩의 속도는 4 GHz의 속도에 다다른 후 그 이상의 속도를 얻기는 쉽지 않을 것으로 예측된다. 그러나 0.1 μm 이하의 선폭을 갖는 나노 구조의 공정이 용이하지 않을 뿐만 아니라 반도체 초고집적 회로에서의 과도한 전력 소모도 해결해야 할 큰 과제 중 하나이다.

그러나 초전도 조셉슨 접합을 이용한 초고속 단자속양자(Rapid Single

Flux Quantum; RSFQ)소자는 초전도 상태에서 미세한 전력으로 단자속양자의 상태를 변환시켜 빠른 전환 속도로 작동되기 때문에, 기존의 반도체 소자에 비하여 100배 이상의 작동속도를 가지면서도 소비전력은 1,000분의 1 이하로 작다. 이와 같은 초고속 초전도 디지털 전자소자를 이용하면 앞으로 현재의 슈퍼컴퓨터 수준의 성능을 가지는 탁상용 컴퓨터가 출현할 것으로 예상하고 있으며 미국에서는 2010년까지 초당 1015 부동소수점을 처리할 수 있는 페타플롭스(petaFLOPS) 컴퓨터개발을 목표로 저온초전도 소자를 기반으로한 초기 연구가 진행중이다. (참고로 페타플롭스 컴퓨터는 3차원 그래픽 연산에서 32 ~ 36 MFLOPS의 성능을 나타내는 펜티엄 133 MHz 프로세서에 비해 1억배의 속도이며, 미국 정부에서 핵실험 시뮬레이션 등을 위해 수행하는 ASCI 프로젝트의 일환으로 설치한 세계 최고속 컴퓨터인 Intel사의 ASCI Red(9,472개의 프로세서, 2.1 TFLOPS)보다도 1,000배가 빠르다.)

이러한 소자를 개발하기 위해서는 칩당 10만 내지 100만 개의 초전도 소자를 집적할 수 있어야 하는데 현재 개발된 저온초전도 접합제작 기술을 사용할 경우 1만 내지 10만 개의 접합을 집적할 수 있으며 고온초전도체의 경우 칩 당 100개 미만의 접합 수준에 머물러 있다. 작동속도와 냉각 측면에서는 고온초전도체가 저온초전도체에 비해 유리하나 디바이스 수준의 고온초전도 접합제작이 어려워 현재로서는 응용을 위한 연구에서 저온초전도 접합이 주류를 이루고 있다. 이러한 초전도 소자를 작동시키기 위한 적절한 냉각장치의 개발 또한 초전도 디지털 소자의 실용화를 위해서는 해결되어야 할 중요한 연구과제이다.

4. 고효율 검출기

현재 전압표준은 초전도 조셉슨 접합을 이용한 전압표준기에 의해 유지되고 있는데, 저온초전도 접합을 이용한 전압표준기의 경우 이미 미국의 HYPRES나 독일의 PREMA 등에 의해 상용장치가 제작되고 있다. 프로그램이 가능한 저온초전도 전압표준기의 경우 앞으로 3내지 5년 사이에 상용화가 가능할 것으로 보이며 고온초전도 접합을 이용한 간이형 전압표준기도 5년 내지 10년 사이에 개발될 것으로 보인다.

저온초전도체를 사용하는 믹서와 검출기는 이미 전파 천문 분야에서는 사용되고 있다. 적외선 검출을 위한 저온초전도 및 고온초전도 볼로미터, 입자 검출기 및 단일 광자 검출기 등이 개발되고 있다. 고 분해능의 X-선 형광분석기와 질량분석기가 이미 개발되어 앞으로 3년 이내에 상업화가 이루어질 것으로 보인다. 특히 미국의 NIST에서는 기존의 Si(Li) 검출기의 에너지 분해능보다 10배가 우수한 저온초전도체를 이용한 X-선 형광 분석기를 개발하여

기존의 주사전자현미경(SEM)에 장착되는 단계에 와 있어 가시적인 시장을 형성하기 시작하고 있다.

세계 초전도 산업 정상들의 모임(ISIS)에서 추정한 2010년도의 초전도 세계 시장은 370억 달러이며 이 중 초전도 전자소자는 반 정도를 차지하고 있다. 이에 반해 2001년 12월에 발표된 유럽의 초전도 산업 컨소시엄인 Conectus에서는 실용화 기술 개발과 시장진입의 지연에 따라 보다 낮은 46억 달러 정도의 새로운 추정치를 제시하고 있다. 고온초전도체가 발견되어 폭발적으로 시작된 연구개발 초기의 예상보다는 초전도 재료의 실용화 시기가 늦어지고 있는데 이는 고온초전도체의 복잡하고 다루기 까다로운 재료적인 특성을 감안하지 못한 초기의 너무 낙관적인 예상 때문이다. 최근 초전도 전자소자분야에서는 고온초전도체를 이용한 응용기술 개발뿐만 아니라 냉각기술의 발달에 따라 다시 저온초전도체를 활용하는 실용화 기술개발도 활기를 띠고 있으며, 제작의 용이성, 성능 및 냉각이 함께 고려되는 최적시스템이 실용화 될 것이다.^[8]

이런 다양한 응용분야를 가지는 고온초전도 film의 핵심 개념은 고온초전도 입자를 두 개의 결정학적인 방향으로 정렬시킴으로써 77 K 에서 1 MA/cm^2 이상의 통전능력을 얻는것인데, 고온초전도 입자를 두 개의 결정학적인 방향으로 정렬시키는 원리는 증착되는 물질의 성장이 그 물질이 증착되는 기판 물질의 결정구조와 상관관계를 가지는 pattern으로 일어나는 epitaxial growth 이다. 그런데 고온초전도 물질은 Ag를 제외한 모든 금속과 화학반응을 하여 그 초전도성이 저하되므로, 고온초전도 film은 금속기판 위에 그 구성입자가 두 개의 결정학적인 방향으로 정렬된 (이축-정렬된) 고온초전도체와 격자일치를 이룰 수 있는 완충층을 epitaxial growth를 통하여 여러 층 증착한 후 그 위에 다시 epitaxial growth의 원리를 이용하여 고온초전도 입자가 이축-정렬된 고온초전도층을 증착함으로써 제조함으로써 그림 1.에서 보여주는 전형적인 구조를 갖는데, 그 제조 원리와 방법에 따라 여러 가지 증착기술이 사용되어 왔다.

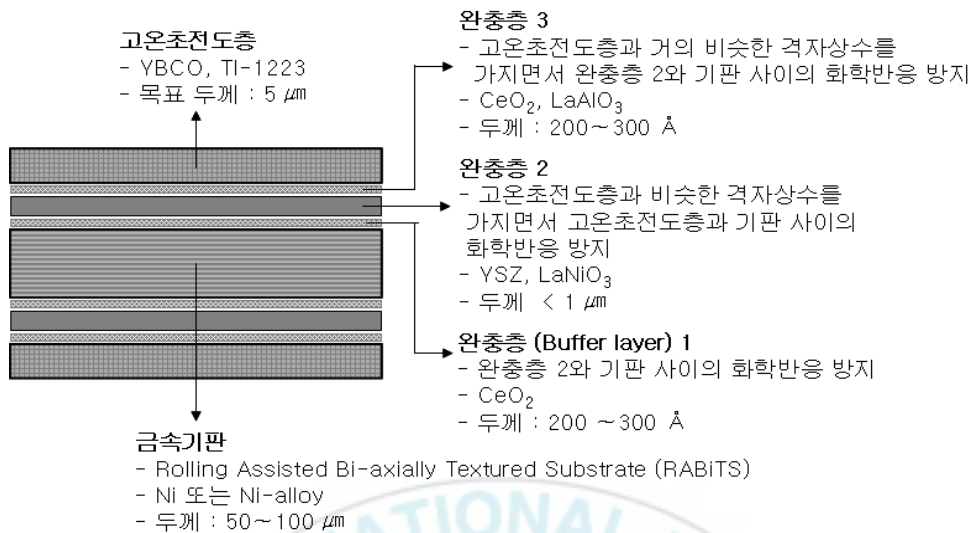


그림 1. 고온초전도 coated conductors (코팅도체)의 전형적인 구조.

대표적인 방법이 IBAD (Ion beam-assisted deposition) 방법과 RABiTS (Rolling -assisted bi-axially textured substrate) 공정이다. IBAD법은 입자의 방향적 배열성이 전혀 없는 hastalloy와 같은 금속기판 위에 이축-정렬된 완충층을 강제적으로 증착한 후 그 위에 epitaxial growth의 원리를 적용하여 YBCO 고온초전도층을 증착하는 방법이고, RABiTS 공정은 Ni(-합금)을 열기계적 가공공정을 통하여 그 입자가 cube-texture 된 이축-정렬 기판을 제조한 후 그 위에 epitaxial growth의 원리로 이축-정렬된 완충층과 YBCO 고온초전도층을 차례로 증착하는 공정이다.

하지만 물리적 증착법의 경우 그 성능은 매우 우수하지만 그 증착속도가 매우 느리고 yield도 매우 낮고 장치도 복잡하고 원료의 가격도 비싸 제조비용이 매우 비싼 치명적인 단점이 있다. 그러므로 세계적인 유수 연구기관들은 보다 yield도 높고 증착속도도 빠른 sputtering법이나 e-beam co-evaporation, MOCVD (Metallo-Organic chemical vapor deposition) 방법을 사용하여 고온초전도 film을 개발하고자 하는 연구를 수행하고 있다. 그러나 이러한 방법들 역시 기본적으로 값비싼 진공기술을 부가적으로 필요로 하므로 그 yield도 낮고 장치도 비싸, 산업체에서 요구하는 저렴한 고온초전도 film을 제조할 수 없다.

그러므로 저렴한 고온 초전도 film을 개발하기 위하여 아주 값싼 제조 방식인 용액을 바탕으로 하는 제조 방법을 개발해야 하는 문제에 직면하게 된다.

현재 세계적인 유수 연구기관에서는 고온초전도 film을 값싸게 제조할 수

있는 값싼 화학적 제조방법의 개발하기 위하여 많은 연구노력을 견주하고 있는데, 이 방법은 고온초전도체의 구성원소가 용존해 있는 화학용액을 제조한 후 이를 sol이나 gel 상태 혹은 원자상태로, Ag와 같이 고온초전도체와 반응하지 않는 금속기판이나 Ni(-합금)과 같은 금속기판 위에 증착된 완충층 위에 도포 또는 증착한 후 이를 열처리하여 고온초전도층을 제조하는 넓은 의미의 화학용액증착(chemical solution deposition)법이다.

고성능의 고온초전도층을 증착할 가능성이 있는 것으로 현재 세계적으로 연구되고 있는 화학용액증착법으로는 첫째, 고온초전도 물질을 구성하는 원소들의 염을 녹인 적정 화학용액을 만든 후 이를 고농도의 precursor gel로 제조하여 이를 금속기판이나 산화물 완충층이 증착된 금속기판 위에 도포한 후 건조하고 열처리하는 방법으로 TFA-MOD를 포함하는 MOD 방법과, 둘째 nano-size의 고온초전도 precursor 분말을 제조하여 이를 유기 binder와 혼합하여 적정 점도의 slurry로 만든 후, 이 slurry를 금속기판이나 산화물 완충층이 증착된 금속기판 위에 도포하여 건조한 후 이를 열처리하는 방법인 nano-기술적 제조방법, 셋째 고온초전도 물질을 구성하는 원소들의 염을 물에 녹인 수용액을 만든 후 이 수용액을 아주 작은 크기의 droplet으로 분무하여 이를 열분해하여 응축시키자마자 이미 가열되어 있는 금속기판이나 template 위에 증착시키는 방법인 spray pyrolysis deposition법, 넷째 고온초전도 물질을 구성하는 원소들의 염을 적정 용매에 녹인 전해질용액을 만든 후, 이 용액 조에 피증착체인 전도성 기판이나 전도성 template를 count 전극과 reference 전극과 함께 담근 후, 각 원소이온의 환원 potential에 해당하는 potential을 가하여 원자나 분자 scale의 precursor 입자를 증착한 후 이를 열처리하는 방법인 전기증착법 등을 생각할 수 있다.

