

Effect of the Buffered-template on the Property of YBCO Superconducting Film Deposited by MOCVD Method

Byung-Hyuk Jun^{*,a}, Jun-Kyu Choi^b, Chan-Joong Kim^a

^a Nuclear Nanomaterials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, Korea

^b Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

Received 11 August 2006

MOCVD 법에 의해 제조된 YBCO 초전도 박막의 물성에 대한 완충층 템플릿의 영향

전병혁^{*,a}, 최준규^b, 김찬중^a

Abstract

YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films were deposited on various buffered-templates by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). Three different templates of CeO₂/YSZ/CeO₂/pure-Ni (CYC), CeO₂/YSZ/Y₂O₃/Ni-3at.%W (YYC) and CeO₂/IBAD-YSZ/stainless steel were used. The Ni and Ni-W alloy tapes were biaxially textured by cold rolling and annealing heat treatment. The dense YBCO films were grown on both the IBAD and YYC templates with no microcrack, while the YBCO films on the CYC templates were grown with the formation of microcracks and NiO. The YBCO film on the YYC template showed the higher I_c than that on CYC template. Especially, the IBAD templates with a thin CeO₂ (type I) and thick CeO₂ (type II) top layer were used to compare the deposition nature of the YBCO on them. Comparing the current property of the YBCO films on IBAD templates, the YBCO film deposited on thick CeO₂ layer was better than the film on thin CeO₂ layer.

Keywords : YBCO coated conductor, MOCVD, buffered-template

I. 서론

세계적으로 2세대 고 임계 전류 초전도 선재를 개발하려는 연구가 진행되고 있다 [1, 2]. 지난 10여년간 BSCCO powder-in-tube 기술에 기반한 1세대 고온 초전도 선재를 개발, 제조하

여 왔다. Bi계 고온 초전도체와 비교하였을 때 2세대 YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) coated conductors는 고 자장하에서도 MA/cm² 급의 더 높은 임계 전류 밀도값을 갖는다.

YBCO coated conductor 기술을 개발하려는 많은 시도가 여러 증착법에 의하여 연구되고 있다. 스퍼터링(sputtering), 증발법 (evaporation) 그리고 펄스레이저 증착법 (pulse laser deposition

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275
e-mail : bhjun@kaeri.re.kr

PLD)과 같은 물리적 증착 공정이 먼저 시도되었다. 반면 1988년 화학 증착법 (chemical vapor deposition, CVD)에 의하여 처음으로 YBCO 초전도 박막을 증착한 이후로 [3] 장비와 유기 금속 (metal organic, MO) 소스에 대한 많은 연구가 행하여져 왔다. MOCVD 법에 의한 박막의 증착은 장비의 단순함과 빠른 증착 속도 그리고 기판의 모양과 크기에 큰 구애를 받지 않는다는 점등이 장점으로 알려져 있다. 반도체 공정과 같은 산업체에서 이미 입증된 바와 같이, 화학 증착법에는 많은 장점을 갖고 있지만 장비와 증착이 되는 물질에 따라 문제점이 발생하기도 한다. YBCO 화학 증착의 경우, 각 원소의 MO 소스 물질로는 모두가 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate (tmhd) 계열의 고체 소스를 사용한다. 그런데 예전의 고체 소스를 각각 증발시켜 증착을 하는 경우, 재현성이 좋지 않은 결과를 보였다. 이것은 주로 Ba(tmhd)₂에 의한 것으로 소스 자체가 불안정하고 증발이 어렵기 때문이다. 이를 개선하기 위하여 본 연구에서는 용매에 고체 소스들을 함께 녹인 용액을 이용하여 실험의 재현성을 높이는 방법을 채택하였다. MOCVD 법을 이용한 YBCO coated conductor로의 응용이 세계적으로 많지는 않지만 일본, 미국, 유럽등의 일부 기관에서 연구되고 있다 [4-6]. 일본의 경우는 non-textured Ag 기판위에 YBCO 장선재를 제조하고 있으며 미국과 유럽의 경우는 ion-beam assisted deposition (IBAD) 또는 rolling assisted biaxially textured substrates (RABiTS) 템플릿 위에 선재를 제조하고 있다. 이들은 모두가 고체 소스를 용매에 녹이는 방식을 채택하고 있으며 단결정 및 금속 템플릿등에 YBCO 박막을 제조하였는데 반응 챔버에 용매의 유입 여부가 차이점으로 들 수 있다. 본 연구에서는 양질의 YBCO 박막 제조를 위하여 용매가 반응 챔버로 들어가지 않는 cold-wall 형태의 MOCVD 시스템을 제작, 박막을 제조하였다.

