

Effects of CeO₂ Buffer Layer on Critical Current of YBCO Thin Films grown on Sapphire Substrate

CeO₂ 완충층이 사파이어 기판에 성장된 YBCO 박막의 임계전류에 미치는 영향

Hae-Ryong Lim^{***}, In-Seon Kim^{*}, Dong Ho Kim^{**},
Yong Ki Park^{*} and Jong-Chul Park^{*}

임해룡^{***}, 김인선^{*}, 김동호^{**}, 박용기^{*}, 박종철^{*}

^{*}Korea Research Institute of Standards and Science,
P. O. Box 102, YuSong, Taejeon 305-600, Korea

^{**}Department of Physics, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea.

^{*}대전광역시 유성우체국 사서함 102, 한국표준과학연구원, 초전도그룹
^{**}영남대학교, 물리학과

CeO₂ buffer layers and in-situ YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) thin films were grown by pulsed laser deposition method on R-plane sapphire substrates. Superconducting properties and surface morphologies of YBCO thin films exhibit strong dependence on the crystallinity of CeO₂ buffer layer. The best a-axis oriented CeO₂ buffer layers could be grown at 800 °C of deposition temperature, 1.5 J/cm² of laser energy density and 50 mTorr of oxygen pressure. The YBCO thin films on the a-axis CeO₂ buffer layer have $T_C (R=0) \geq 89.5$ K, $\Delta T_C \sim 0.5$ K, and $J_C \geq 3.2 \times 10^6$ A/cm² at 77 K.

1. 서론

사파이어 기판은 다른 단결정 산화물 기판과 비교하여 가격이 저렴하고 5 inch 이상 대면적 기판을 얻을 수 있어, 지금까지 이 기판 위에 고품질의 고온 초전도 박막을 얻기 위해서 많은 노력을 하였다. 그러나, 사파이어 기판과 고온 초전도 산화물간의 격자상수 차이가 크고 화학적 반응으로 인하여 고품질 초전도 박막을 증착시키기에 쉽지 않았다. 그래서, 많은 연구자들이 이를 해결하려고 많이 노력하였는데, 그 대안으로 완충층을 사용하여 화학적 반응을 차단하고, 격자상수 오차도 줄이는 연구를 하였다. 이러한 완충층으로는 SrTiO₃ (STO)[1], MgO[2,3], YSZ[4], CeO₂[3,5,6]등을 이용하였는데, 전반적인 YBCO

박막의 임계전류밀도는 1×10^6 A/cm² 정도로 낮아서 전자소자 응용에 상당한 문제점으로 지적되었다. 이 중에서 CeO₂는 격자상수 오차가 0.5 %이고 fluorite구조로 상당히 안정적인 물질로 완충층으로 주목을 받고있으며 많은 연구가 이루어지고 있다.

본 연구는 R-면 사파이어 기판 위에 YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) 박막을 펄스레이저 증착법으로 증착하였는데, CeO₂ 완충층의 결정방향에 따른 YBCO 박막의 초전도 특성의 변화에 관해서 중점적으로 연구하였다.

