

## Effect of CeO<sub>2</sub> buffer layer on the crystallization of YBCO thin film on Hastelloy substrate

### 비정질 금속 기판상에 증착된 YBCO 박막의 결정성에 대한 CeO<sub>2</sub> 완충막의 효과

Sung-Min, Kim\*, Sang Yeol, Lee

김 성민, 이 상렬

*Department of Electrical Engineering,  
Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea*

서울시 서대문구 신촌동 134, 120-749  
연세대학교 전기공학과

Superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBCO) thin films were grown on Hastelloy(Ni-Cr-Mo alloys) with CeO<sub>2</sub> buffer layer in-situ by pulsed laser deposition in a multi-target processing chamber. To apply superconducting property on power transmission line, we have deposited YBCO thin film on flexible metallic substrate. However, it is difficult to grow the YBCO films on flexible metallic substrates due to both interdiffusion problem between metallic substrate and superconducting overlayers and non-crystallization of YBCO on amorphous substrate. It is necessary to use a buffer layer to overcome the difficulties. We have chosen CeO<sub>2</sub> as a buffer layer which has cubic structure of 5.41 Å lattice parameter and only 0.2% of lattice mismatch with 3.82 Å 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 with varying temperature and O<sub>2</sub> pressure. By XRD, it is observed that dominated film orientation is strongly depending on the deposition temperature of CeO<sub>2</sub> layer. The dominated orientation of CeO<sub>2</sub> buffer layer is changed from (200) to (111) by increasing the deposition temperature and this transition affects the crystallization of YBCO superconducting film on CeO<sub>2</sub> buffered Hastelloy.

#### 1. 서론

고온 초전도체(HTS)의 발견 이후 이 물질의 응용은 저 저항 특성과 이에 따른 높은 전류 전송 능력에 초점이 맞춰졌다. 수년간의 연구 결과 일률적인 방향성이 없이 성장한 초전도 박막은 약 500 A/cm<sup>2</sup> 이하의 전류밀도(J<sub>c</sub>)를 갖는 반면 단결정 기판위에 성장된 일률적인 방향성을 가진

초전도 박막은 1 MA/cm<sup>2</sup>의 높은 전류 전송 능력을 보인다[1-2]. 이 원인은 박막의 국부적으로 방향성이 틀어지는데서 비롯된 결정립계 사이의 mis-orientation angle의 크기와 관련되며 이 angle의 크기는 결정립계간의 weak link를 초래하게 되고 결과적으로 임계전류 J<sub>c</sub>를 제한하게 된다[3]. 실험적 결과로 고온 초전도체의 경우 10° 이상의 orientation angle은 J<sub>c</sub>의 현저한 감소

를 가져온다[1-2]. 따라서 연구의 초점은 자연히 일정한 방향성을 갖는 양질의 HTS(고온 초전도체) 박막 성장에 맞춰지게 되었지만 높은  $J_c$ 의 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 증착시키는데 있어서 형판의 역할을 하는 기판은 HTS 박막의 방향성에 큰 작용을 하게되며 따라서 양질의 박막을 성장시키기 위해서는 단결정의 금속 기판을 사용해야 하지만 이 경우 경제성이 떨어지는 약점이 있다. 결과적으로 비정질 금속 기판상에 일정한 방향성을 갖는 박막을 성장시키는 방법만이 HTS 테이프의 실용성을 높게 되는데 이 대안책으로 textured metal substrate를 사용하는 것과 buffer의 사용이 제시되었다[4-5]. 본 논문에서는  $CeO_2$ 와  $BaTiO_3$ 를 buffer로 사용하여 결정성을 갖는 YBCO 박막 제작을 제시하였다.  $CeO_2$ 는 비정질 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]. 또 다른 완충 물질인  $BaTiO_3$ 는 물질간의 화학 반응을 억제하는 장벽역할을 기대할 수 있다[7]. 이러한 특성을 지닌  $CeO_2$ 와  $BaTiO_3$ 를 증착 온도와 산소압을 변화시킴으로써 금속기판의 결정화와  $CeO_2$ 의 상전이를 관찰하였고 이에 따라 상부 필름으로 사용될 YBCO의 결정성의 변화를 관찰하였으며,  $BaTiO_3$ 를 YBCO 증착에 있어서 완충 물질로써의 가능성을 실험하였다.

