

# Pulsed Laser Deposition 을 통한 Y-doped BaZrO<sub>3</sub> 증착 조건 연구 A parametric study on thin film Y-doped BaZrO<sub>3</sub> via Pulsed Laser Deposition

\*백준열<sup>1</sup>, #차석원<sup>1</sup>, 장익황<sup>2</sup>, 지상훈<sup>2</sup>, Nurilla Mahamatov<sup>1</sup>

\*J. Y. Paek<sup>1</sup>, #S. W. Cha(swcha@snu.ac.kr)<sup>1</sup>, I. W. Chang<sup>2</sup>, S. H. Ji<sup>2</sup>, Nurilla Mahamatov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 기계항공공학부, <sup>2</sup>서울대학교 지능형융합시스템학과

Key words : Pulsed Laser Deposition(PLD), Y-doped BaZrO<sub>3</sub>(BZY), Thin Film, Proton Conductor, Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)

## 1. 서론

신재생에너지는 연료를 자연에서 무한히 얻을 수 있고 공해 물질을 배출하지 않는 친환경 에너지이기 때문에 화석 에너지를 대체할 수 있는 에너지로 각광받고 있다. 신재생 에너지에는 태양열발전, 태양광발전, 풍력발전, 조력발전, 연료전지 등이 있다. 이 중 연료전지는 수소와 산소를 연료로 하여 전기 에너지를 발생시키는 수소연료전지가 대표적으로써 다른 신재생에너지에 비해 안정적이고 높은 출력의 전기에너지를 생산할 수 있다는 장점이 있다.

연료전지는 작동 온도에 따라 저온형(30℃~80℃), 중온형(200℃~400℃), 고온형(700℃ 이상)으로 분류할 수 있다. 저온형 연료전지는 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell)가 대표적으로써 작동 온도가 낮은 장점이 있지만 낮은 온도에서 반응이 활성화되어야 하기 때문에 고가의 촉매를 사용해야 하는 단점이 있다. 고온형 연료전지는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)가 대표적으로써 작동 온도가 높아 전극의 저항이 낮아서 고가의 촉매를 사용할 필요가 없고 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 초기 작동시간이 길고 고온에서의 안정성 등에 문제를 보인다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 새로운 작동영역인 중온 영역(200℃~400℃)에서 작동시키기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 대표적으로 기존의 전해질 막을 수 백 nm로 얇게 제작한 박막형 고체산화물 연료전지가 있다. 박막형 연료전지는 기존의 수 μm 두께를 가진 연료전지에서 전해질 두께를 0.1% 수준으로 줄여서 산소 이온 혹은 수소

이온이 이동하면서 생기는 전해질 저항(IR loss)을 최소화시킴으로써 성능을 향상시킬 수 있는 새로운 형태의 고체산화물 연료전지이다.

박막형 연료전지를 중온영역에서 작동시키기 위해서는 기존의 산소 이온을 전도하는 전해질을 사용할 수 없고 수소 이온을 전도하는 전해질(Proton Conductor)을 사용해야만 한다.

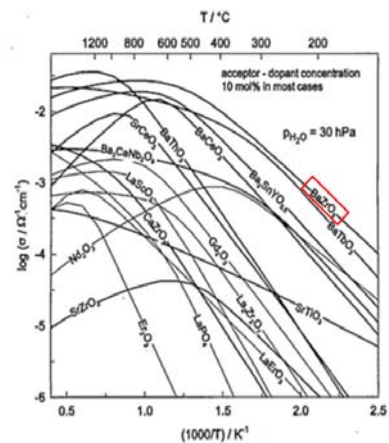


Fig.1 Proton conductivities of various oxides as calculated from data on proton concentrations and mobilities.

Fig 1에서 보면 우측 상단 영역(저온 영역인 동시에 전도도가 좋은 영역)에 위치하는 대표적인 물질이 프로톤 전도체인 바륨 계열의 물질이다. 바륨 계열에서 각광받는 물질은 이트륨이 도핑된 바륨 지르코네이트(Y-doped BaZrO<sub>3</sub> : BZY)이다. BZY는 비록 셀 내부의 저항이 높아서 높은 성능을 기대할 수 없지만 프로톤 전도도가 높고 CO<sub>2</sub>와의 반응성이 낮아서 화학적 안정성이 높은 장점이 있다.

