

## CeO<sub>2</sub>의 상전이에 따른 YBCO 박막의 결정성 및 특성의 변화

김성민, 이상렬  
연세대학교 전기공학과

### Change of crystallization and properties of YBCO thin film by phase transition of CeO<sub>2</sub>

Sung-Min Kim, Sang Yeol Lee  
Dept. of Electrical Eng. Yonsei University

**Abstract** - We have fabricated good quality superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films on Hastelloy(Ni-Cr-Mo alloys) with CeO<sub>2</sub> buffer layers by *in-situ* pulsed laser deposition in a multi-target processing chamber. Using one of electrical properties of YBCO superconducting which the resistance approaches to zero dramatically on transition temperature, we have researched to make power transmission line, we have deposited YBCO thin film on flexible metallic substrate. However, it is difficult to make films on flexible metallic substrates due to both interdiffusion problem between metallic substrate and superconducting layer and non-crystallization of YBCO on amorphous substrate. From early research, two ways-using textured metallic substrate and buffer layer-were proposed to overcome these difficulties. We have chosen CeO<sub>2</sub> as a buffer layer which has cubic structure of 5.41Å lattice parameter and only 0.2% of lattice mismatch with 3.82Å of a-axis lattice parameter of YBCO on [110] direction of CeO<sub>2</sub>. In order to enhance the crystallization of YBCO films on metallic substrates, we deposited CeO<sub>2</sub> buffer layers at varying temperature 700°C to 800°C and O<sub>2</sub> pressure. By X-ray diffraction, we found that each domination of (200) and (111) orientations were strongly relied upon the deposition temperature in CeO<sub>2</sub> layer and the change of the domination of orientation affects the crystallization of YBCO upper layer.

## 1. 서 론

고온 초전도체의 발견 이후 이 물질의 응용은 저 저항 특성과 이것으로 인한 높은 전류 전송능력에 초점이 맞춰졌다. 연구의 결과 초전도체를 박막형으로 만들었을 경우 초전도체 격자의 방향성에 따라 특성이 변함을 알 수 있었다. 혼재된 방향성을 가진 초전도 박막은 약 500 A/cm<sup>2</sup> 이하의 전류밀도(J<sub>c</sub>)를 갖는 반면에 단결정 기판 상에 성장된 에피택셜한 박막은 최대 1 MA/cm<sup>2</sup>의 높은 전류밀도를 나타낸다고 보고되었다[1-2]. 이러한 전류밀도의 큰 차이는 박막의 단방향성과 혼재된 방향성에서 나타나는 결정립계간 각의 크기와 관련되며 이 각의 크기는 결정립의 weak link를 초래하게 되어 결과적으로 결정립을 통과하는 전류를 제한하게 된다 [3]. 실험 결과로 고온 초전도체는 10°의 입제각을 기준으로 그 이상이 되면 전류밀도의 현저한 감소를 가져오게 된다[1-2]. 따라서, 일정한 방향성을 갖는 양질의 초전도 박막을 구현하기 위한 방법으로 초전도체와 높은 격자정합을 갖는 물질을 기판으로 사용할 수 있지

만 전력전송 테이프로의 응용에서는 그 특성상 충분한 신축성과 탄력성을 가져야 하기 때문에 부러지기 쉬운 단결정 기판의 사용은 불가능해진다. 이러한 취약점을 극복하기 위한 방법으로 비정질 금속기판의 사용이 제시되었지만 초전도 박막의 형판 역할을 하는 기판을 비정질 금속기판으로 사용하게 되면 일정한 방향성을 갖는 초전도 박막의 구현이 어렵게 된다. 따라서, 초전도 박막에 방향성을 부여하기 위한 방법으로 textured metal substrate의 사용과 완충막 사용이 제시되었다 [4-5]. 위의 두 가지 방법중 본 논문에서는 YBCO 초전도체와 상대적으로 작은 격자부정합을 갖으며 out-plane alignment를 감소시키는 특성이 있는 CeO<sub>2</sub>를 완충막으로 사용하였다[6]. 이 완충막을 펄스 레이저 증착법으로 증착하는데 증착 온도와 산소압을 변화시킴으로써 금속기판의 결정화와 CeO<sub>2</sub>의 상전이를 관찰하였고 이에 따라 CeO<sub>2</sub> 완충막 위에 증착된 YBCO의 결정성과 방향성의 변화를 관찰하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험방법

비정질 Hastelloy 기판 상에 CeO<sub>2</sub> 완충막과 YBCO 박막을 펄스 레이저로 증착시키기 위해 그림 1과 같은 펄스 레이저 증착 시스템을 사용하였다. 355 nm 파장을 가진 Nd:YAG 레이저로 0.78 mJ의 에너지밀도와 5 Hz의 반복률로 각각의 타겟을 응제시켰으며 기판과 타겟간의 거리를 5 cm로 설정하였다. 금속기판의 열

