

## YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Coated Conductor 완충층으로의 응용을 위한 SrTiO<sub>3</sub> 박막의 성장 조건

정준기 · 고락길 · 송규정 · 박 찬 · 김철진\*

한국 전기연구원 초전도응용그룹, \*경상대학교 재료공학부

### Growth Conditions of SrTiO<sub>3</sub> Film on Textured Metal Substrate for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Coated Conductor

J. K. Chung, R. K. Ko, K. J. Song, C. Park and C. J. Kim\*

Applied superconductivity Laboratory, Korea Electrotechnology Research Institute

\*Division of Materials Science & Engineering, Gyeongsang National Univ.

#### 요 약

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBCO) coated conductor의 완충층 구조를 개선하기 위하여 2축배향된 Ni-3 wt%W 합금 기판위에 단일 완충층으로 SrTiO<sub>3</sub>(STO) 박막을 증착하였다. YBCO와 STO 박막은 펄스레이저 증착법으로 성장시켰다. STO 박막의 표면은 증착온도에 따라 다른 미세조직을 보여 주었고, XRD 분석에서는 STO와 YBCO 박막이 금속기판의 배향성을 가지면서 성장되었음을 알 수 있었다. 액체질소 온도에서 1.2 MA/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도와 86 K의 임계온도를 가지는 짧은 길이의 coated conductor를 STO 단일완충층을 이용하여 제조하였다.

#### Abstract

SrTiO<sub>3</sub> (STO) thin films were deposited on the biaxially textured Ni-3 wt%W alloy substrates to be used as a single buffer layer for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) coated conductor. Thin films of YBCO and STO were deposited using pulsed laser. The deposition condition for epitaxial growth of STO on the textured metal was identified, and YBCO coated conductor with a single STO buffer layer with critical current density of 1.2 MA/cm<sup>2</sup> at 77 K under zero magnetic field and critical temperature of 86 K, was fabricated.

#### 1. 서 론

고온 초전도체 상용화의 일환으로 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (BSCCO)계와 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBCO)계를 이용하여 초전도 전력기기에 이용할 수 있는 선재를 제조하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. YBCO coated conductor는 2세대 초전도 선재로 금속테이프 위에 YBCO 박막을 포함한 다층의 산화물 박막을 증착하는 방법으로 제조된다. 초전도층의 집합조직을 얻는 방법에 따라 RABiTS(rolling assisted biaxially textured substrate), IBAD(ionized

beam assisted deposition), ISD(inclined substrate deposition) 등의 공정으로 구분된다.<sup>1-3)</sup>

YBCO coated conductor는 입계에서의 약한 coupling 때문에 인접한 입계간의 배열각이 10° 이상일 때는 임계전류 밀도가 저하된다. 그러나 강한 pinning 특성으로 인해 자기장하에서 임계전류 밀도 감소가 적으며 in-plane 과 out-of plane 입자 배열성을 높인다면 높은 임계전류 밀도를 얻을 수 있다.

Coated conductor는 초전도층을 포함하는 다층의 산화물 박막으로 구성되어 있다. 다층의 산화

물 박막은 열이나 전자빔을 이용한 증발 증착법, 스퍼터링법, 펄스레이저 증착법 (pulsed laser deposition; PLD), liquid phase epitaxy(LPE), metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) 및 metal-organic decomposition(MOD) 등의 공정을 이용하여 증착된다. 이러한 증착공정들은 각각 장·단점이 있는데, 이 중에서 PLD법은 고가의 장비가 필요하다는 단점에도 불구하고, 현재까지 초전도층과 완충층을 균일하게 빠른 속도로 제조하는데 가장 적합한 방식으로 인식되고 있다.<sup>4)</sup>

초기에는 금속기판인 Ni 위에 YBCO 박막을 증착하였으나 Ni 원자들이 YBCO 박막층으로 확산하여 초전도 특성을 저하시키는 결과를 초래하였다.<sup>5)</sup> 이러한 금속기판의 확산 침투를 방지하기 위하여 금속기판과 초전도층 사이에 완충층이 있는 초전도층/다층완충층/금속기판의 다층 박막형태로 이루어져 있다. 가장 일반적으로 사용되는 완충층은  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$  등의 구조를 가진다. 이러한 다층 산화물 박막을 2축배향성을 가지는 금속테입에 증착하여 제조되는 coated conductor를 만들기 위하여 각 층의 최적화된 증착 방법과 조건들이 제시되고 있다. 완충층은 앞에서 언급한 바와 같이 금속기판의 확산 방지와 화학적으로 기판과 초전도 박막에 모두 안정적이며 기판과 초전도층사이의 중간 값의 열팽창계수를 가지는 재료를 이용하여 박막의 crack을 억제하기도 하며 epitaxial한 박막 성장을 위해 격자상수 값이 중간인 재료를 이용한다.<sup>6)</sup>