높은 임계전류를 가진 선재 제조를 위해 완충층 (buffer layer) 구조는 중요하다. 완충층의 재료 형태, 결정 방향, 두께등은 금속 기판에서 초

전도층으로의 금속 원소들의 확산 거동을 결정하는 중요한 인자이다. 본 논문에서는 MOCVD 시스템에서 다양한 완충층 템플릿 (buffered-template) 위에 YBCO 박막 성장 거동을 알아보고자 단일 액상 소스를 이용해 MOCVD에 의해 증착하였다. 여러 템플릿 위에 증착된 YBCO 초전도 박막의 임계 온도, 임계전류, 결정방향 그리고 표면 형상등을 관찰하였다.

II. 실험방법

Y(tmhd)₃, Ba(tmhd)₂, Cu(tmhd)₂의 chelating 금속 유기 화합물은 New Chemical Materials사의 제품을 사용하였다. 액체 소스를 만드는 모든 공정은 습기에 의한 오염을 막기 위해 글러브박스 안에서 행하여졌다. 단일 액체 소스는 50 ml의 THF (tetrahydrofuran, Aldrich Ltd., USA)에 유기금속 고체소스를 용해시켜 만들었다. 이때 유기금속 고체소스 Y : Ba : Cu (tmhd)의 몰비율은 1 : 2.1 : 2.9로 고정했다 [7-9]. Glass fiber tape를 사용하여 유기용매가 들어가지 않고 용질만 들어가도록 설계되어있다. 즉, 이 용액에 유리 섬유 테이프를 적신후 소스 증발 챔버 reel에 건다. 진공을 뽑아가며 테이프를 이송시키면서 용액내 용매를 증발시키고 유기금속 소스 용질만 테이프에 남게된다. 이후 증발 온도를 300도, 운반 온도를 320도에 세팅한 후 테이프를 이송시키면 소스가 증발하면서 증착 챔버내로 유입된다. 이송되는 중간 부분에서 산소와 만나게 되고 증착 챔버내에서 박막 성장이 이루어진다. Fig. 1은 MOCVD 장치의 개략도를 보여준다.

YSZ (yttria stabilized zirconia), Y₂O₃, CeO₂ 등으로 이루어진 RABiTS 템플릿은 reactive sputtering 과 evaporation 법에 의해 제조되었다. IBAD-YSZ 템플릿은 독일 IFM사에서 만들어졌다. 사용된 RABiTS과 IBAD 템플릿의 폭은 각각 5 mm와 4 mm, 길이는 12 mm 이었다. 사용된 템플릿의 구조를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 보듯이 CYC (CeO₂/YSZ/CeO₂/textured Ni), YYC (CeO₂/

YSZ/Y₂O₃/textured Ni-3at.%W), IBAD I & II (CeO₂/IBAD-YSZ/stainless steel, I과 II번 타입은 각각 두겹고 얇은 CeO₂층을 갖는다) 구조의 3가지 형태의 템플릿을 사용하였다.

완충층 템플릿은 증착 온도에서 20분간 예열된 후 YBCO 박막 증착을 시작하였으며 증착 후 산소 분위기에서 500도, 10시간 동안 열처리를 행하였다.