이 화학용액증착법의 대표적인 방법이 MOD 방법인데, 이는 YBCO를 구성하는 원소의 metallo-organic compound를 섞어 gel로 만들어 Ni(-합금)과 같은 금속기판 위에 증착된 완충층 위에 도포한 후 열분해반응을 통하여 반응 radical을 증발시켜 YBCO 고온초전도 물질만 남게 하는 방법으로, 적절한 화합물을 택함으로써 YBCO상의 성장 시 crack의 생성을 억제함으로써 균일한 물질전달을 성취시켜 고성능의 YBCO 도체를 제조하는 방법이다.

하지만 이 용액을 바탕으로 하는 제조방법은 고온 초전도 입자가 방향적으로 성장하는 경향이 뚜렷한 aspect ratio 가 큰 고온 초전도 물질을 택하여 적용해야 한다.

개발된 고온초전도 coated conductor의 77K에서 사용을 고려할 때, 유력한 후보는 Tl-1223상 물질로 사료된다.

Tl이 극독물이고 Tl-1223상 물질의 비가역자장(77 K, 4 T)은 YBCO(77 K, 6 T)보다 약간 작은 단점이 있지만, Tl-1223상 물질의 T_c 가 YBCO상보다 약 30 K 가량 높고, 그 결정의 aspect ratio가 YBCO의 보다 훨씬 커 입자의 방향적 성장성이 YBCO보다 훨씬 강하여 epitaxial growth의 경향이 YBCO보다 더 크고, 더욱이 mismatch angle이 YBCO의 2° 보다 훨씬 더 큰 8° 여서 약간의 결함에도 J_c 의 저하가 심각하게 일어나지 않고, Tl-1223상 물질의 제조를 위한 열처리시간이 수 시간 정도로 수십 시간의 열처리시간을 요구하는 YBCO보다 훨씬 염가로 제조할 수 있다.

Tl-1223상 고온초전도 coated conductors의 개발을 위하여 연구되고 있는 화학용액증착법 으로는 spray pyrolysis deposition법과 전기증착(electro-deposition)법, screen printing법 등이 있는데, 각 방법은 나름의 장·단점을 가지고 있다. spray pyrolysis deposition법과 전기증착법은 기본적으로 구성원소의 질산염을 사용하기 때문에 원료의 단가가 매우 싼 값싼 제조방법이지만, 매우 다른 각 구성원소의 환원전위 또는 열분해반응 온도 때문에 그 증착조건이 너무 상이하여 막의 화학조성 조절에 어려움이 있다.

본 연구는 매우 값싼 화학용액증착법의 하나인 spray pyrolysis법에 관한 것으로, Tl-1223상의 구성원소들에서 Tl을 제외한 Ba와 Ca, Cu의 질산염을 H_2O 에 녹인 혼합 수용액을 초음파로 수 μm 크기의 droplet으로 분무한 후 이 droplet이 산화물이나 금속기판 또는 template 위에 도달하자마자 응축되면서 반응하여 매우 균질한 Ba-Ca-Cu-O 산화물 precursor film을 형성한 다음, 탈륨증기 분위기에서 열처리함으로써 Tl-1223상 입자가 이축-정렬된 Tl-1223상 film이나 coated conductor를 제조할 목적으로 수행한 연구인데, 본 연구에서는 일차적으로 이 초음파 spray pyrolysis 증착장치를 설계, 제작한 후 재현성 있는 막을 제조할 수 있는 장치로 수정한 후 용액 조성과 증착조건에 따른 증착 막의 화학양론비에 국한되었다.

분무 열분해법은 분자 레벨에서 충분히 혼합되는 원료 용액을 분무하여 얻어지는 미소액적의 열분해에 의해, 화학양론적으로 제어되는 조성을 가진 나노 입자를 제조할 수 있는 이점을 가지고 있다. 또한 $\sim 0.5 \mu m/min$ 의 빠른 증착속도와 단순하고 장치화가 비교적 쉬우며, 완충층 없이 film을 제조할 수 있어 가격을 낮추는 이점과 함께 제조가 쉬운 이점을 가지고 있어, spray pyrolysis법을 이용하여 Tl-1223 film을 제조하였다.

제 2절 이론적 배경

1) 저온 초전도체와 고온 초전도체

초전도체는 아래의 그림 2.처럼 크게 두가지로 나눌수 있다. (Type 1)은 Onnes가 처음 발견한 초전도물질들이다. 순수한 금속물질로 대표적인 금속은 수은(Hg)이 있다. (Type 1) 물질들은 상당히 낮은 임계값 때문에 응용하기에는 많은 어려움이 따르게 된다.

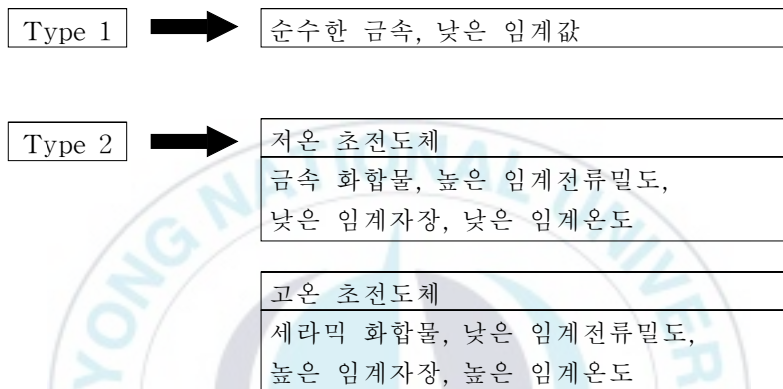


그림 2. Low-Tc superconductor & High-Tc superconductor

그림의 초전도체의 종류(Type 2)는 또다시 저온초전도체와 고온초전도체로 나눌수있다. (Type 2)물질은 (Type 1)보다 비교적 높은 임계값을 갖기때문에 (Type 2) 초전도물질의 발견으로 비로소 초전도체의 응용에 길이 열리게 된다. (Type 1) 과 (Type 2)를 구분짓는 가장 큰 점은 초전도상태에서 상전도상태로 상전이할때 그 중간단계의 차이점에 있다. (Type 1) 초전도체는 중간상태(intermediate state)라는 것이 존재한다. 이는 순간적으로 존재하는 상태로 초전도체의 일부분이라도 상전이하게 되면 곧바로 전체가 상전도상태로 된다. 그에 비해 (Type 2) 초전도체는 혼합상태(mixed state)가 존재하는데 이는 초전도체와 상전도체가 공존하는 상태이다. 혼합상태는 물리적으로 안정하여 임계값을 넘지 않는 범위에서 계속적으로 존재가 가능하다. 저온초전도체는 임계온도가 낮아 붙여진 이름으로 (Type 1)과 마찬가지로 액화헬륨(LHe)에서 초전도체가 된다. 저온초전도체는 임계전류밀도는 높지만, 임

계자기장이나 임계온도는 상당히 낮은 편이다. 고온초전도체는 액화질소(LN₂)를 냉매로 이용한다. 따라서, 저온초전도체에 비해 상당히 경제적으로 유리한 입장이다. 하지만, 세라믹 계열이므로 연성 등이 부족하여 쉽게 깨지는 단점이 있다. 이러한 특성을 가진 초전도 물질은 금속, 유기물질, 세라믹 등에서 1천종 이상 발견되었으나 나이오비움-티타늄 합금과 나이오비움-주석 합금 등 5-6종만이 실용화되어 있다. 이러한 이유는 초전도 현상이 매우 낮은 온도에서만 일어나므로 값비싼 액체헬륨을 써서 냉각시켜야하기 때문이며, 따라서 그 냉각비용이 엄청나서 고도의 정밀기계 이외에는 이용되지 못하고 있다. 또한 액체헬륨 제조시 필요한 기체헬륨은 가벼워서 대기중에는 별로 남아 있지 않고 그나마 오클라호마지방 근처의 유전에만 존재하고 있다. 따라서 초전도를 이용한 새로운 기술의 실용화는 액체헬륨온도인 4K보다 훨씬 높은 온도에서만 가능하다.

2) 제 2종초전도체의 자기적 성질

제2종 초전도체의 가장 큰 특징은 1957년 Abrikosov에 의해 처음으로 발표된 와류(vortex) 상태이다. 제1종 초전도체인 경우는 외부자기장을 가하면 시료 내부의 자기장 B가 완전히 상쇄되는 Meissner 상태만 존재하며, 임계 자기장 H_c 이상의 자기장을 가하게 되면 정상상태로 전이하게 된다. 그러나 제2종에서는 하부임계자기장 H_{c1}을 넘어서면 와류 상태가 되는데 이것은 정상영역과 초전도 영역사이의 표면에너지가 음이기 때문에 나타나는 현상이다. 이러한 제 2종 초전도체의 외부자기장에 의한 특징을 살펴보자.

1. 외부자기장에 의한 특징

1) $H < H_{c1}$ 인 경우

자기장 H에 놓여 있는 시료는 $H < H_{c1}$ 의 약한 자기장에서는 시료내로 침투하려는 모든 자속을 밀어낸다.(Meissner 효과). 자기장을 가하지 않은 상태에서 초

전도상태와 정상상태사이의 자유 에너지의 차이에 의해서 정의된 열역학적 임계 자기장 H_c 는 다음과 같다.

$$F_n - F_s = \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (1)$$

이 식에서 H_{c1} 이 H_c 보다 작다는 것을 알 수 있다.

2) $H_{c1} < H < H_p$ 인 경우

자기장이 시료내부로 침투한다. 침투하는 자기장은 vortex line 형태로 시료에 침투를 하게 된다. 이때 와류들은 표면 근처의 장벽에너지(barrier energy) 때문에 시료의 내부로는 침투할 수 없으며, 표면 근처에 존재하게 된다. 실제 실험에서 H_p 는 M-H곡선의 peak에 해당하는 자기장의 크기이다.

3) $H_p < H < H_{c2}$ 인 경우

외부자기장이 H_p 를 넘어서게 되면 장벽에너지가 사라지고 와류들의 침투가 시료의 내부에까지 가능하게 된다.

4) $H_{c2} < H < H_{c3}$ 인 경우

시료가 자기장을 차폐하지 못하고 시료내의 자기장은 외부자기장과 같은 $B=H$ 가 된다. 그러나 초전도성이 완전히 사라지는 것은 아니고 시료의 표면에는 초전도 막이 유지된다. (보통의 두께 : $10^3 \text{ \AA}$) 이것을 표면 초전도성이라 부르며 이것의 크기는 표면이 자기장과 이루는 각에 의존한다.