2. 실험방법

펄스레이저 증착법으로 R-면 사파이어 기판 위

에 CeO_2 박막과 YBCO 박막을 증착하였다. KrF 엑시머 레이저 (Lambda Physik Compex 205 : $\lambda = 248 \text{ nm}$)의 레이저 빔은 $1.5 \times 6.5 \text{ mm}^2$ 크기로 집광시켜 CeO_2 와 YBCO 타겟에 45° 로 입사시켰으며, 기판과 타겟사이의 거리는 5 cm 로 하였다. YBCO 박막의 증착에는 상용화된 고밀도 YBCO 타겟을 사용하였고, CeO_2 박막의 증착에는 1550°C 에서 10 시간 소결하여 직접 제작한 CeO_2 타겟을 사용하였다. YBCO 박막의 증착율은 1.7 \AA/pulse , CeO_2 박막은 1 \AA/pulse 이었으며, 반복율은 3 Hz 로 하였다. 기판은 열전도도가 우수한 접착제를 사용하여 기판 홀더에 부착하였다. 증착챔버의 기본압력을 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 로 유지한 후, 기판의 온도가 소정의 온도에 도달하면 산소분압과 레이저 에너지를 조절하여 CeO_2 완충층과 YBCO 박막을 in-situ 방법으로 증착하였다. CeO_2 박막의 증착조건은 기판온도 $300 \sim 800^\circ\text{C}$, 산소분압 $10 \sim 400 \text{ mTorr}$, 레이저 에너지밀도 $1 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ 로 변화시키면서 최적의 증착조건을 얻었으며, YBCO 박막의 증착조건은 795°C , 400 mTorr , 1.2 J/cm^2 로 일정하게 유지하였다. X선 회절분석 (XRD)을 이용하여 $\text{CeO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ 박막과 $\text{YBCO/CeO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ 다층막에 대한 결정성을 조사하였으며, YBCO 박막의 표면형상은 주사형 전자현미경 (SEM)과 Atomic Force microscopy (AFM)로 관찰하였고, 전기적 특성은 4단자법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3-1. YBCO 박막의 전기적 특성

그림 1은 R-면 사파이어 기판 위에 증착된 YBCO 박막의 임계전류와 임계전류밀도를 CeO_2 완충층의 유무와 완충층의 증착온도에 대해서 나타낸 것이다. CeO_2 박막은 50 mTorr 의 산소분압과 1.5 J/cm^2 의 레이저 에너지밀도를 일정하게 하고 증착조건 중에서 기판온도만 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 로 변화하였으며, YBCO 박막은 400 mTorr , 1.2 J/cm^2 , 795°C 의 일정한 조건에서 증착하였다. CeO_2 박막의 두께는 약 200 \AA 로 일정하게 하였는데, 이는 본 연구그룹에서 보고한 CeO_2 완충층의 두께의존성에 대한 효과를 바탕으로 설정하였으며[7], YBCO 박막은 1500 \AA 의 두께로 증착하였

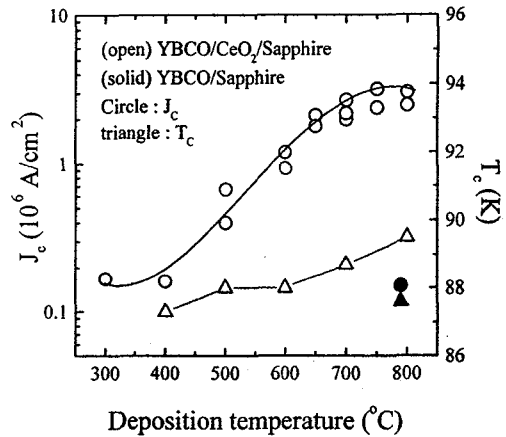


그림. 1. Al_2O_3 ($10\bar{1}2$) 기판 위에 증착된 YBCO 박막의 CeO_2 완충층에 의한 임계전류밀도와 임계온도의 변화 (Circle: J_c , Triangle: T_c).

다. 그림 1에서 YBCO 박막의 임계온도는 indium soldering 방법으로 전극을 대각선 방향으로 나란하게 4단자를 만들어 측정하였다. CeO_2 완충층의 증착온도를 100°C 간격으로 변화시킨 결과 YBCO 박막의 임계온도는 완충층의 증착온도가 높을수록 증가하였으며, 특히 800°C 에서 임계온도 $T_c \sim 89.5 \text{ K}$, 전이폭 $\Delta T \sim 0.5 \text{ K}$, $R_{300\text{K}}/R_{100\text{K}} \sim 3$ 으로 우수한 YBCO 박막의 조건[8]에 부합하였고, CeO_2 증착온도 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 에 대해서 전체적으로 2~3 K 정도의 임계온도 변화를 보였다. 또한, CeO_2 완충층이 없는 YBCO 박막의 임계온도는 87 K 로 낮은 온도에서 증착한 CeO_2 완충층이 있는 YBCO 박막의 임계온도와 비슷한 것을 알 수 있었다. YBCO 박막의 임계전류밀도는 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 사파이어 기판을 사용하여 선폭 $10 \mu\text{m}$, 길이 5 mm 로 Ar 이온 식각법을 이용하여 패터닝 하였으며, 1 cm 당 $1 \mu\text{V}$ 를 기준으로 액체질소온도에서 측정하였다. CeO_2 완충층의 증착온도에 대해서 YBCO 박막의 임계전류밀도는 매우 큰 변화를 보였는데, 300°C , 400°C 인 경우 임계전류밀도는 약 $1.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 이었으며, 증착온도가 높아질수록 임계전류밀도도 증가하는 경향을 보였다. 특히 700°C 이상의 증착온도에서 YBCO 박막의 임계전류밀도는 $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 이상