상 분석은 x-ray diffraction (XRD)를 이용하였

으며 energy dispersion spectroscopy (EDS) 시스템을 장착한 scanning electron microscope (SEM)를 이용하여 원소 조성비와 표면 형상을 관찰하였다. 임계 온도 및 임계 전류는 4 단자법으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 3은 증착온도 710도에서 세가지 다른 템플릿에 증착된 YBCO 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 비교적 낮은 증착 온도에서 제조된 모든 샘플에서 47도 근처 작은 (200) a-축 성장을 갖는 (001) c-축 성장을 보여준다. CYC 완충층의 경우, CVD 공정중 Ni의 산화에 의한 NiO (111) 피크가 나타났다.

Fig. 4는 같은 템플릿 위에 증착 온도 790도에서 증착한 YBCO 박막의 XRD 패턴을 보여준다. Fig. 3의 XRD 결과와 비교하여 모든 샘플에서 a-축 성장이 발견되지 않았다. CYC 완충층에서 NiO (111) 피크는 여전히 존재하였지만, YYC 완충층에서는 관찰할 수 없었다. 이것은 YYC 완충층이 CYC 보다 Ni 산화에 있어 더 안정적이라는 것을 의미한다. NiO의 형성은 버퍼 구조에 의한 것 뿐만 아니라 Ar-4%H₂ 환원 분위기를 사용함으로써 억제할 수 있다고 알려져 있다 [10].

양질의 YBCO 박막 형성을 위하여 완충층 템플릿의 표면 형상이 중요한 요인이라 할 수 있다. 그것을 알아보기 위해 각 템플릿을 YBCO 박막의 증착 온도인 790도로 소스 공급 없이 가열만 시켰다가 상온으로 냉각시켰다. 열처리된 시편들의 표면을 SEM으로 관찰하였고 각 템플릿에 증착되어진 YBCO 박막 표면을 비교해 보았다. 템플릿 가열 공정 후 Fig. 5(a)에 보듯이 CYC 템플릿에 비교적 깊고 넓은 균열이 생성되었다. 그 균열은 교차되어 연결되어있고 작은 NiO 입자들이 균열을 따라 발견되었다. Ni 기판과 CeO₂ 박막 사이의 열팽창 차이 또는 격자 불일치로 인한 스트레스로 미세 균열을 생성시킬 수 있다 [11]. 첫 번째 완충층에

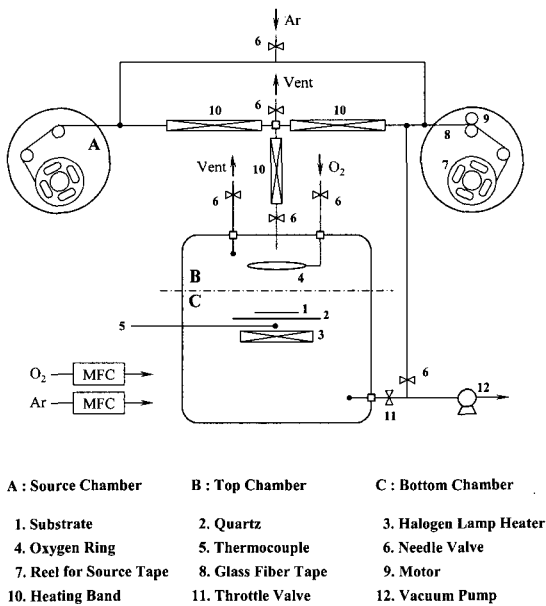


Fig. 1. Schematic diagram of cold-wall type MOCVD system.