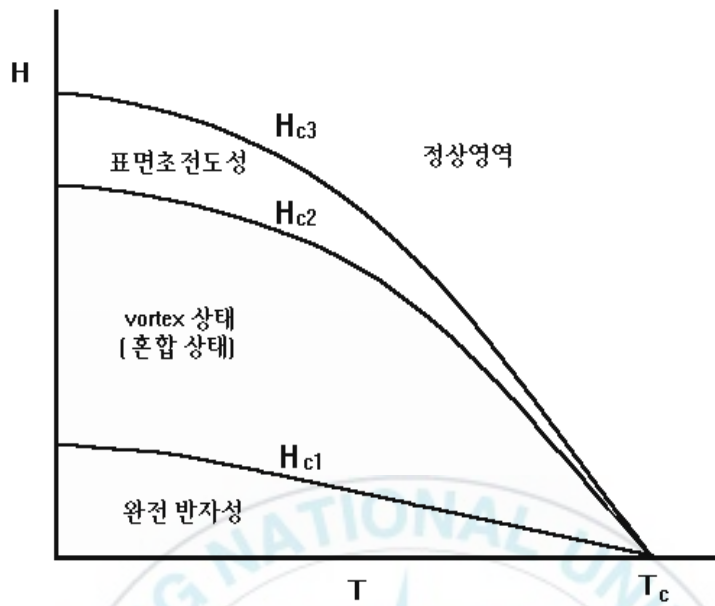


그림 3. Magnetic phase diagram of type II superconductors

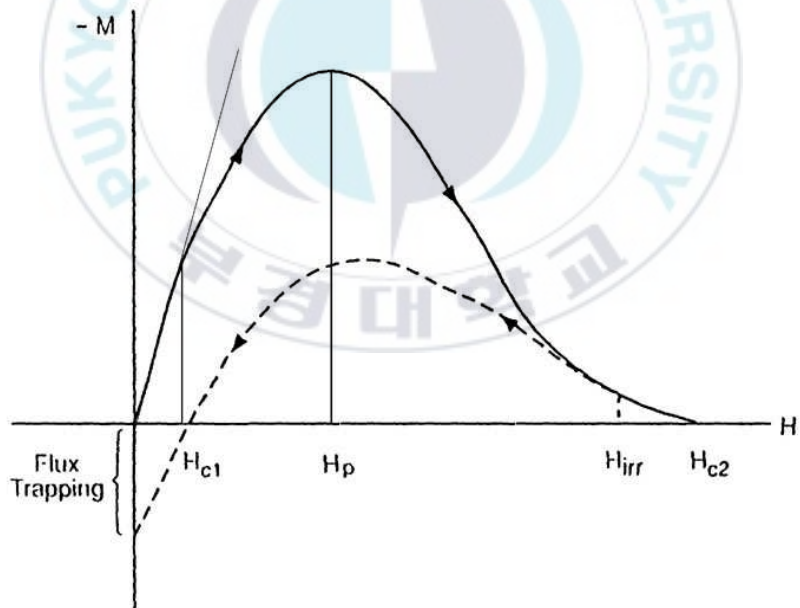


그림 4. Irreversible magnetic phase curve of type II

그림 3.는 앞에서 논의한 임계자기장 H_{c1}, H_{c2}, H_{c3} 의 온도에 따른 자기상도 (magnetic phase diagram)이다. 그림 4.은 외부자기장의 변화에 따른 자화 M 에 대한 그림이다. Peak부분이 H_p 이며 이보다 큰 자기장에서는 자화 M 의 감소가 현저하게 일어난다. 이 그림에서 type I의 경우 임계자기장 값은 H_c 이며 이 값 이하의 면적과 type II에서 M - H 사이의 면적은 같다. H_{c1} 은 반자성의 선형성으로부터 벗어나기 시작하는 곳의 시작이다.

2. 와류(vortex) 상태

Type II에서는 정상상태와 초전도 상태의 경계 영역에서 음의 표면에너지를 가진다. 그림 5.은 type II 초전도체의 하나의 vortex 상태를 나타내는데 Vortex를 반지름이 간섭성 길이 (coherence length) ξ 정도인 filament로 가정하면 각각의 filament는 반지름이 ξ 이고 초전도 전자 밀도 n_s 는 그림 5.에서처럼 감소한다.

침투자기장은 이 core에 제한되는 것이 아니고 거리 λ 로 확대되며 filament의 중심에서 최대가 된다. 전류 j 는 filament를 감싸고 $r \geq \lambda$ 인 영역에서 자기장을 차폐시킨다. $r > \xi$ 인 영역에서는 전류와 자기장은 London 방정식 ($\lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times h) + h = 0$)에 의해 간단히 계산된다. Filament를 통과하는 flux $\Phi = \int h d\sigma$ 이다. 실험과 이론에서 시료전체를 통과하는 자속은 불연속적인 값을 가진다는 것이 확인되었다. 즉

$$\Phi = k\Phi_0 \quad (2)$$

$$(\Phi_0 = \frac{ch}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ Gcm}^2)$$

여기서 $k = 1, 2, 3 \dots$ 이다. 음의 표면에너지 때문에 정상과 초전도의 경계영역을 최대한 많이 가지기 위해서는 경계가 최대한 나누어 져야한다. 따라서 각각의 filament는 하나의 자속양자(quantum flux) Φ_0 를 통과시킨다. 이러한 양자화된 filament의 주위에는 축에 대해 회전하는 전류가 형성되고 이것이 vortex line과 같다. 역사적으로 vortex line은 Onasger과 Feynman에 의해 He문제에서 처

음으로 논의되었으며, Abrikosov에 의해 처음으로 초전도체에 일반화 되었다. 초전도 물질은 유한한 밀도의 이런 line들을 포함하는데 이 상태를 와류상태 또는 혼합 상태(mixed state)라고 한다.

1) 하나의 고립된 vortex line의 자유 에너지 (London model)

이제 $\lambda \gg \xi$ 인 경우에 하나의 vortex line의 구조를 다룰 것이다. 반지름이 ξ 인 hard core는 아주 작고, 이것의 에너지에 대한 기여는 완전히 무시한다. Line의 에너지는 다음의 형태로 주어지는데 F_0 는 고려하지 않는다.

$$F = \int_{r \gg \xi} \frac{1}{8\pi} [\lambda_D^2 |\nabla \times \mathbf{h}|^2 + \hbar^2] dr^3 \quad (3)$$

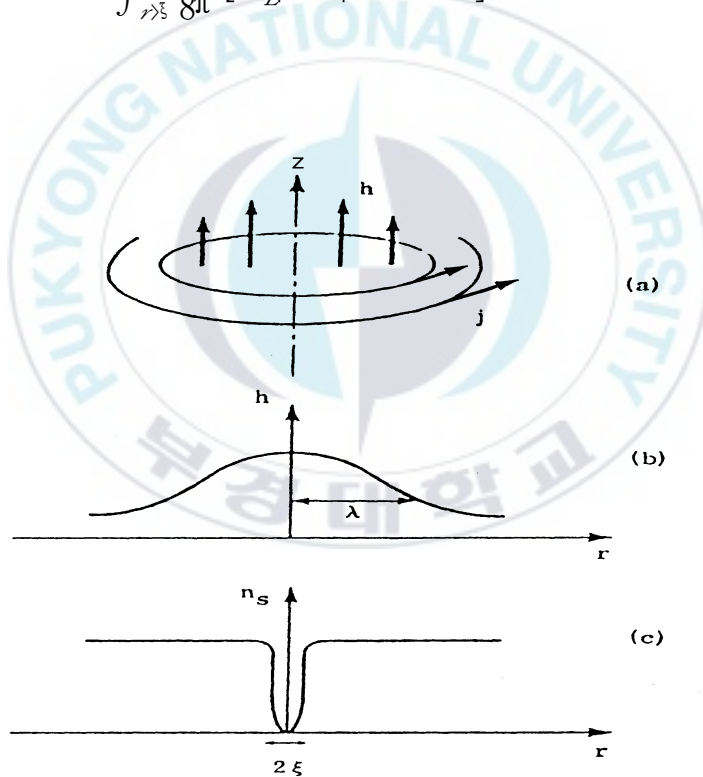


그림 5. Vortex state of type superconductor.

(a) Structure of vortex line. (b) Distribution of magnetic field. (c) Distribution of super electron.

순수한 금속 초전도체에 대해 침투깊이 λ 는 London값을 가진다. 즉 ,

$\lambda_L = \left(\frac{m c^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ 로 주어진다.

식 (3) 은 $r > \xi$ 인 hard core의 외부 모든 영역에 대해서 계산되어야 한다. 여기서는 단위길이당 에너지를 계산한다. $r > \xi$ 인 hard core 내부에서는 위식이 약간 복잡해진다. 그러나 hard core는 매우 작은 반지름을 가지고 있으므로 singularity로 간주할 수 있고, 2차원 delta함수 $\delta_2(r)$ 로 간단히 다룰 수 있다. 즉

$$\lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{h}) + \mathbf{h} = \Phi_0 \delta_2(r) \quad (4)$$

이며 Φ_0 는 line 방향을 따르는 vector이다. 원통축을 감싸는 반지름 r 인 원의 면적에 대해 적분하여 curl 관계식을 이용하면 다음과 같다.

$$\lambda_L^2 \int (\nabla \times \mathbf{h}) \cdot d\mathbf{l} + \int \mathbf{h} \cdot d\mathbf{l} = \Phi_0 \quad (5)$$

만약 $r \gg \lambda$ 라면 전류 $\mathbf{j}(r) = \frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{h}$ 는 작으므로 무시할 수 있다. Filament에 의해 통과되는 총 flux는 Φ_0 이다. 자기장 $\mathbf{h}(r)$ 을 Z 축 방향이라고 하면 current line은 x - y 평면에서 원이다. $\nabla \times \mathbf{h}$ 값, 즉 전류값은 $\xi < r \ll \lambda$ 인 영역에서는 간단히 계산된다. 사실 r 이 이 영역내에 있는 적분경로를 따르면 식 (5)의 $\int \mathbf{h} \cdot d\mathbf{l}$ 은 $\mathbf{h}(r)$ 가 작기 때문에 무시할 수 있다. 따라서

$$\lambda^2 2\pi r \nabla \times \mathbf{h} = \Phi_0$$

$$|\nabla \times \mathbf{h}| = \frac{\Phi_0}{2\pi \lambda^2} \frac{1}{r} \quad (\xi < r \ll \lambda) \quad (6)$$

이 된다. $\mathbf{h}(r)$ 는 축 방향이므로 $\nabla \times \mathbf{h} = -\frac{d\mathbf{h}}{dr}$ 이다.

$$\frac{d\mathbf{h}}{dr} = \frac{\Phi_0}{2\pi \lambda^2} \frac{1}{r} \quad (7)$$

따라서 r 에서 λ 까지 적분하면 $h(r)$ 는

$$h = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \left[\ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) + \text{const.} \right] \quad (\xi < r \ll \lambda) \quad (8)$$

이며, 위 식의 적분상수를 구하기 위해 식 (5)와 식 (8)에서 완전한 해를 구하는 것이 필요하다. 완전해는 다음과 같다.

$$h = \frac{\Phi_0}{(2\pi\lambda^2)} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \quad (9)$$

$r \ll \lambda$ 일 때 위의 해는 식 (8)의 형태가 되며, $r \gg \lambda$ 일때의 해는 다음과 같다.

$$h = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2r}} e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad (10)$$

자기장이 결정되면 에너지 F 를 계산하는 것은 쉽다. $r > \xi$ 의 영역에서 자유에너지 F 는 식 (3)에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} F &= \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_{r>\xi} \nabla \times h^2 dr^3 \\ &= \frac{\lambda^2}{8\pi} \int_{r>\xi} h \times (\nabla \times h) \cdot d\vec{\sigma} \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 적분 $\int d\sigma$ 는 hard core (반지름 ξ)인 cylinder의 근처에서의 값이다. Filament를 따라 단위길이당 F 를 계산한다. $h(r)$ 가 z 방향이므로 위의 값은 식 (6)과 식(8)로부터

$$F = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2 \ln \frac{\lambda}{\xi} \quad (12)$$

의 관계가 성립한다.

2) 와류사이의 상호작용이 있을 때 자유 에너지

Type I의 초전도 상태와 정상상태의 Gibbs 자유 에너지는 다음과 같다.

$$G_s = F_s(B) - \frac{BH}{4\pi} \quad : \text{초전도 상태} \quad (13)$$

$$G_n = F_n(B) + \frac{B^2}{8\pi} - \frac{BH}{4\pi} : \text{정상 상태} \quad (14)$$

Type II의 경우는 와류 상태에서 vortex line들의 상호작용까지 고려해야 한다.
그림 6.은 vortex 사이의 거리가 L인 경우의 여러 vortex상태를 보여준다.

열적 평형상태에서 시료에 존재하는 와류사이의 거리가 L일 때 Gibbs 자유에너지는 다음과 같다.