## 2. 실험 방법

비정질 Hastelloy 기판 위에 YBCO 박막을 증착시키기 Nd:YAG 펄스 레이저 증착 시스템을 이용하였다. 기판이 Ni-alloy 금속 기판이기 때문에 기판 자체만의 열적 변화특성을 관찰하기 위해

500~800℃사이에서 100℃간격으로 열처리하여 X-선 회절법으로 온도에 따른 피크의 이동과 이상 피크의 돌출 유무를 확인하였다. 다음 중간 완충막으로 사용할 물질인  $CeO_2$ 와  $BaTiO_3$ 의 최적 증착온도를 도출하기 위해 각각 700~800℃와 450~550℃사이에서 가변시켰으며 금속 기판과의 화학적 반응에 의한 반응물질의 생성 유무와 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절법으로 분석하였으며 비정질의 기판상에 증착된 완충막의 거칠기를 SEM으로 확인하였다. 이상의 기판과  $CeO_2$ ,  $BaTiO_3$  완충막의 증착 최적조건하에서  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  초전도체를 *in-situ*로 증착하여 그 결정성과 전기적 특성의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 YBCO/ $CeO_2$

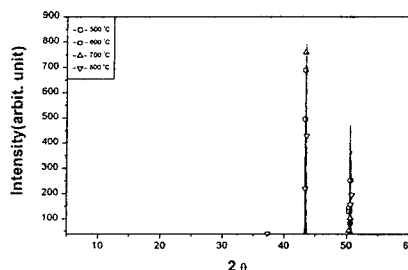


그림 1. 온도에 따른 Ni-alloy 금속기판의 X-선 회절분석 결과

금속기판을 고온으로 열처리하였을 경우 나타나는 이상 피크 또는 피크의 이동을 확인하기 위

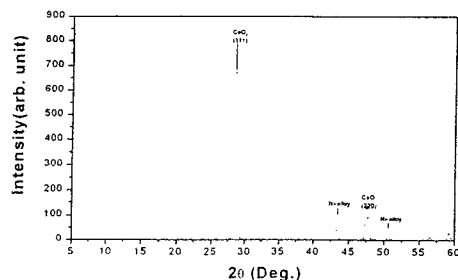


그림 2. 진공상태에서 증착온도 700℃로 증착했을 때  $CeO_2$ 의 XRD 결과

하여 Ni-alloy 기판을 500~800°C 사이에서 100°C 간격으로 열처리한 후 X-선 회절법으로 분석하여 그림 1과 같은 결과를 관찰하였다. 결과적으로 Ni-alloy 금속기판은 증착온도에 대해서 피크의 강도에만 차이를 나타낼 뿐 증착온도에 독립적임을 확인할 수 있다. 이 위에 CeO<sub>2</sub>를 증착하였을 때 증착온도 700°C와 740°C에서 우세 피크의 전이가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 700°C에서는 (200) 피크가, 740°C에서는 (111) 피크가 번갈아 가면서 우세해 지는데 YBCO의 형판물질로 쓰는 YBCO의 a축과 0.2% 미만의 격자부정합을 갖게 하기 위해서는 CeO<sub>2</sub>의 (200) 성장이 바람

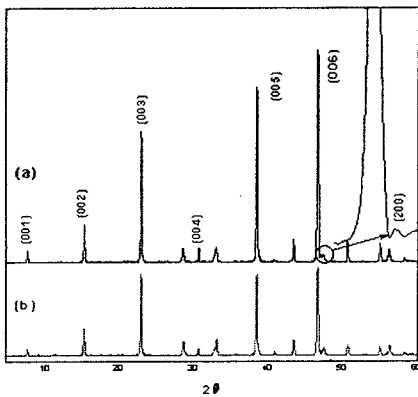


그림 3. (a) 증착온도 700°C의 CeO<sub>2</sub> 위에 증착된 YBCO, (b) 증착온도 740°C의 CeO<sub>2</sub> 위에 증착된 YBCO

직하다. 여기서 (200) 피크의 우세함은 증착시 산소압에 절대적인 영향을 받게 되는데 그림 2에 나타난 바와 같이 진공상태에서는 (200) peak가 완전히 소멸함을 볼 수 있다. 다음, 각각 700°C와 740°C에서 증착된 CeO<sub>2</sub> 완충막 위에 YBCO를 증착한 후 X-선 회절법으로 분석하였다. 그 결과 그림 3과 같이 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세한 완충막 위에 증착된 YBCO가 더욱 우수한 c-축 방향성과 결정성을 가짐을 알 수 있으며 덧붙여 YBCO의 (200) 피크가 89.45% 감소했음을 확인할 수 있었다. 그러나, 이와같이 전형적인 YBCO의 결정성이 나타남에도 불구하고 계면상에서 CeO<sub>2</sub>와의 화학 반응에 의한 확산이 발생하여 YBCO의 전기적 특성을 감소시킨다. CeO<sub>2</sub> 확산의 정도는 박막 표면의 색이 부분적으로 변할 정도로 명확한데 이는 CeO<sub>2</sub> 완충막의 산소 결핍으로 인해 YBCO 막에 침투하여 산소와 결