이러한 다층 박막 제조공정의 단순화와 경제성을 개선하고자 단일 완충층으로 YBCO coated conductor를 제조하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 미국의 Oak Ridge 국립 연구소에서는  $\text{LaMnO}_3$  (LMO),  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO), yttria-stabilized zirconia (YSZ), 전도성 산화물인  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 계에 대한 물성들이 보고되고 있다.<sup>7-10)</sup> 본 연구에서는 단일 완충층의 후보로서 perovskite 구조를 가지는  $\text{SrTiO}_3$ (STO) 박막을 금속기판에 증착하였다. STO는 YBCO와의 격자정합성(3%)이 아주 우수하여 단결정 기판으로 YBCO 박막 성장에 많이 이용되어지고 있기에 금속 기판 위에 epitaxially 증착 될 수 있다면 단일완충층으로 사용될 수 있

을 것으로 기대되어진다.

## 2. 실험 방법

2축 배향성을 가지는 Ni-3 wt%W(Ni-3W) 금속테이프에 PLD 법으로 STO 산화물 박막을 증착하였다.  $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  크기의 금속기판을 silver paste를 이용하여 히터에 고정시켰다. 타겟면과  $30^\circ$ 의 각도로 입사되는 KrF 엑시머 레이저(Lamda Physik LPX 220i, 248 nm, focusing된  $1\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  크기의 레이저빔)(Fig. 1)와 타겟과 기판 사이의 거리 65 mm, 기판 온도  $670\sim 730^\circ\text{C}$ , 레이저 에너지 밀도  $1.7\text{ J}/\text{cm}^2$ 를 이용하였다. 금속기판의 산화 방지를 위하여 환원 분위기 ( $\text{Ar}/4\%\text{H}_2 = 200\text{ mTorr}$ )에서 가열하여, 증착온도에 도달하면  $5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  이하의 고진공상태에서 얇은 두께의 STO seed층을 성장시킨 후,  $0.1\sim 10\text{ mTorr}$ 의 산소분압에서 나머지 STO 박막을 증착하였다. 이렇게 성장된 STO 박막의 증착율은  $0.04\text{ nm}/\text{pulse}$ , 두께는 약  $800\text{ nm}$ 였다. 증착된 STO 완충층은 XRD  $\theta$ - $2\theta$  스캔을 통해 (001) 결정배향성을 확인한 후, YBCO 초전도체를  $780^\circ\text{C}$ ,  $\text{Po}_2 = 200\text{ mTorr}$ ,  $1.7\text{ J}/\text{cm}^2$ 의 레이저에너지 밀도로 증착하였고  $550^\circ\text{C}$ 까지  $5^\circ/\text{min}$ 로 서냉시킨 후 산소를 500 Torr까지 주입하여 25분 동안 후열처리를 하였다.

성장된 박막의 집합조직을 살펴보기 위하여 Bruker사의 D8 Discover XRD와 HI-STAR area detector가 장착된 GADDS(General Area Detector Diffraction System)를 이용하여 X-선 회절분석을 하였고 Philips XL30S Field emission scanning elec-

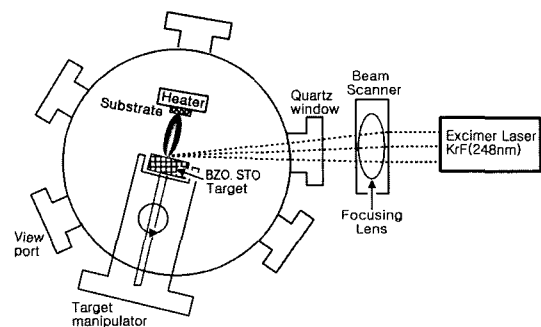


Fig. 1. Schematic diagram of PLD system.

tron microscopy(FE SEM)으로 표면의 미세구조를 관찰하였다. YBCO 박막의 초전도 특성은 4단자법을 이용하여 임계온도(T<sub>c</sub>)와 임계전류밀도(J<sub>c</sub>)를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. SrTiO<sub>3</sub> 완충층 박막 성장

(001)배향성을 가진 Ni-3W기판을 이용하여 670°C, 700°C, 730°C의 증착온도에서 같은 배향성을 가지는 STO 박막을 얻을 수 있었다(Fig. 2). Out-of plane 과 in plane의 입자 배열성을 측정하기 위하여 얻어진 700°C에서 증착된 시편의 ω 스캔과 φ 스캔의 FWHM(full width at half maximum) 값은 Ni-W (002), (111)이 각각 5.4°, 8.2°였으며 STO (002), (110)은 각각 3.8°, 6.9°로 epitaxially 성장되었음을 확인할 수 있었다.