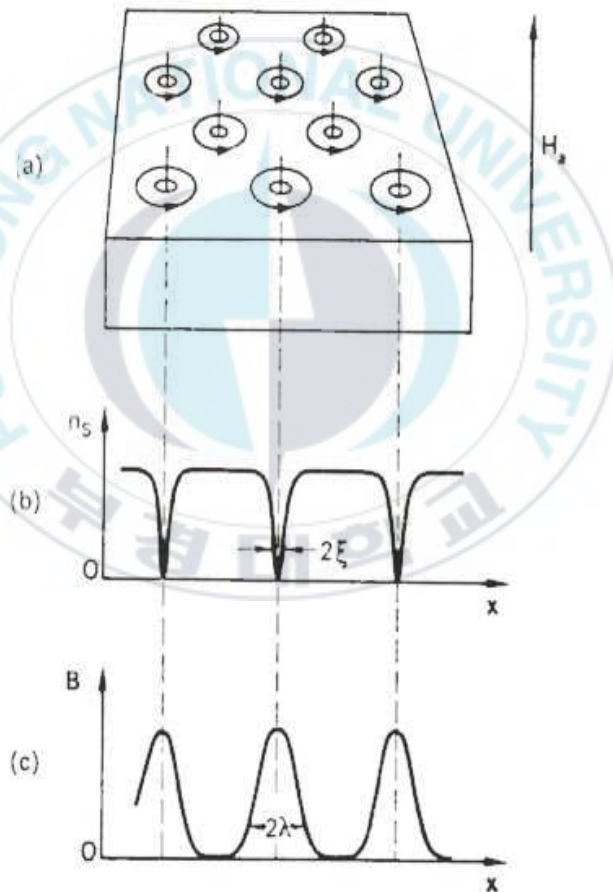


그림 6. Various vortex state of type II superconductors

$$G = n_L F + \sum_{i,j} U_{ij} - \frac{BH}{4\pi} \quad (15)$$

(n_L : 단위 면적당 vortex line의 수)

여기서 첫 번째 항은 단위면적당 vortex line이 갖는 에너지이고 두 번째 항은 와류사이의 반발 에너지이며 다음과 같다.

$$U_{ij} = \frac{\Phi_0}{4\pi} \left(\frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r_i - r_j}{\lambda}\right) \right)$$

그리고 세 번째 항은 외부자기장 H에 의한 에너지이며 H는 와류의 밀도를 증가시키는 역할을 한다. 식 (15)에서 시료내의 자기장 B는 다음과 같다.

$$B = \frac{\Phi_0}{L^2} = n_L \Phi_0 \quad (16)$$

만약 $L \gg \lambda$ 일 경우 시료내의 자기유도 B는 아주 작고 와류간의 상호작용은 무시될 수 있다. 이 조건에서 와류가 최초로 침투하는 자기장(first penetration field) H_{c1} 을 구할 수 있다. 식 (15)는 다음과 같이 주어지며

$$G \approx \frac{B}{\Phi_0} F - \frac{BH}{4\pi} \quad (17)$$

이 식을 B에 대해 미분함으로써 H_{c1} 을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} H_d &= \frac{4\pi}{\Phi_0} F \\ &= \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi} \end{aligned} \quad (18)$$

만약 $\xi \ll L \ll \lambda$ 인 경우에는 시료내의 자기유도 B가 크며, 와류사이의 상호작용도 최근접 vortex뿐만 아니라 멀리 있는 vortex까지도 가능해지며, 와류가 서로 겹쳐진다.

이때의 Gibbs 자유 에너지는 앞의 식 (18)을 이용하면 다음과 같다.

$$F = \frac{B^2}{8\pi} + \frac{B}{4\pi} H_d \frac{\ln \frac{\beta d'}{\xi}}{\ln \frac{\lambda}{\xi}}$$

$$G = F - \frac{BH}{4\pi} \quad (19)$$

여기서 β 는 와류의 구조에 의해서 결정되는 상수이다.(고온초전도체의 vortex lattice는 triangular lattice이며 이 경우 $\beta=0.381$ 이다.)

위의 식 (19)를 B 에 대해서 미분하면 위 조건에 타당한 다음의 자기장을 얻을 수 있다.

$$H = B + H_d \frac{\ln(\beta' \frac{d'}{\xi})}{\ln \frac{\lambda}{\xi}} \quad (\beta' = \beta / e^{-1/2}) \quad (20)$$

외부자기장의 크기가 식(20)가 되면 와류들은 서로 겹쳐지게 되며 상호작용의 범위가 넓어진다.

3. 표면근처에서의 장벽에너지

자기장영역 $H_{c1} < H < H_{c2}$ 에서 type II 초전도체 표면 근처에서 vortex line의 에너지를 생각하자. Vortex line과 자기장의 방향은 표면과 평행하다고 가정한다. 자기장에 따라서 장벽에너지가 표면근처에 존재하여 표면과 수직한 방향으로의 와류운동에 강한 영향을 준다. 따라서 type II 초전도체의 표면에서 와류생성을 의미한다. 앞의 London 모델에서 초전도 시료의 내부에 위치한다고 가정한 vortex line의 에너지를 계산할 수 있다. 만약 vortex line이 시료의 표면 근처에 존재한다면, 와류의 에너지에 대한 추가적인 고려가 필요하다.

식 (4)의 London 방정식에서 delta 함수를 $\delta_2(r-r_0)$ 로 두고 또한 표면에서의 내부자기장은 외부자기장과 같아야 하는 경계조건을 이용하여 자기장 $h(r)$ 를 구할

수 있다. r_0 는 표면에서 vortex line까지의 거리이다.

이렇게 구한 해 $h(r)$ 의 형태는 $h=h_1+h_2$ 이다. 여기서 h_1 은 vortex line이 없을때의 침투 자기장이다. 즉 $h_1=He^{-r/\lambda}$ 이며 H 는 외부자기장이다. h_2 는 r_0 의 위치에 있는 vortex line과 $-r_0$ 의 위치에 있는 image함은 표면에서 0이 되어 경계조건을 만족한다. London 모델의 식 (3)에 의해 Gibbs 자유 에너지를 계산할 수 있으며 시료의 부피와 core 영역, 표면에 대해서 각각 적분을 하면 vortex line의 단위길이당 Gibbs자유 에너지는 다음과 같다.

$$\frac{G}{L} = \frac{\Phi_0}{4\pi} \left[H e^{-\frac{r_0}{\lambda}} - \frac{1}{2} \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{2r_0}{\lambda}\right) - (H-H_d) \right] \quad (21)$$

첫 번째 항은 vortex line과 외부자기장과 상호작용이며 이것은 반발력을 뜻한다. 두 번째항은 vortex line과 그것의 image line사이의 인력적 상호작용을 나타낸다. 세 번째항은 표면에서 멀리 떨어진 초전도체내의 vortex line의 에너지를 나타낸다. 그림 7.은 식(21)의 외부 자기장의 세기에 따른 단위길이당 Gibbs 자유 에너지를 보여준다.

$H \ll H_{c1}$ 인 경우는 초전도체 내에서 flux line이 열적으로 불안정하여 시료 내로 침투할 수 없으며 완전반자성이 나타나는 영역이다.

$H_{c1} < H < H_{cp}$ 영역에서는 장벽에너지가 식 (21)의 첫 번째항(repulsive)과 두 번째항(attractive)의 결합으로 표면근처에서 양으로 나타나게 된다. 즉 외부 자기장이 vortex line을 시료내부로 밀어넣기에는 자기장의 세기가 약하며 장벽이 높다. $H=H_p$ 가 되면 장벽에너지는 사라지게 된다. $H > H_p$ 영역에서는 flux line이 초전도체 시료 내부로 깊이 들어가는데 최소한의 에너지 만으로 가능하다. 이 과정은 쇄도적으로 일어난다. 여기서 자기장 H_0 를 침투 자기장이라고 하며, 다음의 관계식을 만족한다.

$$H_p = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda\xi} \quad (22)$$

H_p 는 식(18)의 H_{c1} 과 비교하면 더 크다는 것을 알 수 있다. 장벽에너지의 결과로 flux침투가 시료내부로 가능하기 위해서는 외부자기장의 세기가 $H = H_p > H_{c1}$ 가 되어야 한다. 또한 장벽에너지는 임계전류의 크기를 증가시키는 역할을 한다.

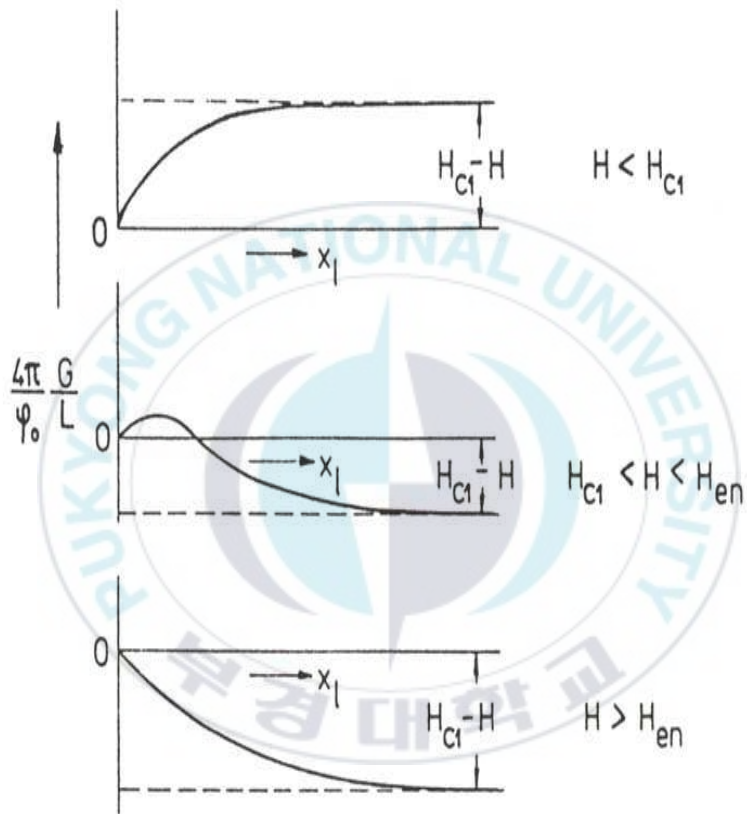


그림 7. Surface barrier energy for external magnetic field

제 2 장 실 험

Tl-1223 film은 two-step의 과정을 거쳐 제조하게 된다. 첫 번째, Tl을 첨가하지 않은 precursor film의 제조단계와 두 번째, Tl을 첨가한 Thallination 단계로 이루어지고 있는데 시편 제조의 간단한 순서도는 그림 8.에 나타내었다.

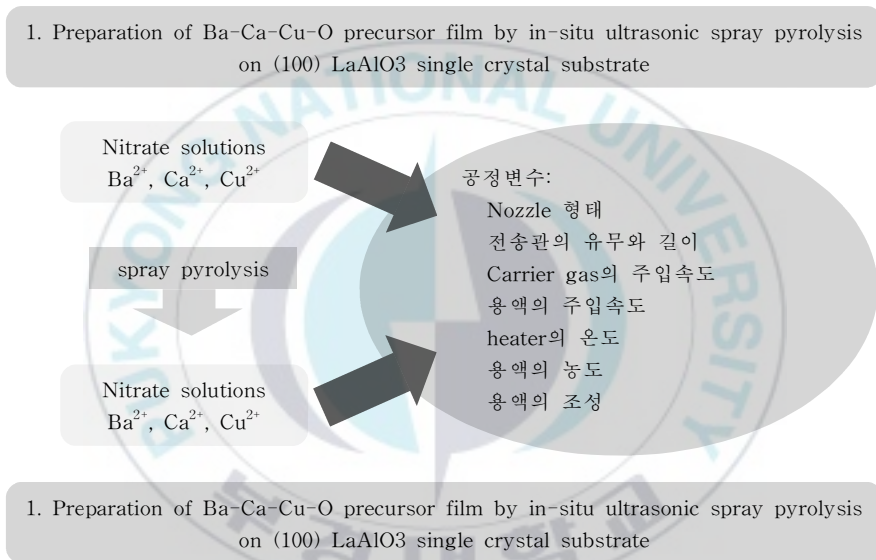


그림 8. Tl-1223 film 제조를 위한 순서도.

precursor film 제작을 위해 solution flow 부터해서 substrate temperature 까지 많은 변수가 작용하게 되고, substrate로는 LAO와 Ag를 사용하였다. Thallination 과정에서는 특수 제작한 Alumina 용기와 gold gasket을 사용하였다.

