

레이저 증착법에 의한 CeO₂ 완충막의 증착과 완충막에 의한 YBCO 박막의 결정성 및 특성의 변화

논문
12-10-23

Change of crystallinity and property of YBCO thin film by phase transition of CeO₂ buffer layer deposited by pulsed laser deposition

김성민*, 이상렬*

(Sung-Min Kim*, Sang Yeol Lee*)

Abstract

Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO) thin films were grown on Hastelloy(Ni-Cr-Mo alloys) with CeO₂ buffer layers in-situ by pulsed laser deposition in a multi-target processing chamber. To apply the film on power transmission application, we have studied the properties of CeO₂ which affected YBCO growth. CeO₂ has been deposited with varying both deposit temperature 700°C to 780°C and oxygen pressure 0 mTorr to 100 mTorr. From this experiment, we have observed that each domination of (111) and (200) of CeO₂ affected c-axis oriented growth of YBCO. (200) direction of CeO₂ results in better quality of YBCO than (111) direction and such (200) direction can be partially achieved at specific deposition temperature. The YBCO film deposited on (200) orientation dominated CeO₂ shows 89.45% decrease in YBCO I(200)/I(006) compared with YBCO on (111) orientation of CeO₂.

Key Words(중요용어) : pulsed laser deposition(펄스레이저 증착법), superconducting thin film(초전도 박막), YBCO, CeO₂, crystallinity(결정성)

1. 서 론

고온 초전도체의 발견 이후 이 물질의 응용은 저 저항 특성과 높은 전류 전송능력에 초점이 맞춰졌다. 오랜 연구의 결과 임의의 방향성을 가진 초전도체는 약 500 A/cm² 이하의 전류밀도(J_c)를 갖는 반면에 단결정 기판상에 성장된 일률적인 방향성을 가진 초전도체는 1 MA/cm²의 높은 전류밀도를 보인다[1~2]. 이 원인은 박막의 단방향성과 임의의 방향성간의 큰 차이인 결정립계 사이의 mis-orientation angle의 크기와 관련되며 이 angle의 크기는 결정립계간의 weak link를 초래하게 되고 결과적으로 임계전류 J_c를 제한하게 된다[3]. 실험적 결과로 고온 초전도체

의 경우 10° 이상의 orientation angle은 J_c의 현저한 감소를 가져온다[1~2]. 따라서 연구의 초점은 자연히 일정한 방향성을 갖는 HTS(고온 초전도체) 박막의 성장에 맞춰지게 되었지만 높은 J_c의 응용분야인 HTS 고전류 전송 테이프의 제작에는 HTS를 성장시키는데 사용될 기판의 종류에 제한을 받게된다. 즉, 최적화된 방향성을 갖는 HTS 박막을 성장시키기 위해서는 단결정 기판을 사용되지만 테이프의 특성상 기판은 신축성과 탄력성을 가져야 한다. 이러한 성질은 단결정 기판에서는 기대할 수 없는 특성이기 때문에 이러한 단결정 기판의 취약점을 보완하기 위한 방편으로 신축성과 탄력성이 뛰어난 금속판을 기판으로 사용하는데 연구가 집중되었다. 그러나 HTS 박막을 증착시키는 점에 있어서 형판의 역할을 하는 기판은 HTS 박막의 방향성에 큰 작용을 하게되며 따라서 양질의 박막을 성장시키기 위해서는 단결정의 금속 기판을 사용해야 되지만 이 경우 경제성이 떨어지는 약점이 있다. 결과적으로 단결정 금속 기판상에 일정한 방향성을 갖는 박막을 성장시

* : 연세대학교 전기공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 134, Fax : 02-364-9770 E-mail : sylee@bubble.yonsei.ac.kr)
1999년 5월 31일 접수, 1999년 10월 4일 심사완료

키는 방법만이 HTS 테이프의 실용성을 높이기 되는데 이 대안책으로 textured metal substrate를 사용하는 것과 buffer의 사용이 제시되었다[4~5]. 본 논문에서는 CeO₂를 buffer로 사용하였다. CeO₂는 다결정 기판상에 in-plane alignment를 향상시킴으로써 out-plane alignment를 감소시키는 역할을 한다. 또한 그 위에 증착될 YBCO에 있어서 YBCO 결정립의 mosaic spread의 감소를 기대할 수 있다 [6]. 이러한 특성을 지닌 CeO₂를 증착 온도와 산소압을 변화시킴으로써 금속기판의 결정화와 CeO₂의 상전이를 관찰하였고 이에 따라 상부 박막으로 사용될 YBCO의 결정성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