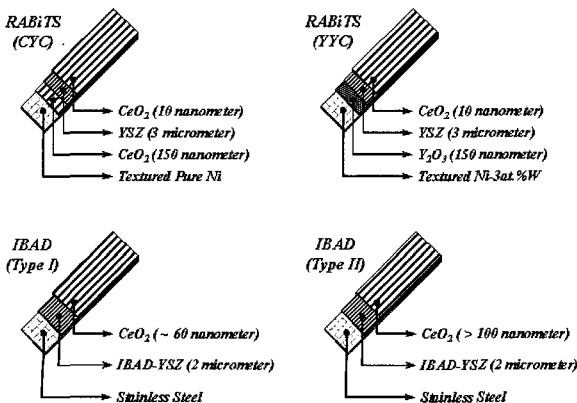


Fig. 2. Architecture of the templates used in this study.

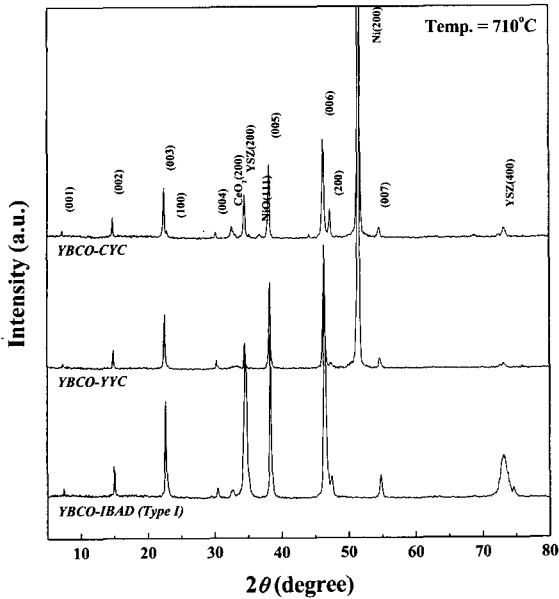


Fig. 3. XRD patterns of the YBCO films deposited on various templates at 710°C.

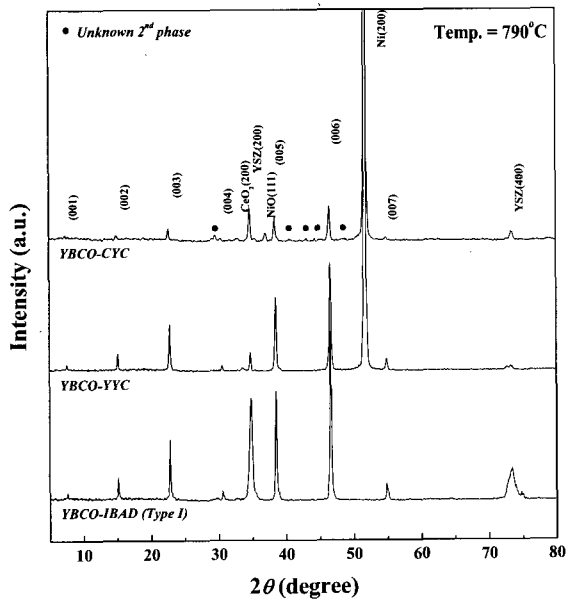


Fig. 4. XRD patterns of the YBCO films deposited on various templates at 790°C.