제 1절 spray pyrolysis 방법을 이용한 precursor film 제조.

spray pyrolysis 법으로 precursor film을 제조하기 위해 그림 9.과 같은 장비를 제작하였다.

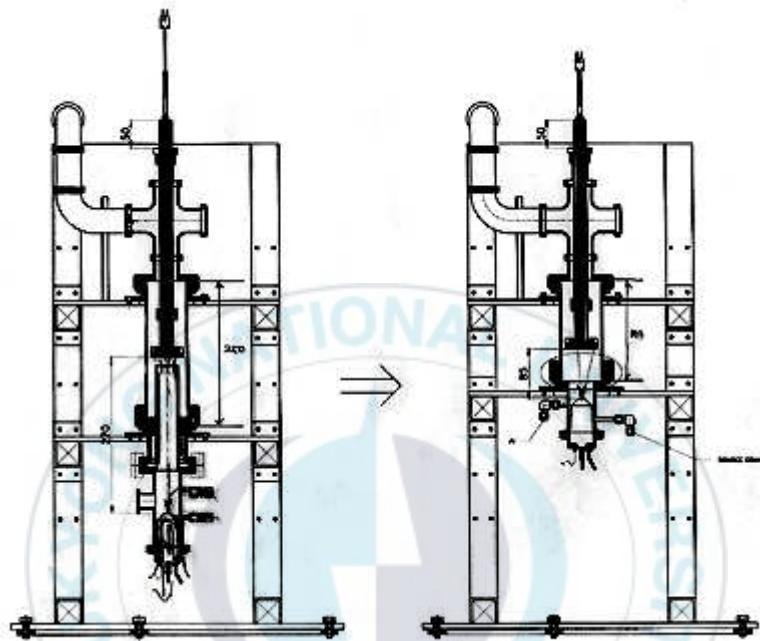


그림 9. ultrasonic pyrolysis 장비의 초기 모습(좌)와 개량된 장비의 모습(우)

하지만 초기에 제작 했던 장비로는 증착이 거의 되지 않았기 때문에 그림9.의 우측과 같이 개량을 하였다.

초기의 장비는 nozzle과 heater간 간격이 길었기 때문에 분무된 용액이 기관까지 도달하기 힘들었다. 그리고 기관에 도달하지 못한 용액은 전송관에 이슬이 맺히듯 맺혀서 흘러내렸으며 그것을 해결하기 위하여 carrier gas량을 늘릴 경우 오히려 이 맺힌 용액이 그저 gas에 밀려서 전송관의 면을 타고 올라가는 형태가 되어 역시 기관에 증착이 될수는 없었다.

따라서 nozzle과 heater와의 거리를 가깝게 하여 그러한 문제점을 해결하고자 하였다.

그림 10. 은 개량된 장비의 개략도이다.

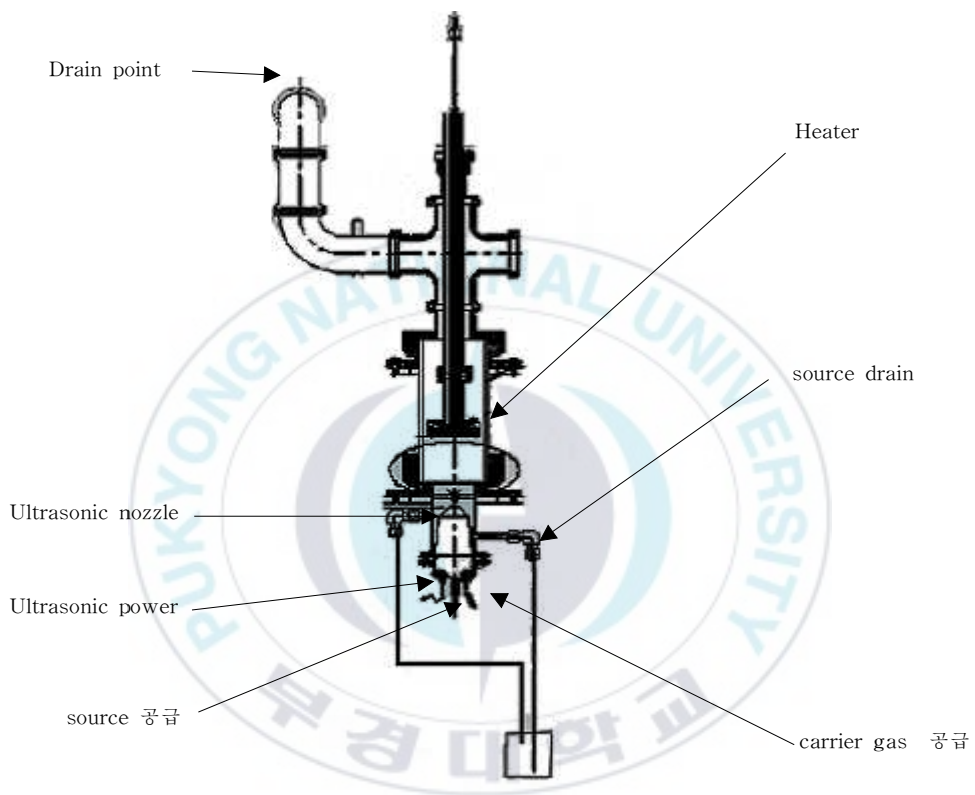


그림 10. spray pyrolysis 장비의 개략도

heater 면에서 nozzle까지의 거리는 85mm 이고, substrate에 증착되지 못한 용액은 drain port를 통해 배기관으로 나가거나, source drain line을 통해 빠지게 된다.



그림 11. source drain line

흘러내린 용액은 그림 12. 와 같이 관을 통해 아래쪽의 유리병으로 모이게 된다. 이 부분을 개방시킬 경우 drain point의 흡입력에 의해 공기가 흡입되거나 주입되는 가스가 이곳으로 빠져나올 가능성이 있기 때문에 고저 차를 둔 두 개의 관을 연결하여 외부와는 차단시켰다.



그림 12. source drain line과 배출된 용액을 모으는 용기

heater의 위치를 변화시켜 nozzle까지의 거리를 최대 270mm부터 최소 35mm까지 조절할 수 있다.

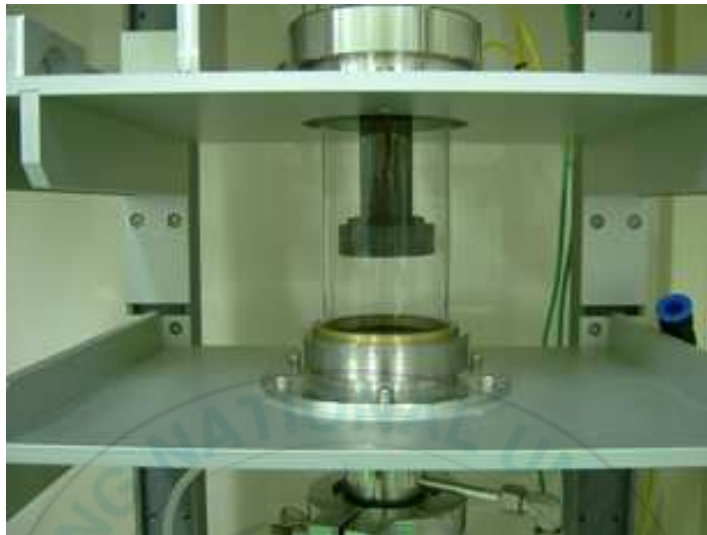


그림 13. heater 부분의 사진

Glass syringe는 solution flow를 조절 할 수 있으며, $\mu\text{l/hr}$ 단위의 미세 조절도 가능하다.



그림 14. 용액 주입장치

아래 그림. 15와 16.은 heater 부분으로 55 ϕ size의 heater 면에 sus304 소재의 holder를 이용하여 substrate를 장착하게 된다.

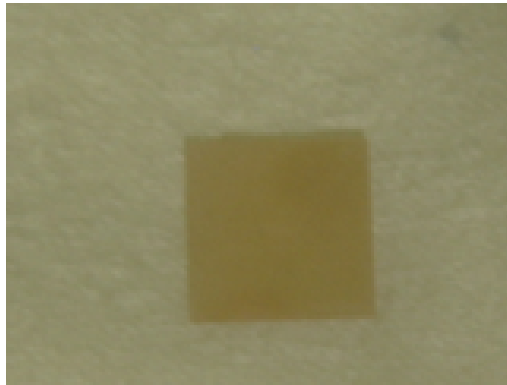


그림 15. LAO 기판의 사진

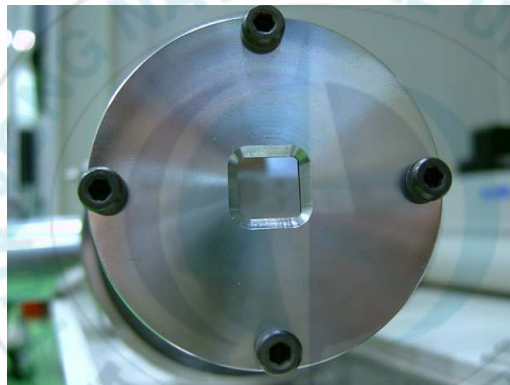


그림 16. LAO기판을 장착한 heater

이렇게 제작된 장비에서 조절 할 수 있는 변수는 히터의 온도, 용액의 조성, 용액의 농도, 용액의 주입속도, carrier gas의 주입속도, ultrasonic 노즐의 형태에 따른 분무형태 변화, 노즐과 기판 사이에 삽입하는 전송관의 유무, 히터와 노즐의 거리에 따른 변화 등이다.

초기에 기준으로 삼은 조건은 용액조성 5:5:1이며 농도는 0.3몰, 히터의 온도는 800℃, 히터와 노즐과의 거리는 8.5cm이다.

substrate로 사용한 LAO 는 single crystal을 사용하였다. 기판은 heater 표면에 직접 닿도록 설계되었으며, heater의 위치를 조절하여 nozzle과 substrate사이 간격을 변화시킬 수 있다.



그림 17. Ultrasonic spray pyrolysis 장비의 전체 사진

1) 노즐형태에 따른 변화

용액이 분무되는 ultrasonic nozzle의 형태에 따라 분무형태가 달라진다고 보고 노즐의 형태를 달리 하여 실험을 실시하였다.

노즐은 그림18. 과 같은 형태로 되어있는데 노즐과 nozzle cap과의 틈으로 carrier gas가 나온다. 때문에 nozzle cap 끝부분과 노즐의 높이 차이가 노즐에서 분무되는 형태에 영향을 주리라 판단하여 이 높이를 변화 시켰다.

용액 주입속도는 30ml/hr, 시간은 15min, carrier gas는 O₂를 사용하여 1L/min의 속도로 주입하였다.



nozzle cap을 0.5mm씩 움직여서 5단계로 실험하여 증착된 film의 무게를 측정하였다.

