

## CeO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> 이중완충막을 이용한 YBCO 박막 제작

### Fabrication of YBCO Superconducting Film with CeO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub>

#### Double Buffer Layer

김성민, 이상렬\*

(Sung-Min Kim, Sang Yeol Lee)

#### Abstract

We have fabricated good quality superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(YBCO) thin films on Hastelloy(Ni-Cr-Mo alloys) metallic substrates with CeO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> buffer layers *in-situ* by pulsed laser deposition in a multi-target processing chamber. YBCO film with CeO<sub>2</sub> single buffer layer shows T<sub>c</sub> of 71.64 K and the grain size less than 0.1 μm. When BaTiO<sub>3</sub> is used as a single buffer layer, the grain size of YBCO is observed to be larger than that of YBCO/CeO<sub>2</sub> by 200 times and the transition temperature of the film is enhanced to be about 84 K. CeO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> double buffer layer has been adopted to enhance the superconducting properties, which results in the enhancement of the critical temperature and the critical current density to be about 85 K and 8.4 x 10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup> at 77 K, respectively mainly due to the enlargement of the grain size of YBCO film.

**Key Words** ; CeO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Buffer layer, Hastelloy, YBCO

#### 1. 서론

고온 초전도체의 발견 이후 이 물질의 응용은 저저항 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 크

기는 결정립의 약결합을 초래하게 되어 결과적으로 결정립을 통과하는 전류를 제한하게 된다[3]. 실험 결과로 고온 초전도체는 10°의 임계각을 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 있지만 전력전송 테이프로의 응용에서는 그 특성상 충분한 신축성과 탄력성을 가져야 하기 때문에 부러지기 쉬운 단결정 기판의 사용은 불가능하게 된다. 이러한 취약점을 극복하기 위한 방법으로 비정질 금속기판의 사용이 제시되었지만 초전도 박막의 형판 역할을 하는 기판을 비정질 금속기판으로 사용하면 일정한 방향성을 갖는 초전도 박막의 구현이 어렵게 된다. 따라서, 초전도 박막에 방향성을 부여하기 위한 방법으로 textured 금속기판의 사용과 완충막 사용이 제시되었다[4],[5]. 위의 두 가지 방

\* 연세대학교 전기컴퓨터공학과  
(서울시 신촌동 연세대학교 Fax : 02-364-9770  
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)  
2000년 8월 17일 접수, 2000년 10월 4일 심사완료

범중 분 논문에서는  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 초전도체와 상대적으로 작은 격자부정합을 갖으며 격자의 평배열이 어긋남을 감소시키는 특성이 있는  $CeO_2$ 를 완충막으로 사용하였다[6]. 추가적으로 전도성  $CeO_2$  완충막을 사용함으로써 최종적으로 제작된 테이프의 전류밀도의 증가를 기대할 수 있다.  $CeO_2$ 를 완충막으로 사용하기 위해 Hastelloy 기판과의 화학적 확산을 방지하며 추가적으로 상.부에 증착될  $CeO_2$ 의 결정립의 크기를 증가시키기 위한 형판 물질로  $BaTiO_3$ 를 사용하였다[7],[8],[9]. 이 완충막을 펄스 레이저 증착법으로 증착하는데 증착 온도와 산소압을 변화시킴으로써 금속기판의 결정화와  $CeO_2$ 의 상전이를 관찰하였고 이에 따라  $CeO_2$  완충막 위에 증착된 YBCO의 결정성과 방향성의 변화를 관찰하였다.

### 2. 실험 방법

다결정 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°C 사이에서 100°C간격으로 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 640-800°C와 450-550°C사이에서 가변시켰으며 금속 기판과의 화학적 반응에 의한 반응물질의 생성 유무와 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절법으로 분석하였으며 비정질의 기판상에 증착된 완충막의 거칠기들을 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

금속기판을 고온으로 열처리하였을 경우 나타나는 이상 피크 또는 피크의 이동을 확인하기 위하여 Ni-alloy 기판을 500-800°C사이에서 100°C간격으로 열처리한 후 X-선 회절법으로 분석하여 결과를 관찰하였다. 결과적으로 Ni-alloy 금속기판은 증착온도에 대해서 피크의 강도에만 차이를 나타낼 뿐 증착온도에 독립적임을 확인할 수 있다. 이러한 금속기판상에  $CeO_2$ 를 증착온도 670-800°C사이에서 40°C간격으로 증착한 결과 그림 1과 같이 700°C에서는 (200) 피크가 우세하고 740°C와 그 이상의 온도에서

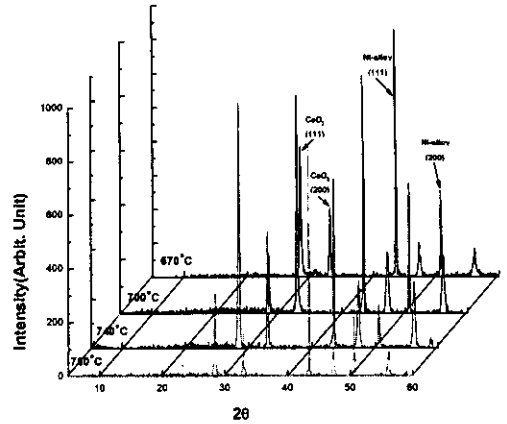


그림 1 670-780°C에서 증착한  $CeO_2$ 의 XRD 결과  
Fig.1 XRD pattern of  $CeO_2$  deposited at 670-780°C