으로 높게 측정되었고, 750 °C에서 3.2×10^6 A/cm²이었다.

2-2. YBCO 박막의 표면 형상

그림 2는 YBCO/CeO₂/R-Al₂O₃ 박막의 SEM 사진으로 (a)는 CeO₂ 박막의 증착온도가 500 °C인 경우이고, (b)는 800 °C인 경우이다. 그림 2의 (a), (b)를 비교하면, 표면입자의 크기와 밀도가 차이가 나는데, 이를 표 1에 CeO₂ 완충층의 증착온도에 대한 YBCO 박막 표면에 형성된 입자의 밀도로 계산한 것이다. 그림 2에서 표면에 나타난 입자들은 outgrowths와 pinholes인데, 흰 부분은 outgrowths로 YBCO 층에서 결손이 일어난 YBa₂Cu₃O₆, YBa₂Cu₃O₅, Ba₂CuO₃ 등 다른 결정상으로 존재한다고 보고[9]되어 있으며, 검은 부분은 pinholes이다. 그림 2 (a)에서 YBCO 박막의 표면에 나타난 입자들의 크기는 일정하지 않았으며, 입자들의 크기는 0.2~0.5 μm 정도였다. 그림 2 (b)에서는 YBCO 박막 표면에 outgrowths만 관찰되었으며, outgrowths의 크기는 약 0.2 μm로 균일하였고, 이 크기는 YBCO 박막의 grain 크기와 비슷하게 나타났다[10]. YBCO 박막의 grain의 크기를 0.2 μm라고 볼 때 grain의 밀도는 10¹⁰/cm²로 계산할 수 있는데, 표 1은 CeO₂ 박막의 증착온도에 대한 YBCO 박막표면의 입자의 밀도를 이와 같은 방법으로 계산했다. 표 1에서 알 수 있듯이 700 °C이하의 온도에서 증착한 CeO₂ 완충층 위에 성장된 YBCO 박막의 표면에는 outgrowths와 pinholes이 동시에 존재하였으며, CeO₂ 완충층의 증착온도를 증가할수록 YBCO 박막의 표면에 나타난 입자들의 밀도는 줄어드는 경향을 보였으며, 700 °C이상의 증착온도에서는 입자들의 밀도가 대체적으로 일정하게 나타났다.

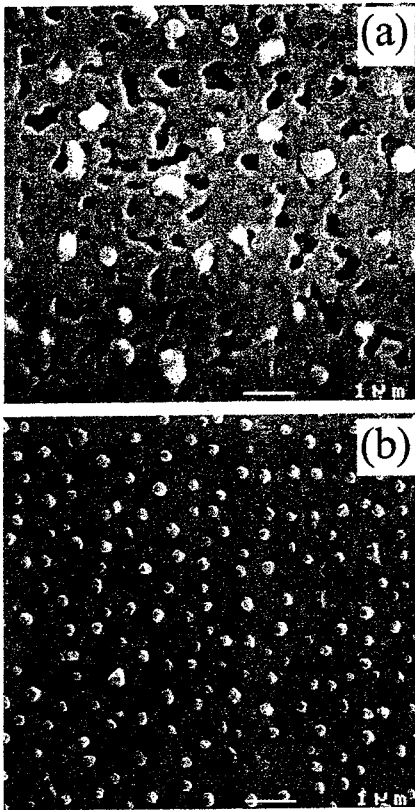


그림 2. CeO₂ 완충층이 있는 사파이어 기판 위에 증착된 YBCO 박막의 SEM 사진으로, CeO₂ 완충층의 증착온도를 (a)는 500 °C, (b)는 800 °C에서 증착하였음.