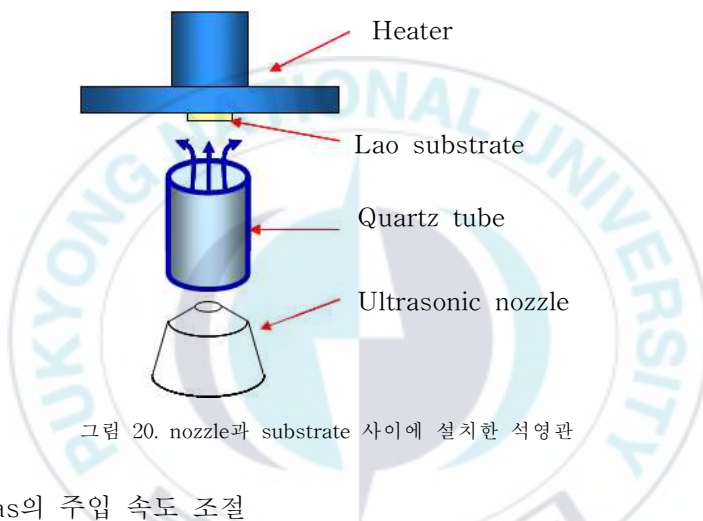


그림 19. nozzle 부분의 사진

2) 전송관의 유무와 노즐과 히터간 거리

ultrasonic nozzle에서 분무되어 기판에 도달하기까지의 구간에 그림 20.와 같이 관을 삽입하여 분무된 증기를 한데 모아주는 역할을 하도록 하면 보다 많은 증기가 기판에 도달 할 수 있게 되고 더욱 많은 양을 증착 할 수 있을 것으로 예상하여 그에 관한 실험을 하였다.

직경 2cm의 석영관을 2, 3, 6, 7, 8 cm의 길이로 잘라 노즐과 기판의 사이에 설치하고 실험을 실시하였다. 이때 용액 주입속도는 30ml/hr, 증착시간은 15min, carrier gas는 O₂를 사용하여 1L/min으로 주입하였다.



3) carrier gas의 주입 속도 조절

carrier gas의 주입속도가 분무되는 형태, 증착되는 량에 영향을 줄 것으로 예상하고 carrier gas 주입속도를 변화시켜 실험하였다. 이때 용액 주입속도는 30ml/hr, 증착시간은 15min, carrier gas는 O₂를 사용하여 1L/min으로 주입하였다.

4) 용액의 주입속도

용액을 주입하는 속도에 따라 분무되는 증기에서 용액과 carrier gas의 비가 달라지므로 용액 주입속도를 달리하여 실험하였다.

우선 30ml/hr와 60ml/hr의 두 가지 조건으로 실험하였다.

carrier gas는 O₂를 1L/min으로 주입하고 15min 동안 증착 하였다.

5) 히터의 온도에 따라 증착되는 양의 변화를 실험

히터의 온도가 충분히 높지 못하면 용해된 질산염이 반응을 일으키지 못하여 그만큼 증착이 되지 못할 것이라 판단하여 히터의 온도를 달리하여 실험하였다.

6) 용액의 농도에 따른 변화

용액의 구성에 따라 다소 차이는 있지만 0.3몰의 농도는 포화에 이르는 농도에 근접하기 때문에 완전히 용해되지 않은, 즉 일부 용질이 정출된 상태로 분무될 가능성이 있어 이것이 증착되는데 영향을 미칠 것이라 예상하고 낮은 농도의 용액과 비교 실험을 하였다. 하지만 단순히 농도를 낮출 경우 용질의 량 자체가 달라지기 때문에 농도가 낮은 경우와 높은 경우 두 가지의 정확한 비교가 되기 어렵다고 판단하였다. 그래서 농도만을 달리한 경우, 농도를 낮추고 주입속도를 올려 더 많은 량을 주입하여 용질의 량은 같게 한 경우, 농도를 낮추고 시간을 늘린 경우를 추가하여 실험하였다.

7) 용액의 구성에 따른 변화

Ba:Ca:Cu의 비를 Ba를 기준으로 용액을 제조하여 증착실험 후 앞선 결과에서부터 오차를 계산하여 용액을 계속적으로 다시 제조하는 방법으로 최적의 용액조성비를 찾으려 하였다.

제 2절 Au gasket packing을 이용한 Thallination.

spray pyrolysis 방법으로 제조한 precursor film을 열처리하기 위해서 그림 21. 에 나타낸 특수 용기를 사용하여 열처리 하였다.

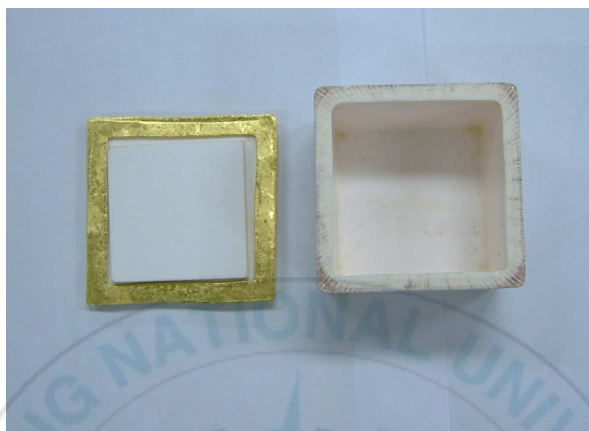


그림 21. alumina 용기와 gold gasket

이것은 alumina와 Au와의 열팽창 계수가 다른 점을 이용하여 고온에서 Tl pellet의 과다한 증발을 방지하기 위하여 제작된 용기로서 용기 내부에 균일한 Tl_2O 증기압이 걸리도록 고안된 장치이다.



그림 22. 열처리를 위해 제작된 알루미나 특수 용기. 알루미나와 금의 열팽창 계수가 다른 점을 이용하여 고온에서 우수하게 밀폐된다.

Tl₂O 증기의 source 물질로는 직경 2cm, 두께 약 2mm의 Tl-1223상 pellet을 잘라 사용하였다.



그림 23. precursor film(좌)과 Tl source(우)

alumina 용기와 precursor film과 pellet이 직접 접촉 하지 않도록 precursor film과 pellet은 각각 alumina 판위에 올려놓은채로 용기쪽에도 alumina 판을 한 장 깔고 시료를 삽입하였다.

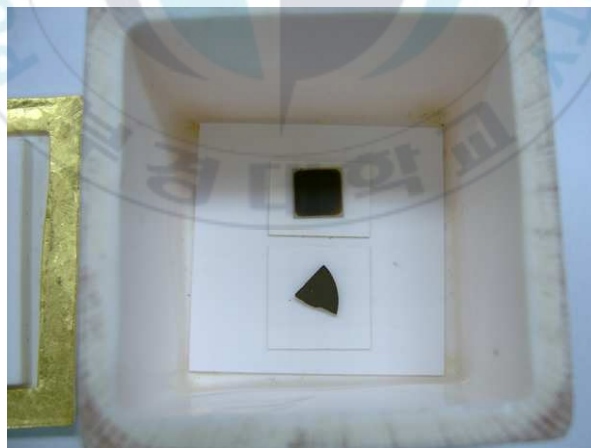


그림 24. alumina 용기에 삽입한 precursor film과 pellet

870℃에서 4~30시간까지 열처리 실험을 해보았다.

제 3 장 실험결과

제 1절 spray pyrolysis 방법을 이용한 precursor film 제조실험결과

1) 노즐형태에 따른 변화

노즐형태에 따라 그림25~27.과 같이 carrier gas가 분무되는 형태가 달라질 것으로 예상되어 그에 따라 증기의 형태가 달라지고 그것이 결국 증착되는 film에도 영향을 미칠 것으로 예상하였다.

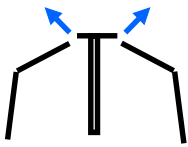


그림 25 nozzle cap을 낮췄을 때

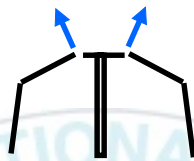


그림 26. nozzle cap이 nozzle과 평행할 때

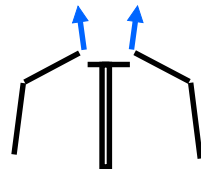


그림 27. nozzle cap을 높였을 때

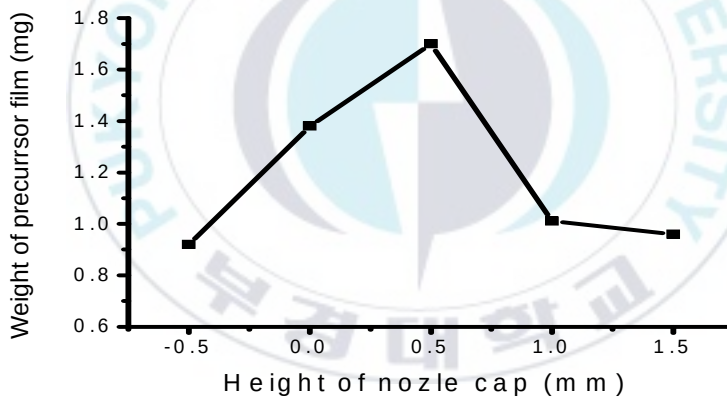


그림 28. nozzle cap 높이에 따른 증착량 변화
실험결과 증착된 film의 양은 nozzle cap을 노즐보다 0.5mm 높였을 때 가장 많았고 그 이상이 되었을 때는 오히려 감소하였다.

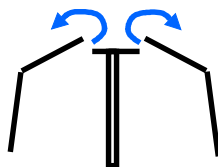


그림 29. nozzle cap을 매우 높게 올렸을 때 예상되는 증기의 형태

이 이상이 되었을 때 그림29. 과 같이 과도하게 모여진 carrier gas가 서로 부딪쳐 흩어지는 결과가 되어 오히려 증착에 불리한 조건이 되는 것으로 추측되나 확인하지는 못하였다.

2) 전송관의 유무와 노즐과 히터간 거리

그림 30.는 2, 3, 6, 7, 8 cm의 석영관을 삽입하여 증착한 실험 결과 이다.

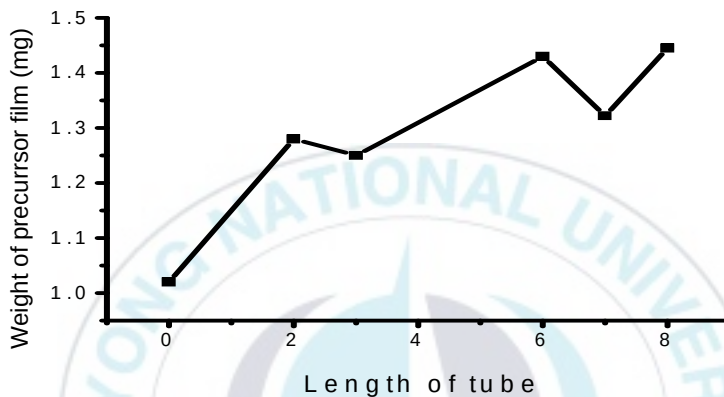


그림 30. 전송관 삽입 유무에 따른 증착량 변화

다소 편차는 있지만 대체적으로 삽입된 관의 길이가 길수록 증착되는 양은 증가하는 결과가 나타났다.

3) carrier gas의 주입 속도 조절

carrier gas의량을 증가시켜 그에 대한 영향을 실험하였다.

1L/min에서부터 2L/min까지 증가시켜보았으나 carrier gas가 증가할수록 증착되는 양은 그림 31.과 같이 감소하였다.

그 원인을 알아보기 위하여 1, 1.5, 2 /min으로 다시 실험하여 분무되는 형상을 촬영하였는데 아래 그림32~34.과 같이 carrier gas가 증가할수록 분무되는 증기는 흩어지는 모습을 관찰 할 수 있었다.

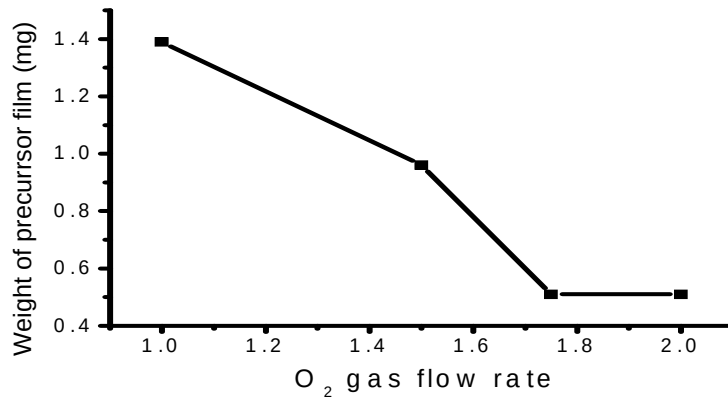


그림 31 carrier gas 주입량에 따른 증착량 변화



그림 32. 1L/min

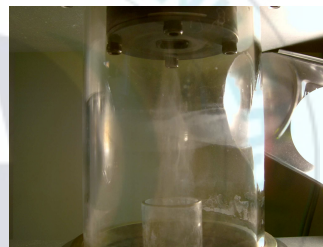


그림 33. 1.5 L/min



그림 34. 2L/min

그림에서 1L/min 일 때는 곧게 기판까지 올라가던 증기가 1.5L/min에서는 다소 흩어지는 형상을 하다가 2L/min에서는 더욱 많이 흩어져서 눈으로 봐도 확연히 기판에 도달하는 증기가 적음을 알 수 있었다.