다결정 Hastelloy 기판 위에 YBCO 박막을 증착시키기 위해 그림 1과 같은 펄스 레이저 증착 시스템을 이용하였다. 355 nm 파장을 가지는 Nd:YAG 레이저를 사용하였고, 반복율은 5 Hz였으며 최적화된 기판-타겟간의 거리는 5 cm였다. 기판이 Ni-alloy이기 때문에 기판의 열적 변화특성을 관찰하기 위해 500℃~800℃사이에서 100℃간격으로 진공상태에서 열처리하여 X-선 회절법으로 온도에 따른 피크변화를 확인하였다. 중간 완충막으로 사용할 물질인 CeO₂의 최적 증착온도와 산소압을 도출하기 위해 700℃~800℃사이에서 40℃간격으로, 산소압을 0~200 mTorr로 가변시키며 증착하였으며 결과적으로 레이저 증착의 특성상 1×1 cm기판에 충분히 덮

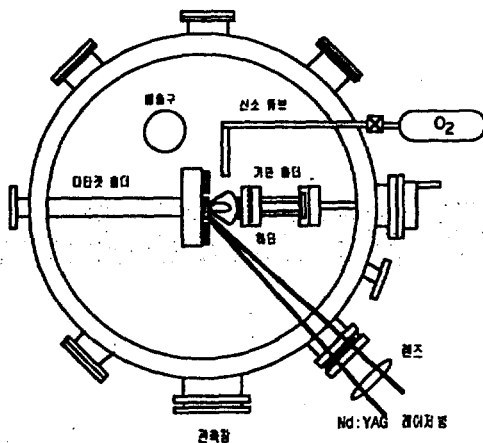


그림 1. 펄스 레이저 증착 시스템
Fig. 1. Pulsed laser deposition system

을 수 있는 plume의 크기를 100 mTorr의 산소압에서 도출해 낼 수 있었다. 금속 기판과의 화학적 반응에 의한 반응물질의 생성 유무와 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절법으로 분석하였으며 다결정의 기판상에 증착된 완충막의 거칠기를 SEM으로 확인하였다. 기판과 CeO₂ 완충막의 증착 최적조건하에서 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체를 in-situ로 증착하여 그 결정성과 전기적 특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

금속기판을 고온으로 열처리하였을 경우 나타나는 이상 피크 또는 피크변화를 확인하기 위하여 Ni-alloy 기판을 500℃~800℃사이에서 100℃간격으로 열처리한 후 X-선 회절법으로 분석하여 그림 2와 같은 결과를 관찰하였다. (111)과 (200)의 방향성을 가지는 Ni-alloy 금속기판은 증착온도에 대해서 피크의 강도 차이를 나타내며 (111)이 (200)보다 우세한 것으로 관찰된다. 이와같은 열적 특성을 갖는 금속기판 위에 CeO₂를 각각 700℃와 740℃의 증착온도에서 증착했을 때 (200)과 (111) 피크의 우세함이 그림 3과 같이 바뀌는 것을 관찰하였다. CeO₂는 5.41 Å의 격자상수를 가진 입방구조를 하고 있으며 CeO₂의 [110] 방향과 YBCO의 a-축(3.82 Å)과 정합이 되었을 경우 단지 0.2 %만의 격자부정합을 가지게 된다. 따라서, c축으로 성장하는 에피택셜한 YBCO 박막을 증착하기 위해서는 CeO₂의 (200) 피크가 우세함이 바람직하다. 이와같은 사실을 확인하기 위해 각각 700℃와 740℃에서 증착된 CeO₂ 완충막 위에 YBCO를 증착온도 730℃, 산소압 200

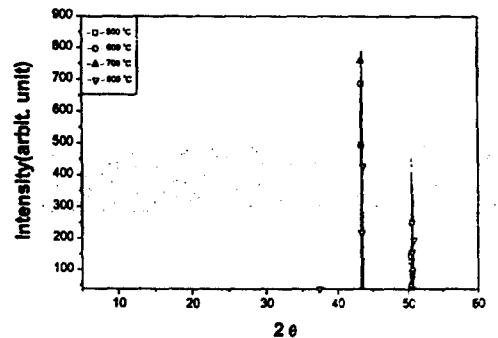


그림 2. 온도에 따른 Ni-alloy 금속기판의 X-선 회절분석 결과
Fig. 2. Results of Ni-alloy substrate at varying temperature by X-ray diffraction