는 (111) 피크가 우세함이 나타났다.  $CeO_2$  물질은 5.41 Å의 격자상수를 가진 입방구조를 하고 있으며  $CeO_2$ 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  $CeO_2$ 의 (200) 피크가 우세하고 (111) 피크가 작아야 바람직하다고 볼 수 있다. 위의 결과로부터 (111) 피크를 배제시키기 위해서는 적정 온도에서 증착해야 함을 알 수 있다.  $CeO_2$  증착시

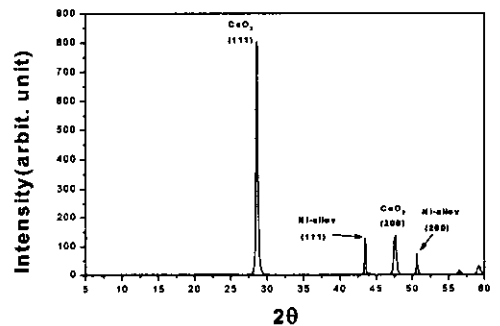


그림 2 진공상태에서 증착한  $CeO_2$ 의 XRD 결과  
Fig.2 X-ray diffraction pattern of  $CeO_2$  deposited in vacuum condition

산소압에 대한 방향성의 변화를 보기위해 진공상태에서  $CeO_2$ 를 증착하였을 때 그림 2의 결과를 볼 수

있다. 이 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 급증하는 현상, 즉, CeO<sub>2-x</sub> 상이 형성되는 결과로 볼 수 있으며 따라서 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세할 때 YBCO의 결정성이 더 양호해 질 것을 예상할 수 있다. 위와 같은 결과를 토대로 진공중에 증착한 CeO<sub>2</sub>위에 YBCO를 증착하였을 때의 XRD 결과가 그림 3에 나타나 있다. 결과적으로 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크를 소멸시킨 상태에서 YBCO를 증착시켰음에도 불구하고 그림 3의 결과와 같이 CeO<sub>2</sub>의 (200) 피크가 우세하게 나타났으며 이는 상대적으로 상부에 증착될 YBCO의 산소가 부족함을 초래하게 되어 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>의 정상정계상을 초래하게 된다. 따라서, CeO<sub>2</sub> 완충막의 증착시 후열처리를 통하여 충분한 산소를 공급함으로써 YBCO로의 확산을 최대한 감소시킬 수 있고 결과적으로 YBCO 박막의 결정성을 향상시킬 수 있었다. 그 증거로 후열처리를 통해 CeO<sub>2</sub> 완충막에 최대한의 산소를 공급시켰을 때 YBCO 박막의 반도체적 특성이 사라지며 전이온도가 향상되는 결과를 그림 4에서 볼 수 있다.

BaTiO<sub>3</sub>(BTO)는 450-700℃의 증착온도 범위에서 그 결정성의 변화가 X-선 회절분석법으로는 뚜렷이 나타나지 않는 반면 상부에 YBCO를 증착시켰을 때 증착 온도에 따라 전이온도가 조금씩 변하는 양상을 나타내었다. BTO를 520℃로 증착하고 상부

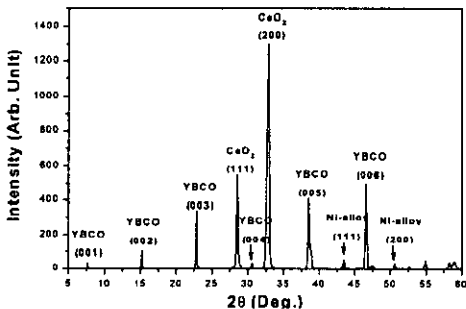


그림 3 진공중에 증착한 CeO<sub>2</sub> 완충막 위에 증착된 YBCO 박막의 XRD 결과

Fig.3 X-ray diffraction pattern of YBCO film on CeO<sub>2</sub> deposited in vacuum condition

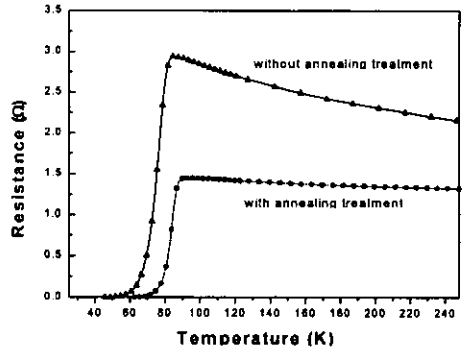


그림 4 후열처리의 유무에 의한 임계온도의 변화  
Fig.4 Temperature dependence of resistance of YBCO on post-annealed CeO<sub>2</sub> buffer layer and on CeO<sub>2</sub> buffer layer without post-annealed