표 1. CeO₂ 완충층의 증착온도에 따른 YBCO 박막의 표면입자들의 밀도.

CeO ₂ deposition temperature	Outgrowths [10 ⁸ /cm ²]	Pinholes [10 ⁸ /cm ²]	Total particles [10 ⁸ /cm ²]
400 °C	8	24	32
500 °C	7	22	29
600 °C	5	17	23
700 °C	20	-	20
800 °C	20	-	20

2-3. 논의

사파이어 기판 위에 증착된 YBCO 박막은 CeO₂ 완충층의 증착온도에 대해서 많은 변화를 보였다. CeO₂ 완충층은 증착온도에 따라서 결정 방향이 (111)면에서 (200)면으로 변하였는데, 증착온도가 높을수록 완전한 a-축 성장을 하였다[7]. (111) 방향으로 성장된 CeO₂ 박막은 Ce와 O₂가 한 층씩 교대로 쌓인 형태라고 있으며, 격자간격

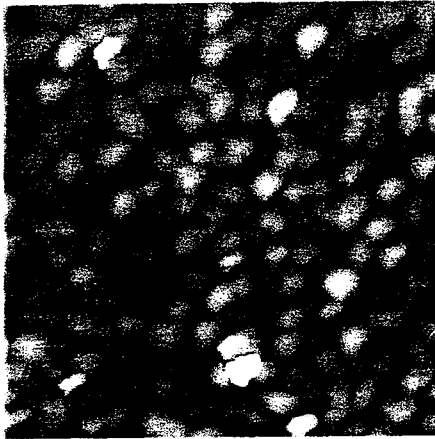


그림 3. R-면 사파이어 기판 위에 증착된 a-축 CeO₂ 박막의 AFM 사진 (크기: 1 μm×1 μm).

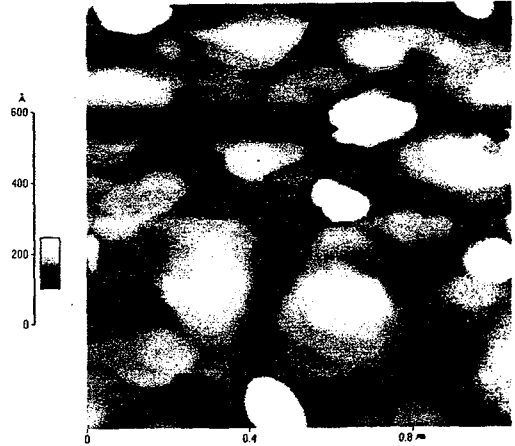


그림 4. YBCO // CeO₂ (200) // Al₂O₃ (1012) 박막의 AFM 사진.

은 4.42 Å이다. (111)방향에서 본 모양이 CeO₂ 박막은 삼각형 모양을 하고 있어 YBCO 박막의 a-b축의 사각형 구조와 맞지 않기 때문에, YBCO 박막이 에피텍셜하게 성장하지 못했다. 이로 인하여 임계전류밀도가 낮게 나타났고, 박막 표면에 입자들의 밀도도 높게 나타났다. 완충층이 없는 경우와 CeO₂ (111)의 완충층이 있는 경우 비슷한 초전도 특성을 보였으나, SEM으로 관찰한 YBCO 박막의 표면형상은 완충층의 유무에 따라서 확실한 차이를 보였다. YBCO/R-Al₂O₃ 박막의 표면은 울퉁불퉁하였으며, 표면에 나타난 입자들의 크기도 불규칙하여 3차원 성장상태를 보였다. 이는 기판과 YBCO 박막간의 화학적 반응으로 인한 결과로 보인다. 그러나, CeO₂ (111) 박막 위에 성장된 YBCO 박막은 표면에 입자들의 밀도가 높았지만 대체로 표면이 깨끗한 상태여서 기판과 YBCO 박막간의 확산장벽역할을 한 것으로 생각된다.