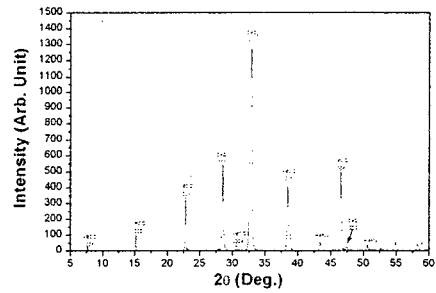


그림 4. 진공상태에서 CeO<sub>2</sub>를 증착시킨 후 YBCO를 증착한 박막의 XRD 결과.

합하는 것으로 보인다. 이는 진공상태에서 CeO<sub>2</sub>를 증착하여 (200) 피크를 소멸시킨 상태에서 YBCO를 증착시킨 결과 그림 4와 같이 (200) 피크가 우세함을 나타내었으며 결과적으로 (200) 피크는 산소와의 결합 정도를 나타내기 때문에 이는 상대적으로 YBCO가 산소가 부족함을 초래하게 된다. 양질의 YBCO 박막을 성장시키기 위해서는 CeO<sub>2</sub>의 조성을 충분히 구성시켜야 하지만 레이저 증착법의 특성상 증착시 충분한 산소를 공급시키지 못한다. 이를 보완하기 위해 CeO<sub>2</sub>를 증착한 후 산소 분위기를 조성한 다음 후열처리를 한 다음 YBCO를 증착하였다. 결과, 확산의 감소와 전기적 특성의 점진적인 향상을 보이긴 하지만 여전히 초전도체의 일반적인 특성에는 미치지 못한다. 하지만, 펄스 레이저 증착법에 의한 oxygen stoichiometry 변화에 따른 CeO<sub>2</sub>의 특성 향상을 확인함으로써 양질의 buffer 제작 가능성은 제시했다고 볼 수 있다.

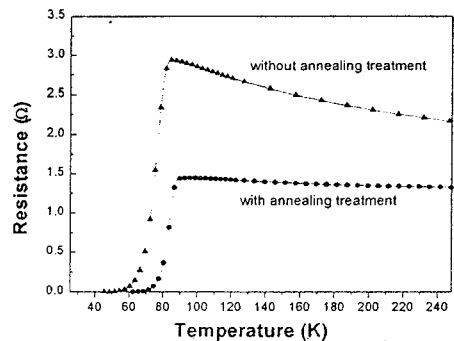


그림 5. 후열처리의 여부에 따른 T<sub>c</sub>의 변화

### 3-2 YBCO/BaTiO<sub>3</sub>

BaTiO<sub>3</sub>는 CeO<sub>2</sub>와 같이 계면상의 diffusion barrier로써 적합한 물질이다. 상온에서는 a와 b 축의 격자상수가 0.399 nm이고 c축이 0.403 nm 인 tetragonal 구조이지만 500°C이상의 고온에서는 격자 한변이 0.404 nm인 입방체로 변형이 된다. 이때 YBCO b축과 정합을 이룰 때 비교적 낮은 3.71%의 격자 부정합을 갖게된다[7]. 그림 6의 AFM 결과에서 알 수 있듯이 온도 변화에 따

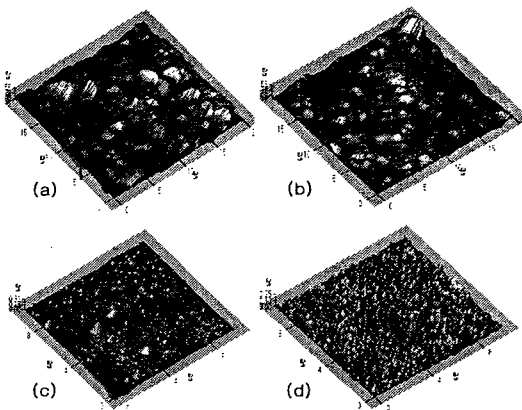


그림 6. (a) 450°C에서, (b) 550°C에서 증착된 BaTiO<sub>3</sub>, (c) 700°C에서, (d) 750°C에서 증착된 CeO<sub>2</sub>