STO 표면의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 행하였다. Fig. 3은 700°C, 730°C에서 증착된 박막의 미세구조를 보여주고 있다. 700°C에서 증착된 STO 표면은 매우 치밀하고 평탄함을 보였고 크랙도 관찰되지 않았다. 이에 비해 730°C에서 증착된 표면은 기지상에 결정립들이 성장한 것이 관찰되었고 700°C에서 증착된 시편과 비교시 평탄하지 못했다. 이러한 표면의 거칠기는 YBCO

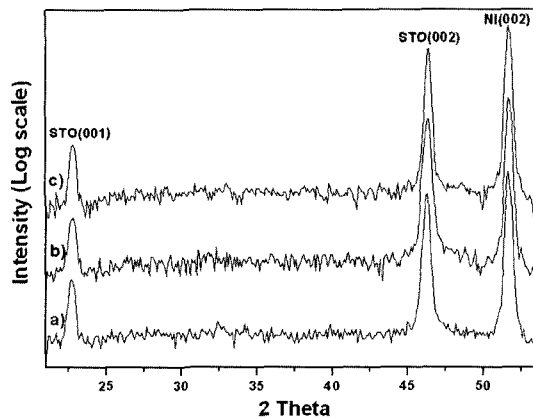


Fig. 2. Typical XRD  $\theta$ - $2\theta$  patterns of SrTiO<sub>3</sub> buffer layers grown on the biaxially textured Ni-3 wt%W alloy substrates at substrate temperatures of (a) 670°C, (b)700°C, and (c) 730°C.

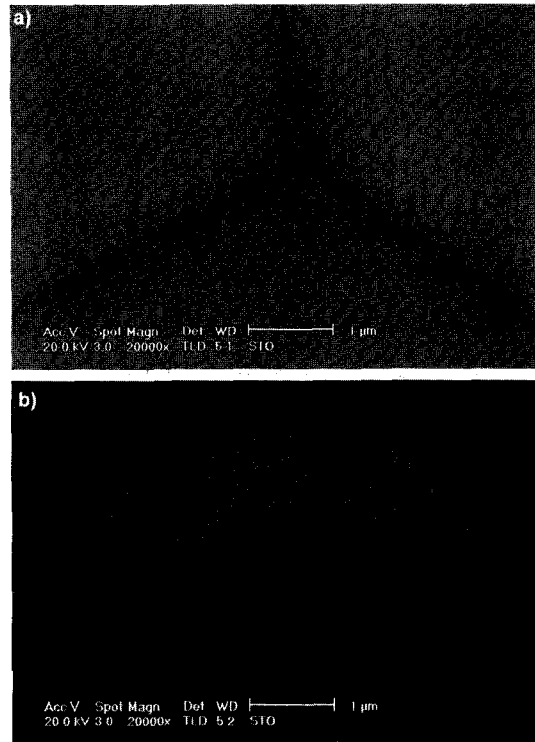


Fig. 3. SEM micrographs of the as-deposited SrTiO<sub>3</sub> surfaces. (a) 700°C and (b) 730°C.

박막 증착시 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 사료된다.

#### 3-2. YBCO 초전도 박막 성장과 물성

Ni-3W 금속기판의 집합조직을 유지하면서 STO 완충층이 (001)로 배향된 것을 확인한 후 YBCO 박막을 증착하였다. YBCO 박막의 증착율은 0.05 nm/pluse, 두께는 250 nm였다. XRD  $\theta$ - $2\theta$  스캔 결과 YBCO가 c 축만으로 성장되었음을 알 수 있었고 NiO 피크는 관찰되지 않았다(Fig. 4). Fig. 5는 YBCO/STO/Ni-3W 다층박막의 in-plane 과 out-of plane의 집합조직을 보여 주고 있다. Ni-3W 기판에 증착된 STO의 ω 스캔과 φ 스캔의 FWHM 값이 각각 STO(002) = 3.8°, STO(110) = 6.9°일 때, in-situ로 성장시킨 YBCO 박막은 YBCO(005) = 3.1°, YBCO(103) = 7.4°을 나타내어 YBCO 초전도 박막층이 epitaxial하게 성장되었음을 알 수 있었다.