에 YBCO를 670℃로 증착하였을 때 T<sub>c</sub>=84 K가 나타났으며 후열처리의 유무에 따라 전이온도 이상에

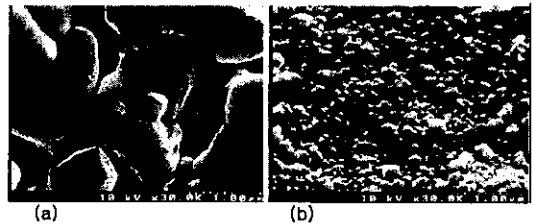


그림 5 (a) BTO위에 증착된 YBCO, (b) CeO<sub>2</sub>위에 증착된 YBCO의 SEM결과

Fig.5 SEM images of (a) YBCO/BTO/Hastelloy and (b) YBCO/CeO<sub>2</sub>/Hastelloy

서 금속적 특성이 향상되었다. BTO가 CeO<sub>2</sub>에 비해 격자부정합이 떨어지는 반면 완충막으로써 더욱 우수한 특성을 나타내는데 이는 SEM 측정 결과 결정립 크기의 차이에서 비롯된다. 그림 5는 각각의 완충막위에 증착된 YBCO의 SEM 결과이며 BTO상에 증착된 YBCO 결정립의 크기가 수십배 큰 양상을 띄고 있다. 이와 같은 결과를 토대로 하부에 BTO를 증착시키고 상부에 CeO<sub>2</sub>를 증착시키는 복층 완충막을 구성함으로써 CeO<sub>2</sub> 결정립의 크기를 증가시키는 동시에 CeO<sub>2</sub>의 전도적 특성을 적용할 수 있다. 그림 6은 YBCO/CeO<sub>2</sub>/BTO 구조로 제작된 테이프의

표면을 SEM으로 확인한 결과이며 이 결과에서 YBCO 결정립의 크기가 약 8-9배 증가했음을 볼 수 있다. 이 복층완충막으로 구성된 박막을 4단자법으로 저온 저항을 측정한 결과  $T_c=85K$ 의 전이온도가 나타났으며 77K, 0T에서 약  $8.4 \times 10^4 A/cm^2$ 의 임계전류밀도가 측정되었다.

#### 4. 결론

펄스 레이저 증착법에 의해서  $CeO_2$ 와  $BaTiO_3$  완충막을 증착하고 그 위에 고온초전도 YBCO 박막을 에피택셜하게 증착하였다. 두 가지의 완충물질은 각각의 특성에 따라 YBCO 박막에 미치는 영향이 다르게 나타난다.  $CeO_2$ 는 적정 증착온도에서 극적인 상전이가 발생함을 확인하였고 XRD분석법에 의해 확인한 결과 YBCO의 (200) 피크가 상대적으로 약해지는 것으로 미루어  $CeO_2$  완충막의 (111)과 (200)의 개별적인 우세함에 따라 YBCO의 결정성과 방향성이 매우 의존적이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 산소가 없는 진공상태에서  $CeO_2$ 를 증착하였을 때 (200) 피크가 소멸하고 (111) 피크만 존재하는 것으로 미루어  $CeO_2$ 의 격자구조인 입방구조에서 격자의 공공이 급증하여 정상적인 입방구조를 만들지 못하는 것으로 볼 수 있다. 따라서  $CeO_2$ 는 산소 함유의 정도,  $BaTiO_3$ 는 결정립의 성장이 YBCO 박막의 전력전송 능력에 큰 영향이 미침을 확인할 수 있었다. 결론적으로 펄스 레이저법으로 초전도 전력전송 테이프 제작시 완충막으로  $CeO_2$ 와  $BaTiO_3$ 의 적합성을 보였고  $T_c=85 K$ 의 임계 온도와 복층완충막으로 사용했을 경우 77 K에서  $8.4 \times 10^4 A/cm^2$ 의 전기적 특성에 대한 실험 결과를 보였다.

#### 참고 문헌

[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  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  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  $YBa_2Cu_3O_{6.8}$  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  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  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  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  films on polycrystalline alumina substrates using biaxially aligned  $CeO_2/YSZ$  buffer layers" Physica C. 282-287. pp. 613-614. 1997

[7] 김성구, 주학립, 마석범, 장낙원, 박창엽 "PLD법으로 제작된 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 박막의 후열처리에 따른 특성 변화" 전기전자재료학회논문지. Vol.13, No. 1, pp. 28-32, 2000

[8] 강민석, 허현, 조남희 "반도성  $BaTiO_3$  소결체 입계의 전위장벽 및 입계저항 특성" 전기전자재료학회논문지. Vol. 12, No. 3, pp. 219-228, 1999.

[9] 이재형, 고중혁, 구상모, 문병무 "PLD기법에 의한 강유전체 SBY/YBCO/LaAlO<sub>3</sub> 헤테로박막의 제작 및 특성" 전기전자재료학회논문지. Vol. 12, No. 2, pp. 165-169, 1999