형성된 균열은 계속해서 그 다음에 증착된 박막으로 쉽게 진행되어 나갈 수 있다. 결과적으로 Fig. 5(b)에서 관찰되는 것처럼 YBCO 층의

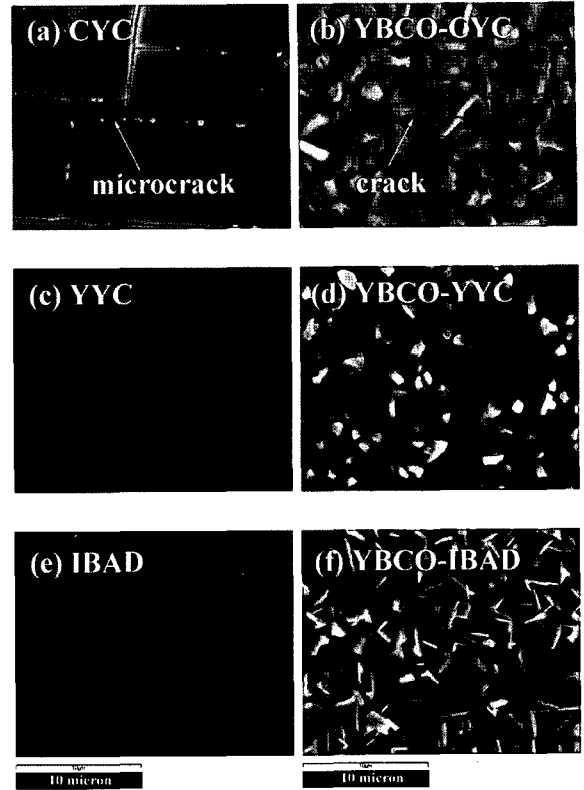


Fig. 5. SEM surface morphologies of the templates annealed at 790°C and cooled to room temperature and the YBCO films deposited on the three templates: (a) CYC, (b) YBCO-CYC film; (c) YYC, (d) YBCO-YYC film; (e) IBAD (Type I), (f) YBCO-IBAD (Type I) film.

표면에 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 미세 균열이 없는 YYC 또는 IBAD 템플릿의 경우, YBCO 박막에도 균열이 형성되지 않았다. (Fig. 5(c) - 5(f) 참조)

Fig. 6은 다양한 완충층 템플릿 위에 증착 온도에 따른 YBCO 박막의 임계전류 (I_c) 변화를 보여준다. CYC 템플릿 위에 증착된 YBCO 박막의 경우 많은 균열과 NiO 상 형성으로 인하여 대부분의 증착 온도 구간에서 낮은 임계전류를 보여주었다. YYC 또는 IBAD (type I) 템플릿 위에 증착된 YBCO 박막의 경우, 증착 온도가 증가함에 따라 임계전류는 감소하였다. Fig. 3과 4의 XRD 분석 결과 710도에서 약간의 a-축 성장을 보여주었으나 대부분 c-축 성장으로

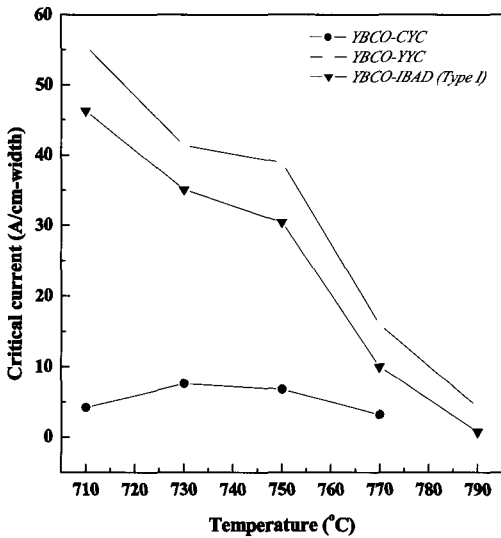


Fig. 6. Variation of critical currents of the YBCO films deposited on various buffered substrates as a function of a deposition temperature.

이루어졌으며 790도에서 증착된 박막은 거의 c-축 성장을 보여주었다. 그러나 초전도 임계 물성은 거시적인 상 분석 결과만으로 판단할 수 없으며 고온으로 갈 수록 기판으로부터의 금속 이온 확산, 조대한 2차상 생성 등으로 인하여 초전도 성질을 저하시키는 것으로 사료된다. 이전 미세구조 연구에서 낮은 증착 온도에서 낮은 증착 속도를 갖고 성장된 YBCO 박막이 박막내 미세한 2차상을 갖고 있어 좋은 초전도 임계 성질을 보여주었다 [9]. 즉, 증착 온도에 따른 임계전류 특성의 변화는 a-, c-축 성장, 금속기판으로부터의 확산 그리고 초전도 박막내 2차상 분포등의 여러가지 영향을 받는 것으로 판단된다. 참고로 700도 이하의 증착 온도에서 제조된 YBCO 박막의 경우, c-축 성장이 급격히 줄어들고 a-축 성장이 우세하였으며 전반적인 작은 XRD 피크에서 유추할 수 있듯이 상 생성이 잘 안되어 낮은 임계전류를 보여주었다.