YBCO 박막표면에서는 초전도상과 out-growth

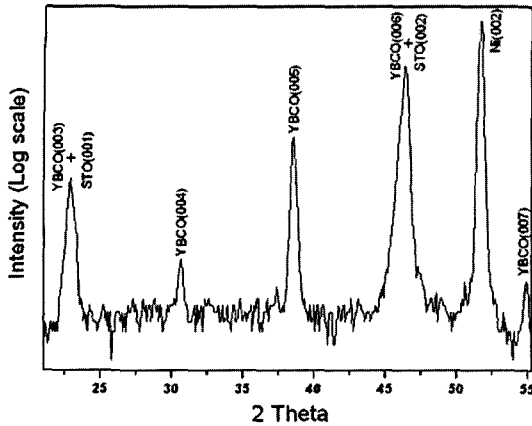


Fig. 4. Typical XRD  $\theta$ - $2\theta$  pattern for YBCO film deposited on STO buffered Ni-3 wt%W tape.

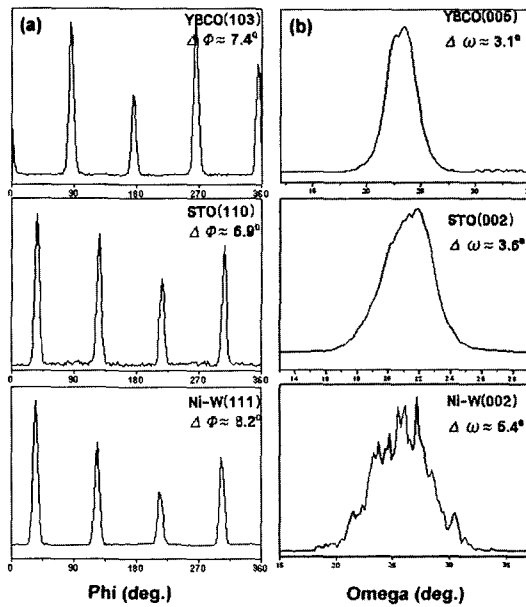


Fig. 5. XRD (a)  $\phi$  scans and (b)  $\omega$  scans-rocking curves for YBCO/STO/Ni-W structure.

된 2차상이 보였는데 입자 크기는 20~30 nm였다 (Fig. 6). 이와 같은 2차상의 확인을 위하여 EDS 분석을 시도하였으나 FE-SEM의 탐침 크기가 입자보다 커 조성 분석이 불가능하였다. 고온 초전도체의 간섭길이 (coherence length)가 30~300 nm임을 고려하면 이러한 나노 크기의 입자들은 YBCO 초전도체 내에서 pinning center로 작용하여 자기장에서의 임계전류 ( $I_c$ ) 특성에 도움이 되리라고 사

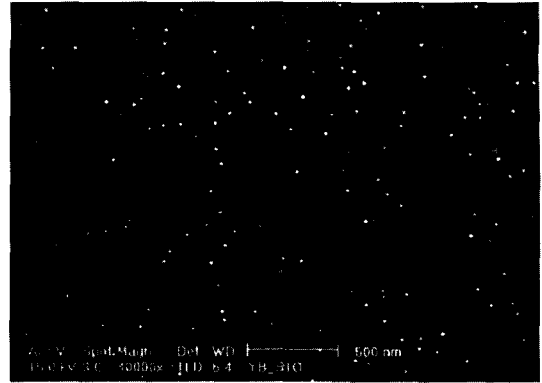


Fig. 6. SEM micrographs of the YBCO film deposited at 780°C,  $P(O_2) = 200$  mTorr and laser energy density of 1.7 J/cm<sup>2</sup>.

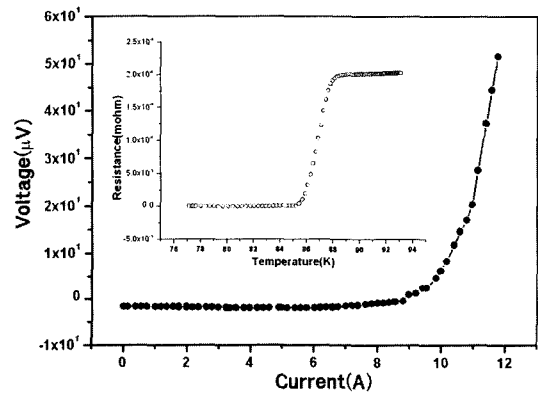


Fig. 7.  $I_c$  and  $T_c$  measurements for the YBCO films on the STO buffered Ni-W substrate.