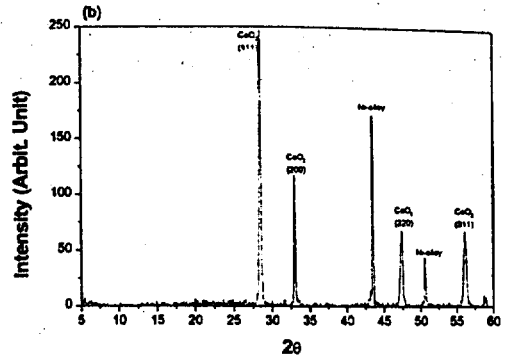
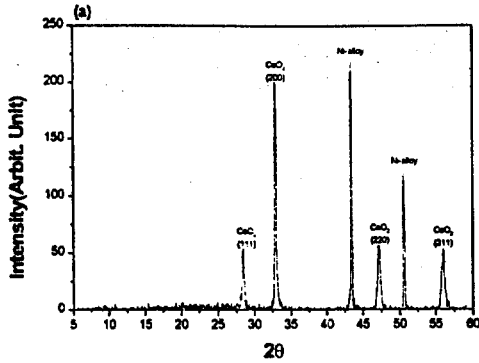


그림 3. CeO₂/Hastelloy의 XRD 결과 (a) CeO₂를 700°C에서 증착, (b) CeO₂를 740°C에서 증착.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of CeO₂ film on Hastelloy substrate (a) deposited at 700°C (b) deposited at 740°C

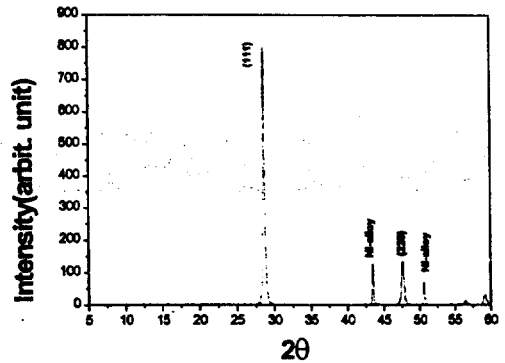
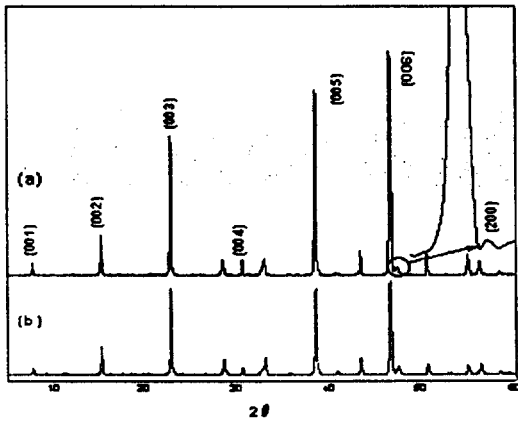


그림 4. (a) 증착온도 700°C의 CeO₂ 위에 증착된 YBCO. (b) 증착온도 740°C의 CeO₂ 위에 증착된 YBCO

그림 5. 진공상태에서 증착한 CeO₂의 XRD 결과.
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of CeO₂ deposited in vacuum condition.

Fig. 4. XRD pattern of (a) YBCO on CeO₂ deposited at 700°C. (b) YBCO on CeO₂ deposited at 740°C

mTorr로 증착한 후 X-선 회절법으로 분석하였다. 그 결과 그림 4와 같이 CeO₂의 (200) 피크가 우세한 완충막위에 증착된 YBCO를 증착온도 740°C의 CeO₂ 완충막, 즉 (111) 피크가 우세한 상태에서 증착된 YBCO와 비교를 했을 때 YBCO I(200)/I(006)이 약 89.45% 감소하였음을 확인하였으며 따라서 YBCO의 c축 성장 분포가 증가함을 유추할 수 있다. 반면 산소가 없는 상태에서 CeO₂를 증착했을