전체 온도 범위에서 다른 템플릿과 비교해 YBCO-YYC 경우가 가장 높은 I_c 값을 보여주었다. 710도에서 증착된 YBCO-YYC 박막의 T_c 와 I_c 의 값은 각각 87.9 K과 55.5 A/cm-width 이

다. 같은 710도에서 제조된 YBCO-IBAD 박막의 T_c 와 I_c 값은 각각 88.2 K과 46.3 A/cm-width 이었다. 반면에 730도에서 증착된 YBCO-CYC의 경우, T_c 와 I_c 값은 각각 84.8 K과 7.6 A/cm-width 이었다.

위의 결과로부터 완충층의 구조가 높은 임계 성질을 갖는 YBCO 박막 성장에 매우 중요함을 알 수 있다. 그것을 확인하기 위하여 두께 60 nm의 상대적으로 얇은 CeO_2 (type I)와 두께 100 nm 이상의 두꺼운 CeO_2 (type II)를 top layer로 갖는 2개의 서로 다른 IBAD 템플릿을 준비하였다. 이때 YSZ 완충층의 두께는 2 마이크로 이었다. (Fig. 2 참조) Fig. 7은 같은 증착 조건 하에서 두 형태의 IBAD 템플릿에 제조된 YBCO 박막의 전류-전압 곡선 (I-V curve)을 나타낸다. 그림에서 보듯이 type II 템플릿에 제조된 YBCO 박막의 I_c (36.3 A/cm-width) 값이 type I에 제조된 박막의 I_c (10.0 A/cm-width) 보다 높게 나타난다. 높은 I_c 의 YBCO를 성장시키는데 있어서 비록 완충층 두께에 적절한 값이 있겠지만 두꺼운 CeO_2 완충층이 얇은 CeO_2 보다 더 우수하다는 것을 나타낸다.

독일에서 구매한 두 종류의 IBAD 템플릿의 버퍼층 구조는 모두 $CeO_2/IBAD-YSZ/SS$ 인데,

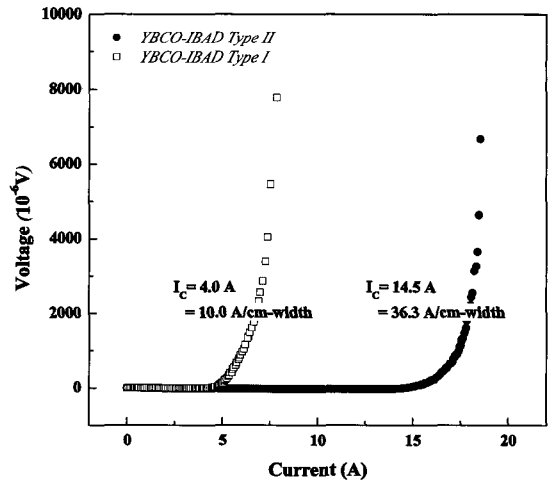


Fig. 7. Current-voltage curves of the YBCO films deposited at 770°C on the IBAD templates with thick and thin CeO_2 top layers.