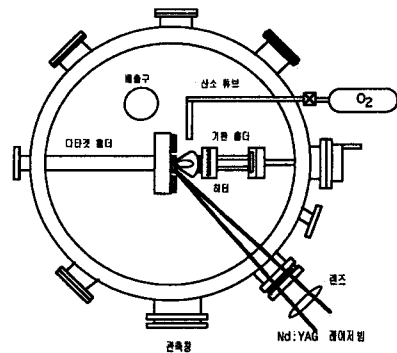


그림 1. 펄스 레이저 증착 시스템

적 반응을 관찰하기 위해 Hastelloy 기판을 500 °C에서 100 °C간격으로 가열하였다. 실험 결과적으로 CeO<sub>2</sub>의 특성이 잘 나타나는 증착온도가 700~800 °C 사이임을 알 수 있었으며 이 온도사이에서 40 °C간격으로 증착한 후 증착된 박막을 X-선 회절 법으로 분석하

였다. 또한, 각각의 증착온도에서 산소압을 0~200 mTorr의 범위에서 100mTorr의 간격으로 변화시키면서 증착하여 산소압에 따른 완충막의 변화를 관찰하였다. 실험 결과적으로 CeO<sub>2</sub> 완충막의 증착에 있어서 100 mTorr 미만의 산소압에서 1 x 1 cm의 금속기판을 충분히 덮을 수 있는 플룸의 크기를 형성할 수 있었다. 이와 같이 각각의 증착조건에서 CeO<sub>2</sub>의 시료를 만들고 각 시료에 730℃의 증착온도로 YBCO 초전도체를 증착하였다. 이상의 조건에서 만들어진 시료를 완충막과 금속 기판과의 화학적 반응에 의한 반응물질의 생성 유무와 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절 법으로 분석하였으며 비정질의 기판상에 증착된 완충막의 거칠기를 SEM으로 확인하였으며 각각의 증착조건으로 증착된 CeO<sub>2</sub> 완충막에 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-s</sub> 초전도체를 *in-situ*로 증착하여 그 결정성과 전기적 특성의 변화를 관찰하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

금속기판을 고온으로 열처리하였을 경우 나타나는 이상 피크 또는 피크의 이동을 확인하기 위하여 Ni-alloy 기판을 500~800 °C사이에서 100 °C간격으로 열처리

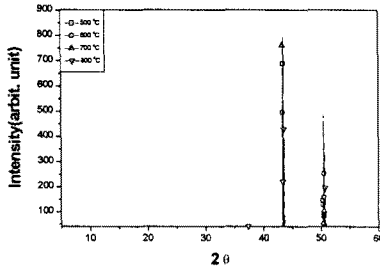


그림 2. 온도에 따른 Ni-alloy 금속기판의 X-선 회절분석 결과

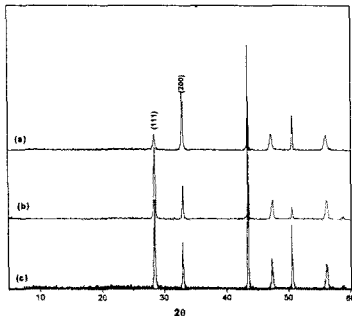


그림 3. 증착온도 (a) 700°C (b) 740°C (c) 780°C에서 증착한 CeO<sub>2</sub>의 XRD 결과

한 후 X-선 회절 법으로 분석하여 그림 2와 같은 결과를 관찰하였다. 결과적으로 Ni-alloy 금속기판은 증착온도에 대해서 피크의 강도에만 차이를 나타낼 뿐 증착온도에 독립적임을 확인할 수 있다. 이러한 금속기판상에 CeO<sub>2</sub>를 증착온도 700~800 °C사이에서 40 °C간격으로 증착한 결과 그림 3과 같이 700 °C에서는 (200) 피크가 우세하고 740 °C와 그 이상의 온도에서는 (111) 피크가 우세함이 나타났다. CeO<sub>2</sub>물질은 5.41

Å의 격자상수를 가진 입방구조를 하고 있으며 CeO<sub>2</sub>의 [110] 방향과 YBCO의 a-축(3.82 Å)과 정합이 되었을 경우 단지 0.2 %만의 격자부정합을 가지게 된다. 따라서, 에피택셜한 YBCO 박막을 증착하기 위해서는 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세하고 (111) 피크가 작아야 바람직하다고 볼 수 있다. 위의 결과로부터 바람직하지 않은 (111) 피크를 배제시키기 위해서는 적정 온도 이하에서 증착해야함을 알 수 있으며 더불어 그림 4의 결과에서 증착시 산소분위기도 (111) 피크의 발생에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 산소가 없는 진공상태에서 CeO<sub>2</sub>를 증착하였을 때 (200) 피크가 소멸하고 (111) 피크만 존재하는 것으로 미루어 CeO<sub>2</sub>의 격자구조인 입방구조에서 격자의 공공이 급증하여 정상적인 입방구조를 만들지 못하는 것으로 볼 수

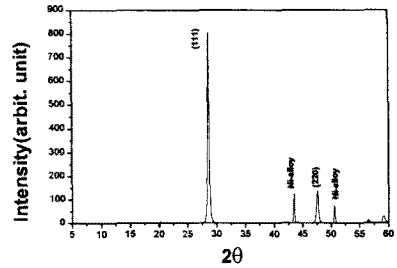


그림 4. 진공상태에서 증착한 CeO<sub>2</sub>의 XRD 결과.