하지만 최적의 BZY 증착 조건 연구는 많이 이루어지지 않고 있다. 그래서 본 논문에서는 Pulsed Laser Deposition(PLD) 장비 chamber 안의 Target-Substrate Distance(TSD)를 변화시켜 BZY를 증착하고 증착된 BZY의 구조를 분석하여 최적의 증착 조건을 찾아보고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 PLD 기법을 이용하여 Si wafer 위에 BZY를 증착하였다. 증착할 때의 기본 조건은 600°C 온도, 0.013mbar의 산소분압, 레이저 power와 진동수는 각각 1.5J/cm<sup>2</sup>와 6Hz, 증착 시간은 20분으로 하였다. substrate에 열이 잘 전달되도록 Heating rate는 +30°C/min, BZY 박막의 손상을 최소화하기 위해 Cooling Rate는 -10°C/min로 하였다.

이 조건에서 TSD를 각각 4cm, 4.5cm, 5cm, 5.5cm로 하여 BZY를 증착하였다. 그 후 sample들을 X-Ray Diffusion (XRD)로 분석하여 BZY 박막의 결정성을 관찰하였다.

## 3. 실험 결과

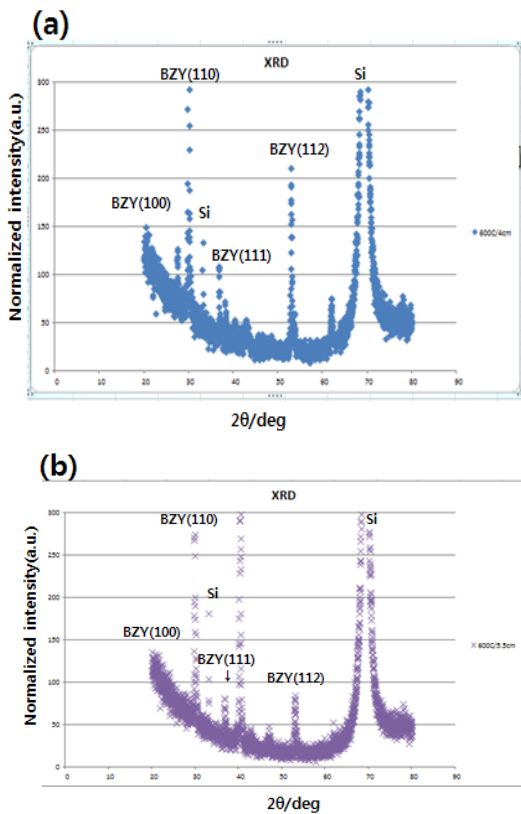


Fig 2. X-ray diffraction performed in situ at target-substrate distance (a) at 4cm (b) at 5.5cm

Fig 2를 보면 TSD가 가까울수록 intensity가 대체적으로 크다는 것을 알 수 있다. 이는 TSD가 작을수록 운동에너지가 큰 BZY 입자가 substrate에 증착이 되면서 기존에 증착된 BZY 입자를 큰 결정성을 가지도록 재배치하기 때문에 발생하는 현상으로 추측된다. 결정성이 커지면 고밀도로 증착할 수 있고 증착율도 높아지게 된다.

## 4. 결론

이번 논문에서는 Target-Substrate Distance에 따른 BZY의 결정성을 관찰하였다. 그 결과 TSD가 작을수록 결정성이 커져서 BZY의 증착율을 높일 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이 논문을 토대로 다른 조건(온도, 산소분압, 레이저 진동수, 레이저 power)에 대한 실험을 진행하여 최적의 BZY 증착 조건을 찾아보고자 한다.

## 후기

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자-협동(2011-0029576)과제의 지원 및 서울대학교 BK21 및 정밀공동기계설계연구소 지원으로 이루어졌습니다.

## 참고문헌

1. Martin I. Hoffert, "Advanced Technology Paths to Global Climate Stability : Energy for a Greenhouse Planet", Science Vol 298, 981, 2002
2. Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella and Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals 2<sup>nd</sup> edition", John Wiley&Sons, Hoboken , 9~12, 2009
3. Joon Hyung Shim, Turgut M. Gür and Fritz B. Prinz, "Proton conduction in thin film yttrium-doped barium zirconate", Applied Physics Letters 92, 253115-2, 2008
4. Selmar de Souza, Steven J. Visco and Jutgard C. Dejonghe, "Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature", N-H Elsevier, Solid state Ionics 98, 57~61, 1997
5. Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", John Wiley & Sons, 38~45, 1994
6. Pawel Plonczak, Anja Bieberle-Hütter, "Tailoring of La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> Nanostructure by Pulsed Laser Deposition", Advanced Functional Materials, 2764~2765, 2011