라 표면이 급격하게 변하는 CeO<sub>2</sub>와는 달리 BaTiO<sub>3</sub>는 450~550°C 사이의 증착온도에서 결정성의 향상은 나타나지만 표면 형태상의 특이할 만한 변화는 나타나지 않는다. 따라서 BaTiO<sub>3</sub>는 온도에 따라서 상대적으로 비활성적임을 예상할 수 있고 또한 파생적인 효과로 YBCO 박막과의

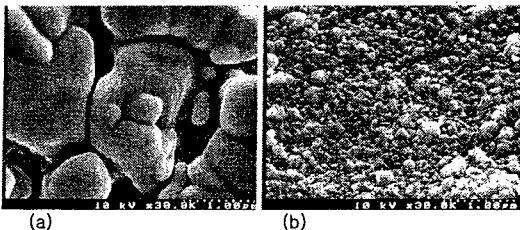


그림 7. (a) BaTiO<sub>3</sub>위에 증착된 YBCO, (b) CeO<sub>2</sub>위에 증착된 YBCO.

확산이 적음을 기대할 수 있다. 그림 7은 상부에 증착된 YBCO 박막의 표면을 SEM으로 본 것

이다. CeO<sub>2</sub>위에 증착된 YBCO (b)는 결정립이 매우 조밀한 반면 BaTiO<sub>3</sub>위에 증착된 YBCO (a)의 결정립은 크기가 매우 크며 또한 성장해가는 양상을 보인다. 이와 같이 BaTiO<sub>3</sub> 완충막위에 증착된 YBCO는 보다 나은 전기적 특성을 나타내는데 4-point probe로 측정된 결과 그림 8과 같이 약 82K에서 T<sub>c</sub>가 측정되었다.

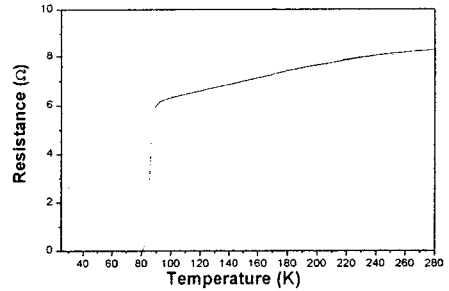


그림 8. 증착온도 520°C의 BaTiO<sub>3</sub>위에 증착된 YBCO의 T<sub>c</sub>

### 4. 결론

펄스 레이저 증착법에 의해서 CeO<sub>2</sub>와 BaTiO<sub>3</sub> 완충막을 증착하고 그 위에 고온초전도 YBCO 박막을 에피택셜하게 증착하였다. 두 가지의 완충물질은 각각의 특성에 따라 YBCO 박막에 미치는 영향이 다르게 나타나지만 CeO<sub>2</sub>는 적정 증착온도에서 극적인 상전이가 발생함을 확인하였고 XRD분석법에 의해 확인한 결과 YBCO의 (200) 피크가 상대적으로 약해지고 또한 YBCO의 FWHM이 균일하게 0.165° 이하임을 확인함으로써 그 완충막의 (111)과 (200)의 개별적인 우세함에 따라 YBCO의 결정성과 방향성이 매우 의존적이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 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 있다. 따라서 CeO<sub>2</sub>는 산소 함유의 정도, BaTiO<sub>3</sub>는 결정립의 성장이 YBCO 박막의 전력전송 능력에 큰 영향이 미침을 확인할 수 있었다. 결론적으로 펄스 레이저법으로 초전도 전력전송 테이프 제작시 완충막으로 CeO<sub>2</sub>와 BaTiO<sub>3</sub>의 적합함을 보였고 T<sub>c</sub>=82K의 전기적 특

성에 대한 실험 결과를 보였다.

## 감사의 글

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

## 참고 문헌

[1] Y.S. Jeong, J.H. Park, and S.Y. Lee, Thin Solid Films, Vol. 318. pp. 262-264, 1998

[2] David P. Norton, Amit Goyal, and John D. Budai, Science, Vol. 274. pp. 755-757, 1996[3] E. Narumi, and L.W. Song, Appl. Phys. Lett., Vol. 58. 1991

[4] R.P. Reade, P. Berdahl, and R.E. Russo, Appl. Phys. Lett., Vol. 61, No. 18. 1992

[5] X.D. Wu, S.R. Foltyn, and P.N. Arendt, Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No. 16. 1995

[6] K.Y. Cjen, and S. Afonso, Physica C. 282-287. pp. 613-614. 1997

[7] D. M. Hwang, R. Ramesh, C. Y. Chen, X. and D Wu, J. Appl. Phys., 68, 1772 (1990)