때 그림 5와 같이 산소의 부재로 인해 CeO₂의 (200) 방향성이 소멸하고 (111) 방향으로 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 이로써 CeO₂의 (200) 방향성은 산소의 유무에 생성 소멸이 결정지어짐을 알 수 있고 (111) 방향성의 강도 증가는 CeO₂ 증착시 산소의 결핍으로 인한 CeO_{2-x}상의 결과로 보여진다[7], [8]. 그림 6은 산소가 없는 상태에서 증착된 CeO₂ 완충막 위에 YBCO를 증착시킨 박막의 XRD 결과이다. 증착시 2×10⁻⁵의 진공상태에서 CeO₂를 증착하여 (200) 피크를 소멸시킨 상태에서 YBCO를 증착시킨 결과 그림 6과 같이 (200) 피크가 우세함을 나타내었으며 결과적으로 (200) 피크는 산소와의 결합 정도를 나타내기 때문에 이는 상대적으로 YBCO의 산소가

부족함을 초래하게 되어 c축 성장의 정도를 나타내는 피크의 강도가 줄어드는 것으로 보인다.

참고 문헌

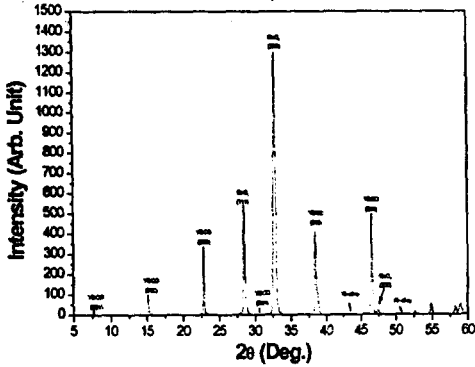


그림 6. 진공상태에서 증착된 CeO₂ 완충막위에 증착된 YBCO의 XRD 결과.
Fig. 6. X-ray diffraction pattern of YBCO film on CeO₂ deposited in vacuum condition.

4. 결 론

펄스 레이저 증착법에 의해서 CeO₂ 완충막을 이용하여 고온초전도 YBCO 박막을 증착하였다. 적정 증착온도에서 CeO₂ 성장 방향성의 우수함이 변하는 것과 상부층에 증착된 YBCO의 c축 성장에는 CeO₂의 (200) 성장이 이롭다는 것을 확인하였다. 실험 결과 CeO₂의 (200)과 (111) 방향성중에서 (200) 방향성이 우수한 상태에서 YBCO를 증착했을 때 YBCO I(200)/I(006)의 비가 약 89.45% 감소했다. CeO₂의 방향성과 더불어 산소분위의 정도에 따른 CeO₂와 CeO_{2-x}의 상전이도 상부에 증착될 YBCO의 결정성에 영향을 미치는 것으로 보인다[7], [8].

감사의 글

본 연구는 기초전력공학 공동 연구소 연구비 지원에 의한 결과임(과제번호 : 98-049).

1. Y. S. Jeong, J. H. Park, and S. Y. Lee "Epitaxial growth of YBCO on Hastelloy with YSZ buffer layer by laser ablation", Thin Solid Films, Vol. 318, pp. 262-264, 1998.
2. David P. Norton, Amit Goyal, and John D. Budai "Epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-x} on Biaxially Textured Nickel (001) : An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density" Science, Vol. 274, pp. 755-757, 1996.
3. E. Narumi, and L. W. Song "Critical current density enhancement in YBa₂Cu₃O_{6.8} films on buffered metallic substrates" Appl. Phys. Lett., Vol. 58, 1991.
4. R. P. Reade, P. Berdahl, and R. E. Russo "Laser deposition of biaxially textured yttria-stabilized zirconia buffer layers on polycrystalline metallic alloys for high critical current Y-Ba-Cu-O thin films" Appl. Phys. Lett., Vol. 61, No. 18, 1992.
5. X. D. Wu, S. R. Foltyn, and P. N. Arendt "Properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} thick films on flexible buffered metallic substrates" Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No. 16, 1995.
6. K. Y. Cjen, and S. Afonso "Improvement of in-plane alignment of YBa₂Cu₃O_{7-x} films on polycrystalline alumina substrates using biaxially aligned CeO₂/YSZ buffer layers" Physica C, 282-287, pp. 613-614, 1997.
7. V. Boffa, T. Petrisor, S. Ceresara, L. Ciontea, F. Fabbri, and P. Scardi "Laser-ablation deposition of CeO₂ thin films on biaxially textured nickel substrates" Physica C, Vol. 312., 202-212, 1999.
8. R. G. Schwab and R. A. Steiner "Properties of CeO₂ and CeO_{2-x} films, Part I. Preparation and crystallographic properties" Thin Solid Films, Vol. 207., pp. 283-287, 1992.