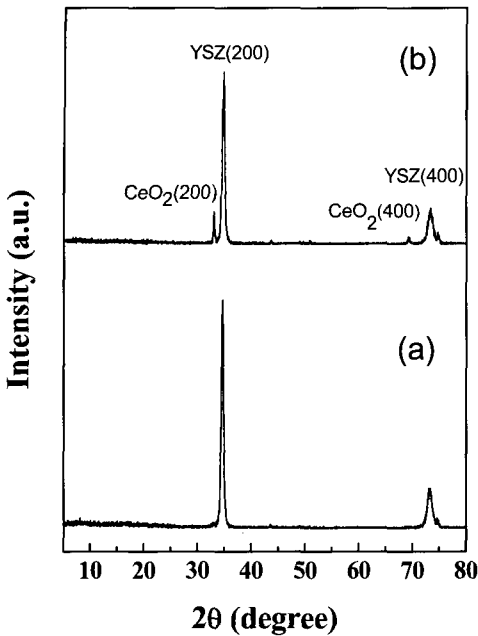


Fig. 8. XRD patterns of (a) IBAD-I and (b) IBAD-II templates.

IBAD-1 템플릿의 경우 CeO_2 막의 두께가 상당히 얇아 XRD 분석상에서 피크가 검출되지 않았다. 반면 IBAD-2의 경우는 CeO_2 층의 두께가 상대적으로 두꺼워 XRD 피크가 존재함을 볼 수 있다 (Fig. 8 참조).

IV. 결론

MOCVD 법에 의해 제조된 YBCO 초전도 박막 물성에 대한 여러 완충층 템플릿 영향을 알아보았다. 완충층의 열적 안정성이 초전도 물성에 영향을 주는 중요한 원인이라는 것을 알 수 있었다. CYC 템플릿은 YBCO 박막 증착 온도에서 템플릿 자체에 미세 균열이 많이 관찰되었고 그 위에 증착된 YBCO 박막도 마찬가지로 균열이 있음을 보여주었다. 그러나 YYC와 IBAD 템플릿 위에서는 균열이 발견되지 않았다. YYC와 IBAD 템플릿 위에서 증착된 YBCO 박막의 임계 전류 특성은 CYC 템플릿 위에 증착된 것보다 우수하였다. IBAD 템플릿

에서 CeO_2 층 두께의 변화는 YBCO 박막의 임계 전류 특성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 상대적으로 두꺼운 CeO_2 층 위의 YBCO-IBAD 박막에서 더 높은 임계전류를 얻을 수 있었다.

이로부터 우수한 초전도 선재의 물성을 얻기 위하여 고온에서 열적으로 안정적인 완충층 템플릿의 구조와 양질의 완충층의 제조가 중요하다라는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klaubunde, E. Harfield, V. K. Sikka, *Appl. Phys. Lett.* 69 (12), 1795 (1996).
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno, *Appl. Phys. Lett.* 60 (6), 769 (1992).
- [3] A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. J. Cukauskas, R. Kaplan and R. L. Henry, *Appl. Phys. Lett.* 52 (20), 1743 (1988).
- [4] K. Onabe, T. Doi, N. Kashima, S. Nagaya, T. Saitoh, *Physica C* 378-381, 907 (2002).
- [5] O. Stadel, J. Schmidt, G. Wahl, F. Weiss, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, C. Jimenez, *Physica C* 372-376, 751 (2002).
- [6] S. Donet, F. Weiss, J. P. Senateur, P. Chaudouet, A. Abrutis, A. Teiserskis, Z. Saltyte, D. Selbmann, J. Eickemeyer, O. Stadel, G. Wahl, C. Jimenez, U. Miller, *Physica C* 372-376, 652 (2002).
- [7] B.-H. Jun, J.-K. Choi, H.-J. Kim and C.-J. Kim, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 15 (2), 2751 (2005).
- [8] H.-J. Kim, J. Joo, J.-K. Choi, B.-H. Jun, and C.-J. Kim, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 15 (2), 2767 (2005).
- [9] J.-K. Choi, H.-J. Kim, B.-H. Jun, C.-J. Kim, *Physica C* 426-431, 920 (2005).
- [10] T. J. Jackson, B. A. Glowacki, J. E. Evetts, *Physica C* 296, 215 (1998).
- [11] A. O. Dikovska, P. A. Atanasov, R. I. Tomov, S. H. Tonchev, D. Ts. Sapundjiev, *Vacuum* 69, 273 (2003).