4) 용액의 주입속도

용액의 주입속도를 달리하고 증착시간을 같게 하면 주입되는 용액의 양이 달라지므로 더 많은 양의 용액을 주입하는 쪽이 더 많은 양을 증착시킬 수 있을 것으로 예상하였다.

하지만 그림35. 과 같이 반대의 결과가 나타났다.

더 빠른 속도로 용액을 주입함으로 인해 증기의 형태가 달라져 carrier gas량 조절 실험에서와 같이 강하게 주입한 용액이 그 힘에 의해 흩어지기 때문일 가능성이 있고, 또 다른 가능성으로는 보다 많은 용액을 히터가 감당하지 못해 용액이 일부 반응을 일으키지 못하는 것으로 추정된다.

이후에 서술할 농도 관련 실험에서도 주입속도를 변화시키는 실험이 있는데 그 실험에서도 유사한 결과가 나타난다.

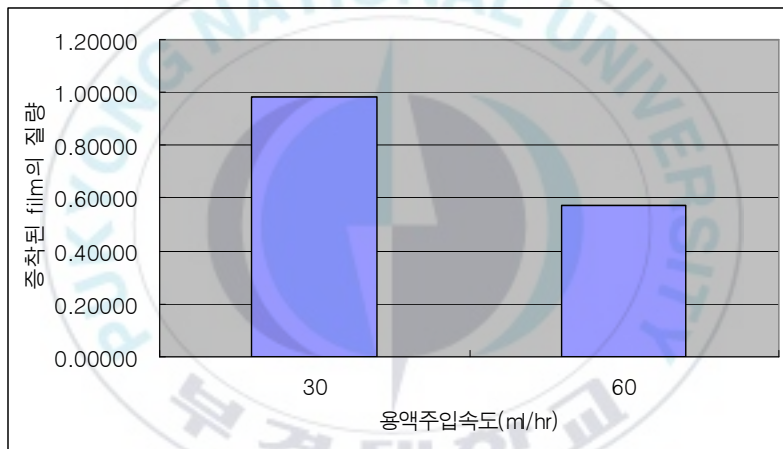


그림 35. 용액 주입속도 변화에 따른 증착량 변화

5) 히터의 온도에 따라 증착되는 양의 변화를 실험

히터의 온도를 700, 750, 800 ℃로 실험해 본 결과 700℃는 750℃와 유사한 정도로 증착이 되지만 800℃에서는 다른 온도에 비해서 두 배 가량이 증착될 정도로 큰 차이를 나타내었다.

따라서 보다 많은 양을 증착시키기 위해서는 800℃에서 증착함이 유리하다고 판단하였다. 또한 용액 속에 포함되는 물질들의 열분해 온도가 각각 다르므로 온도가 낮을 경우 특정 물질의 증착 효율만이 낮아지는 결과를 불러올 가능성이 있으므로 히터의 온도가 높은 경우가 유리하다고 생각된다.

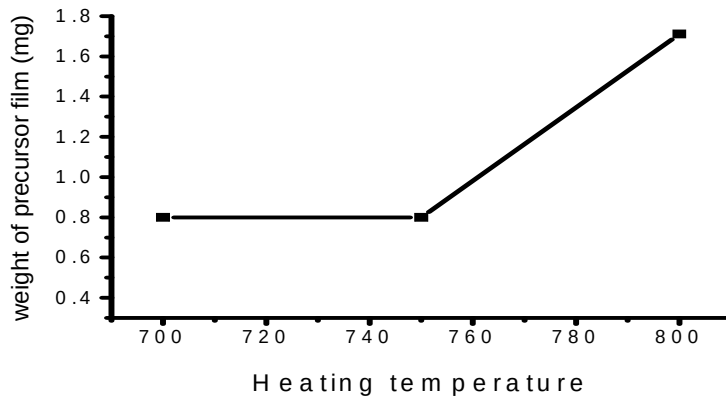


그림 36 히터의 온도 변화에 따른 증착량 변화

6) 용액의 농도에 따른 변화

용액의 농도가 증착되는 양에 미치는 영향을 알아보기 위해 농도를 달리하여 실험하였다.

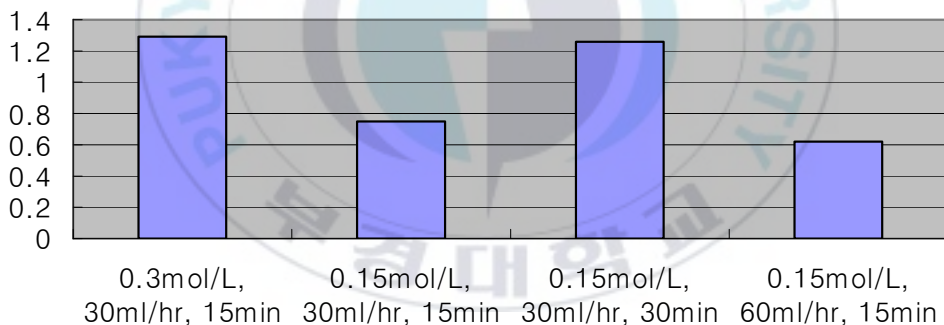


그림 37 용액의 농도와 증착시간, 용액주입속도에 따른 증착한 precursor film의 무게 변화

그림37.에서와 같이 다른 조건 (용액 주입속도, 증착시간)을 동일하게 하고 용액의 농도를 감소시킬 경우 증착되는 량도 역시 감소한다. 하지만 증착시간과 용액주입속도를 동일하게 하면서 용액농도를 달리하면 실질적으로 증착될 물질인 용질 부분의 양도 달라지므로 이것에 의한 영향을 배제하기 위하여 농도를 감소시키고 시간을 증가시킨 경우와 농도를 감소시키고 용액주입속도를 증가시킨 경우를 추가하여 실험하였다.

그림과 같이 0.15몰의 농도로 30분간 증착한 경우와 0.3몰의 농도로 15분

간 증착한 경우는 증착된 량에서는 그다지 차이가 없었다.

하지만 용질의 양이 동일함에도 불구하고 농도-시간 변화 실험과는 달리 농도-주입속도 변화 실험에서는 0.15몰에서의 증착된 량은 크게 감소하였다. 이것은 용질의 양이 문제가 아니라 주입속도가 문제가 되는 것으로 예상되며 주입속도가 빠른 경우에 더 적은 량이 증착되는 것은 앞서 주입속도에 대한 영향을 알아보기 위한 실험에서의 결과와 동일하다.

용질의 양이 동일함에도 불구하고 주입속도가 증가함에 따라 증착된 film의 무게가 현저히 감소하였는데, 이는 본 실험에 사용된 heater의 발열량이 60 ml/hr의 속도로 투입되는 0.15 mol 농도 용액의 열분해를 위해서는 충분하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

그림 37. 에서 증착된 film의 량만 보면 0.3몰-30ml/hr 시편이 더 많이 증착되었지만, 그림 40.에서 본 시편의 균일성을 기준으로 삼으면 0.3몰-30ml/hr 시편은 그다지 우수하지 못한 것으로 보인다.

그림 37.과 그림 38.을 보면 낮은 농도로 긴 시간 동안 증착하는 것(0.15 몰, 30ml/hr, 30min)이 표면의 형상, 증착되는 량 모두 유리하지만, 증착 시간이 길어질 경우(무려 두배의 증착시간) 당초의 목표인 경제성이 문제가 되므로, 현재로서는 0.15몰의 농도로 60 ml/hr의 주입속도로 증착하는 것이 가장 유리할 것으로 판단되었다.

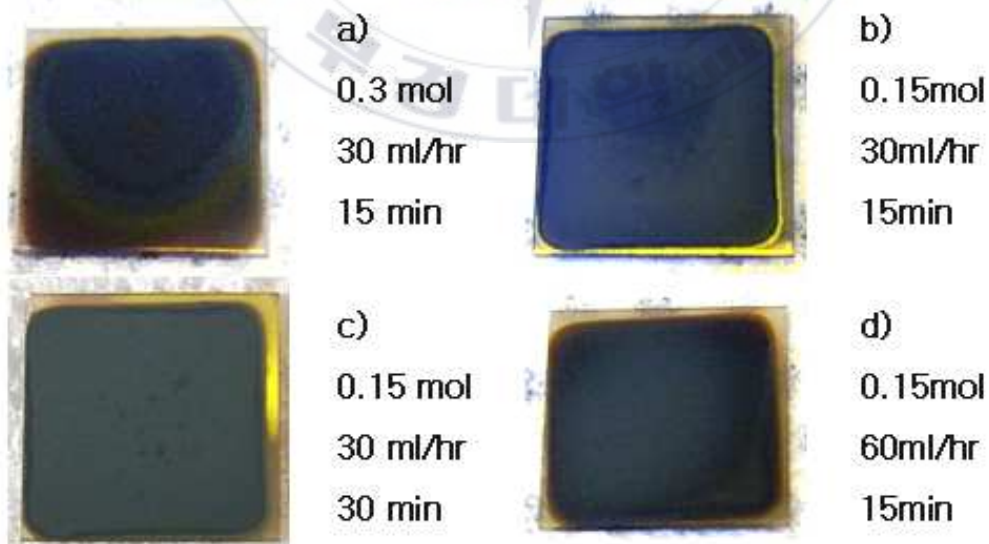


그림 38. 증착된 film의 사진

7) 용액의 조성에 따른 변화

용액 농도 0.15mol/l, 용액주입속도 60ml/hr, 증착시간 15min, carrier gas O₂ 1L/min, 800℃의 조건으로 실험하여 증착된 film을 ICP 분석하고 그 결과를 바탕으로 용액농도를 수정하는 방법으로 시행하여 최적의 조성을 찾고자 하였다.

Ba:Ca:Cu=1:1.0486:0.2870의 비로 제조한 용액에서 목표조성인 2:2:3에 가장 근접한 결과를 얻을 수 있었다.