료된다.

STO 박막이 670°C, 730°C에서 증착된 경우 구위에 증착된 YBCO의 임계온도 ( $T_c$ )는 77 K 이하였다. 이것은 STO층이 확산방지역할을 하지 못하여 Ni 등의 금속이 초전도층에 확산되어  $T_c$ 의 저하를 가져온 것으로 추정된다. 700°C에서 증착된 STO 완충층에 성장시킨 YBCO 박막은 77 K에서  $I_c = 8.96$  A, 임계전류밀도 ( $J_c$ )가 1.2 MA/cm<sup>2</sup>이었다. 이 시편의  $T_c$ 는 86 K였다 (Fig. 7).

기존의 단일 완충층 연구에서 LMO (rf-sputtering),<sup>7)</sup> YSZ (PLD),<sup>8)</sup> LSMO (rf-sputtering),<sup>9)</sup> LZO (sol-gel)<sup>10)</sup> 등의 단일 완충층을 이용하여 각각 1.2 MA/cm<sup>2</sup>, 1 MA/cm<sup>2</sup>, 0.5 MA/cm<sup>2</sup>, 2 MA/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도 (77 K)를 가지는 coated conductor가 제조된

바 있다. 본 실험에서는 이제까지 보고된 바 없는 STO 단일완충층을 사용하여 초전도특성이 우수한 coated conductor를 제조하였으며, 유전체 박막 응용 목적으로 많이 연구되어 그 증착기구 및 증착조건 등이 잘 알려져 있는 STO가 coated conductor의 단일 완충층으로 사용될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

다층의 산화물 박막으로 이루어진 coated conductor의 완충층 구조를 단순화 시키기 위하여, SrTiO<sub>3</sub> 박막을 단일 완충층으로 사용하기 위한 연구를 수행하였다. 2축배향된 Ni-3W 금속기판위에 펄스레이저 증착법으로 STO 박막을 증착한 후 YBCO 박막을 성장시켰다. 700°C에서  $5 \times 10^{-6}$  Torr 이하의 고진공상태에서 STO seed층을 성장시킨 후 P(O<sub>2</sub>) = 10 mTorr에서 800 nm 두께로 나머지 박막을 증착하였다. STO 박막이 금속기판의 2축배향성을 가지며 성장되는 것을 확인할 수 있었고, in-situ로 YBCO 박막을 성장시켜  $J_c(77\text{ K}) = 1.2\text{ MA/cm}^2$ ,  $T_c = 86\text{ K}$ 인 YBCO coated conductor를 제조하였다. STO 박막이 단일 완충층으로의 역할을 할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도응용기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- 1) Norton, D. P., Goyal, A., Budai, J. D., Christen, D. K., Kroeger, D. M., Specht, E. D., He, Q., Saffian, B., Paranthaman, M., Klabunde, C. E., Lee, D. F., Sales, B. C. and List, F. A., *Science*, **274**, 755 (1996).
- 2) Iijima, Y., Tanabe, N., Kohno, O. and Ikeno, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 769 (1992).
- 3) Hasegawa, K., Fujino, K., Mukai, H., Konishi, M., Hayashi, K., Sato, K., Honjo, S., Sato, Y., Ishii, H. and Iwata, Y., *Applied Superconductivity*, **4**, 487 (1996).
- 4) Singh, Rajiv K. and Kumar, D., *Mat. Sci. and Eng.*, **22**, 113 (1998).
- 5) Champagne, B. et al., *Supercon. Sci. and Tech.*, **2**, 25 (1989).
- 6) Char, K., Coclough, M. S., Lee, L. P. and Zaharchuk, G., *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2177 (1991).
- 7) Aytug, T., Paranthaman, M., Kang, S., Zhai, H. Y., Christen, H. M., Vallet, C. E., Sathyamurthy, S., Goyal, A. and Christen, D. K., *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, **13**, 2661 (2003).
- 8) Park, C., Norton, D. P., Verebelyi, D. T., Christen, D. K. and Budai, J. D., *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2427 (2000).
- 9) Aytug, T., Paranthaman, M., Kang, B. K., Sathyamurthy, S., Goyal, A. and Christen, D. K., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2205 (2001).
- 10) Sathyamurthy, Srivatsan, Paranthaman, M., Parans, Zhai, Hong-Ying, Kang, Sukill, Christen, Hans M., Vallet, C. E., Goyal, A., Christen, D. K., Cantoni, Claudia, Goyal, Amit and Martin, Patrik. M., *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, **13**, 2658 (2003).