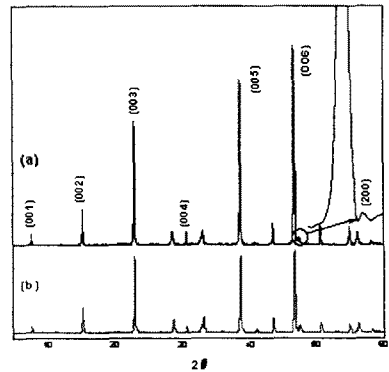


그림 5. (a) 증착온도 700°C의 CeO<sub>2</sub> 위에 증착된 YBCO, (b) 증착온도 740°C의 CeO<sub>2</sub> 위에 증착된 YBCO.

있으며 따라서 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세할 때 YBCO의 결정성이 더 양호해질 것을 예상할 수 있었으며 이와 같은 사실을 확인하기 위해 각각 700 °C와 740 °C에서 증착된 CeO<sub>2</sub> 완충막 위에 YBCO를 증착 온도 730 °C, 산소압 200 mTorr로 증착한 후 X-선 회절 법으로 분석하였다. 그 결과 그림 4와 같이 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세한 완충막위에 증착된 YBCO가 더욱 우수한 c-축 방향성과 결정성을 가졌으며 특히, YBCO의 (200) 피크를 증착온도 740 °C의 CeO<sub>2</sub> 완충막 위에 증착된 YBCO의 경우와 비교했을 때, 즉 완충막의 (111) 피크가 우세한 상태에서 YBCO를 증착했을 때 상대적으로 그 강도가 줄어들었으며 YBCO 박막이 c-축으로 성장했음을 확인할 수 있다. 그림 6은 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세한 상태에서

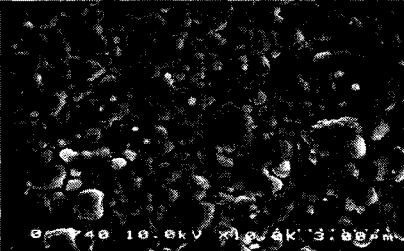
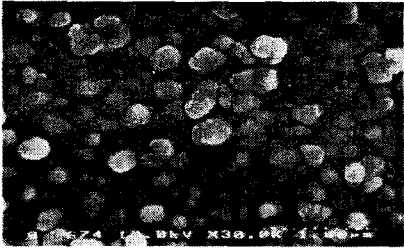


그림 6. (a)  $\text{CeO}_2/\text{Hastelloy}$ 의 표면과  
(b)  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{Hastelloy}$ 의 표면

YBCO를 증착했을 때 완충막과 YBCO 박막의 표면의 SEM 결과이다. 완충막의 표면에서 막의 형판 역할을 하는 금속기판의 표면 거칠기가 그대로 나타나기 때문에 커다란 표식이 많이 나타나고 따라서 표면 거칠기가 높게 나타나지만 그 위에 YBCO를 증착한 결과 표면 거칠기가 많이 줄어들음을 확인할 수 있다.

### 3. 결 론

펄스 레이저 증착법에 의해서  $\text{CeO}_2$  완충막을 증착하고 그 위에 고온초전도 YBCO 박막을 에피택셜하게 증착하였다. 적정 증착온도에서  $\text{CeO}_2$ 의 극적인 상전이가 발생함을 확인하였고 XRD분석법에 의해 확인한 결과 YBCO의 (200) 피크가 상대적으로 약해지고 또한 YBCO의 FWHM이 균일하게  $0.165^\circ$  이하임을 확인함으로써 YBCO의 결정성과 방향성이 그  $\text{CeO}_2$  완충막의 (111)과 (200)의 개별적인 우세함에 의존적이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 산소가 없는 진공상태에서  $\text{CeO}_2$ 를 증착하였을 때 (200) 피크가 소멸하고 (111) 피크만 존재하는 것으로 미루어  $\text{CeO}_2$ 의 격자구조인 입방구조에서 격자의 공공이 급증하여 정상적인 입방구조를 만들지 못하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 레이저 증착법으로  $\text{CeO}_2$ 의 증착에 있어서 산소분위기는 그 입방구조를 완성시키는 주 요인이라 할 수 있다.

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

### (참 고 문 헌)

- [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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$  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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on polycrystalline alumina substrates using biaxially aligned  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  buffer layers" *Physica C*, 282-287, pp. 613-614, 1997