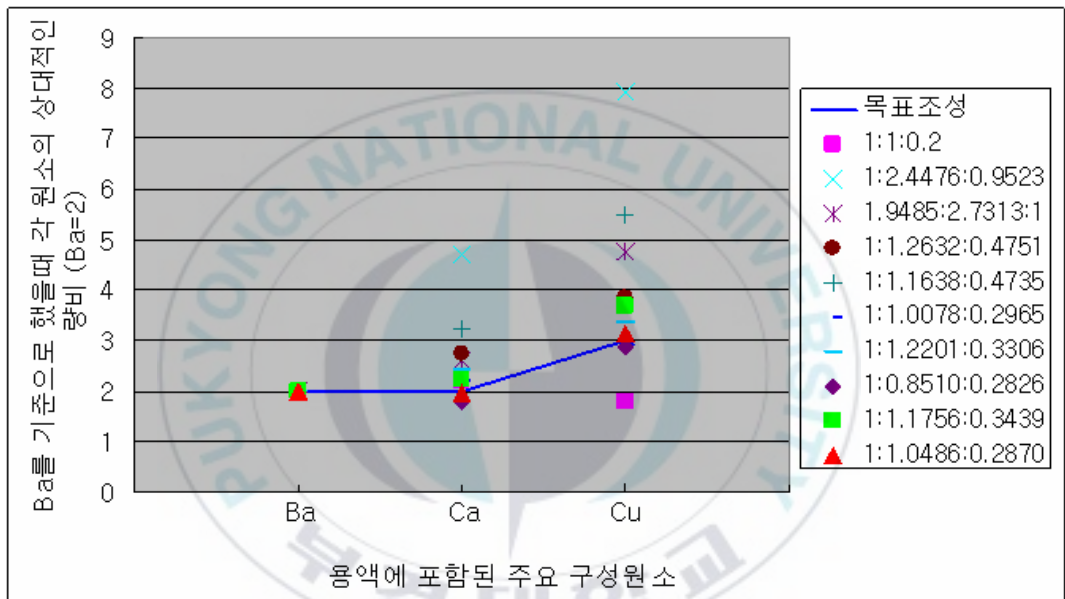


그림 39. ICP 분석으로 측정한 각 film의 조성

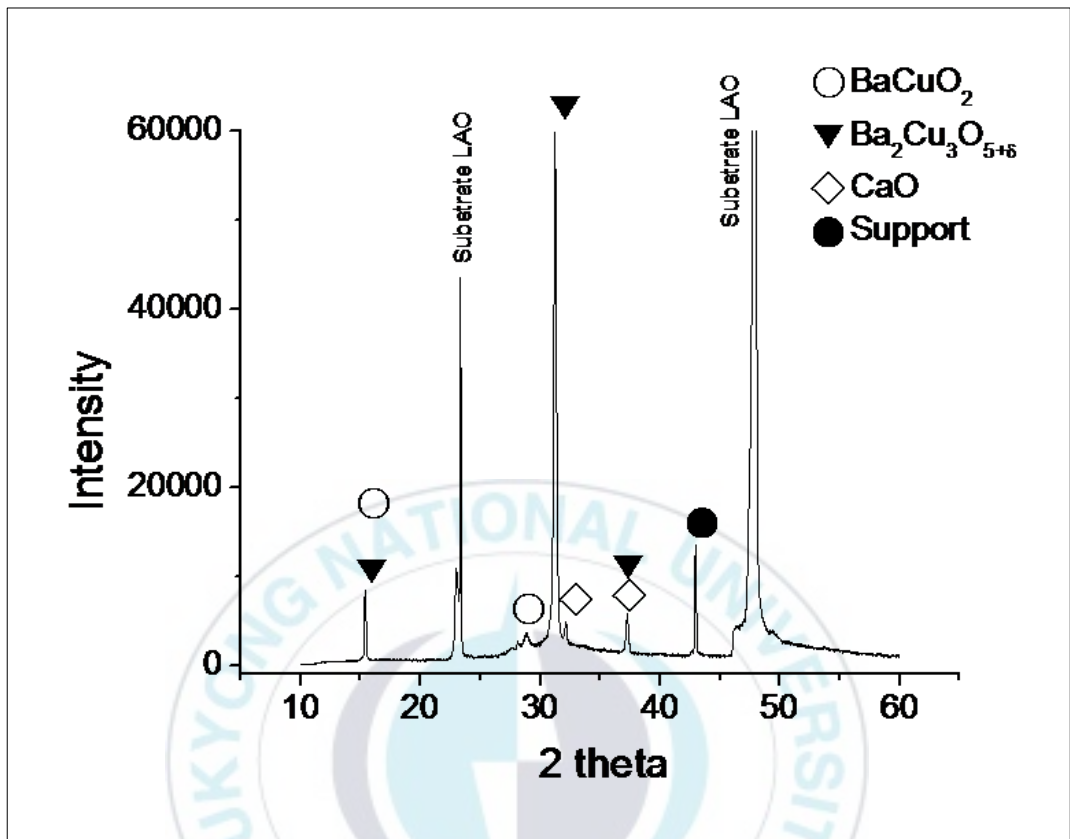


그림 40. 2:2:3 조성을 가진 precursor film의 XRD 측정 결과

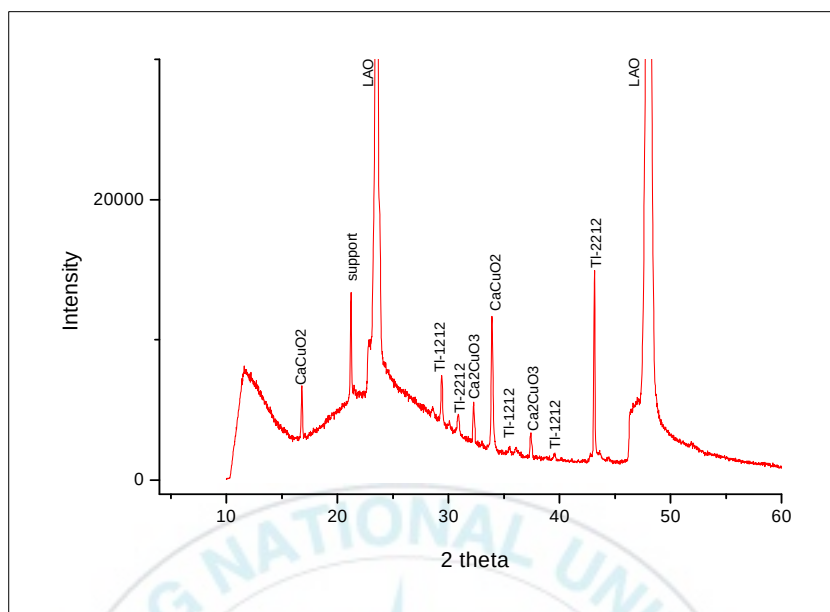


그림 41 열처리한 시편의 XRD결과의 예 (870℃, 12hr, pellet 0.6g)

2. Au gasket packing을 이용한 Thallination.

아래 그림은 열처리한 시편을 XRD 측정한 결과의 한 예이다.

Tl source와의 반응을 일으키기 이전의 물질인 CaCuO_2 와 반응을 일으킨 후의 물질인 Ti-2212 가 동시에 나타나고 있다.

표 1. 열처리 시간에 따라 변화하는 상의 비율

H. Nguyen Xuan et al., *J. Phys. IV* (to be published)

Times (h)	Weight fraction (%)		
	Tl-2212	Tl-2223	Tl-1223
1/2	100	—	—
1	100	—	—
3	65	35	—
6	50	50	—
12	60	20	20
30	35	30	35

위의 표 1.을 보면 Tl-2212가 Tl-2223를 거쳐 Tl-1223로 변화하여야 하는데 실험 결과로 보아 아직 충분한 반응을 일으키지 못한 상태로 머물러 있다고 판단할 수 있다.

하지만 Tl-1212상이 존재 하는 것에 초점을 두면 이 Tl-1212상은 Tl-1223상이 분해될 때 생성되는 것으로 이것만 따로 두고 본다면 열처리 시간이 너무 길거나 온도가 너무 높지 않은가 생각 할 수도 있다.

또 한 가지로 열처리한 시료의 열처리 전 후의 질량을 비교했을 때 열처리 후의 질량이 평균적으로 0.1g가량 감소한 경향을 보였다. 이로 보아 실험에 사용한 alumina 용기의 기밀이 완전하지 않을 가능성도 의심되었다.

따라서 열처리 온도와 시간, 실험 방법 등에 대해 좀 더 연구가 필요하다고 생각된다.



제 4 장 결론

Tl-1223 고온초전도 film을 염가로 제조하기 위한 in-situ ultrasonic spray pyrolysis 법을 통해 제조하고자 증착 장치를 설계, 제작하였다.

Precursor film을 제조함에 있어 각 조건을 달리하여 최적의 조건을 찾기 위한 실험을 행하였다.

1. nozzle 형태를 변화시켜 분무가 분사되는 각의 변화를 시도하였으며 nozzle cap을 0.5 mm 높였을때 증착량이 가장 많았다. nozzle cap을 이보다 낮췄을 경우 분무가 넓게 퍼져 substrate에 도달하는 양이 적었고 이보다 높였을 경우 과도하게 모인 분무가 서로 부딪쳐 흩어지게 되어 substrate에 도달하지 못했다.
2. substrate와 nozzle 간의 사이에 전송관을 삽입하여 분무의 guide 역할을 하도록 하는 실험을 실시하였으며 전송관의 길이가 가장 길었던 80mm의 전송관을 삽입하였을때 가장 증착량이 많았다.
3. O₂ carrier gas의 주입량을 달리하는 실험을 실시 하였으며 carrier gas의 주입속도가 가장 낮을때 증착된 양이 많았다. carrier gas의 주입속도가 빠르면 분무가 흩어지게 되어 증착량이 적어졌다.
4. 용액의 주입속도를 달리하여 실험하였다. 용액 주입속도가 빠르면 증착될 물질인 용질의 양이 증가하므로 더 많은 양이 증착될것으로 예상하였으나 오히려 감소하였고 이것은 heater가 그만큼의 양을 분해시키지 못한 것이 원인이라 사료된다.
5. heater의 온도를 달리 하여 실시한 실험에서는 사용한 장치의 최고온도인 800℃에서 증착된 양이 가장 많았다. 하지만 700℃와 750℃에서 실시한 실험에서 증착량이 거의 차이가 없는 것으로 보아 800℃부근에서 사용한 용액의 열분해 온도가 존재하는 것으로 생각된다.
6. 용액의 농도를 달리하여 실험하였으며, 이때 농도 차이로 인한 용질의 량 차이를 없애고자 농도를 감소시키고 증착시간을 증가시킨 경우와 농도를 감소시키고 용액주입속도를 증가시킨 경우를 추가하여 실험하였다. 단순히

농도만 감소시킨 경우 농도가 감소한 만큼 증착량도 감소하였으며 농도를 감소시키고 증착시간을 증가시킨 경우 농도를 낮추지 않았을때의 증착량과 유사하였다. 농도를 감소시키고 용액 주입속도를 증가시킨 경우에는 앞서 용액주입속도변화 실험에서와 같이 증착량이 더욱 감소하는 모습을 보였다. 하지만 증착량뿐만이 아닌 표면 균일성을 고려하고 애초 목표인 경제성 부분까지 감안하여 농도를 감소시키고 용액주입속도를 증가시킨 조건을 택하여 다음 실험을 실시하였다.

7. 앞선 실험에서 얻어진 조건으로 용액의 조성을 변화시켜 실험을 실시하여 얻어진 precursor film을 ICP분석을 통하여 조성을 조사하고 이 결과를 토대로 다시 용액을 제조하여 실험을 반복하여 최적의 조성을 찾고자 하였고 용액조성 Ba:Ca:Cu=1:1.0486:0.2870, 용액농도 0.15mol/l, O₂ carrier gas flow rate 1L/min, 800℃, 60ml/hr의 용액주입속도로 Ba:Ca:Cu=2:2:3의 조성을 가진 비교적 균질한 precursor film을 제조하는데 성공하였다.

이 precursor film을 Tl source와 함께 열처리 한 결과에서는 Tl-1223상을 얻어내지 못했다. 이것은 실험 조건의 열처리 온도, 시간, 투입하는 pellet의 양, 실험 방법 등에 대해 연구가 더 필요하다고 생각된다.

현재에는 이 precursor film을 이용하여 Tl₂O 증기 분위기에서 열처리 하여 최종 목표인 Tl-1223 고온초전도 film을 제조하기 위한 조건을 찾는 연구를 수행 중 이다.

참고문헌

- [1] H. Kamerlingh Onnes. Phys. Lab. Leiden, 124C, 1266(1911)
- [2] J. G. Bednorz and K.A. Müller, phys. B64, 189(1986)
- [3] M. K Wu, J. R. Ashburn and C. J. Sorng, Phys. Rev. Lett. 58, 908(1987)
- [4] A. Maeda, T. Yabe, H. Ikuta and S. Tanaka, Jpn, J. Appl. Phys. 27, L661(1988)
- [5] S. S. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzel, R. Savoy, T. C. Huang, G. gorman, and R. R. Beyers, Phys. Rev. B38, 6531(1988)
- [6] R. Poole, Science 240, 146 (1988)
- [7] A. Schilling, O. Jeandupeux, J. D. Guo and H. R. Ott Physica C **216**, 6-11 (1993)
- [8] 박용기, The monthly magazin for ceramics, (2002)