CeO₂ 박막은 증착온도가 높으면 a-축 방향으로 성장하는데, 800 °C에서 완전한 a-축 성장을 보였다[7]. A-축으로 성장한 CeO₂ 박막은 격자상수가 5.41 Å으로 YBCO a-축과 b-축의 대각선과 격자상수 오차가 약 0.5 %이며, a-축 CeO₂ 박막 위에 YBCO 박막은 45° 로 회전하여 성장한다 [11]. 그림 3은 두께 1000 Å인 a-축 CeO₂ 박막 표면의 AFM 사진이다. 전체 roughness가 50 Å정

도였으며, grain의 직경은 0.1 μm정도의 크기를 나타내고 있다. 그림 4는 그림 3과 같은 CeO₂ 박막 위에 성장된 YBCO 박막의 표면 AFM 사진이다. YBCO 박막은 나선형 성장상태를 보였으며, 하나의 grain의 크기는 0.2 μm이었고, section analysis로 분석한 한 층간의 높이는 약 12 Å으로 YBCO 박막의 c-축 높이와 거의 일치하였다. 따라서, YBCO/CeO₂ (200)/R-Al₂O₃ 박막은 완전한 layer-by-layer 성장을 하였으며, 다른 조건의 완충층이 있는 경우와 비교하여 20~30배 정도 높은 임계전류밀도를 나타내었다. 이는 STO, MgO, LaAlO₃ 등 다른 단결정 기판 위에 성장된 YBCO 박막과 비슷한 우수한 초전도 특성을 보였다.

4. 결론

사파이어 기판 위에 YBCO 박막을 증착하였는데, CeO₂ 완충층의 증착온도에 대한 의존성과 완충층이 없는 경우 YBCO 박막의 특성을 비교 분석하였다. YBCO 박막은 CeO₂ 박막의 결정방향과 격자상수의 변화에 대해서 전기적 특성과 표면 형상에 많은 차이를 보였는데, CeO₂ (111) 위에 성장된 YBCO 박막과 완충층이 없는 경우 전기적 특성은 비슷하게 측정되었으며, 임계전류밀도는 약 1~5×10⁵ A/cm²으로 비교적 낮게 나타

났고, YBCO 박막 표면에 나타난 입자들의 밀도는 $23\sim 35\times 10^8/\text{cm}^2$ 이었다. A-축 CeO_2 완충층 위에 성장된 YBCO 박막의 임계온도는 89.5 K, 임계전류밀도는 $3.2\times 10^6\text{ A}/\text{cm}^2$ 이상으로 나타났으며, 표면 입자들의 밀도는 약 $20\times 10^8/\text{cm}^2$ 으로 나타났으며, 나선형 성장상태를 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정과제 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] K. Char, N. Newman, S. M. Garrison, R. W. Barton, R. C. Taber, S. S. Laderman, and R. D. Jacowitz, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 409 (1990).
- [2] A. B. Berezin, C. W. Yuan, and A. L. de Lozanne, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 90 (1990).
- [3] B. F. Cole, G.-C. Liang, N. Newman, K. Char, G. Zaharchuk and J. S. Martens, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 1727 (1992).
- [4] X. D. Wu, R. E. Muenchausen, N. S. Norgar, A. Pique, R. Edwards, B. Wilkens, T. S. Ravi, D. M. Hwang and C. Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1429 (1991).
- [5] M. W. Denhoff and J. P. McCaffrey, *J. Appl. Phys.*, 70, 3986 (1991).
- [6] P. Merchant, R. D. Jacowitz, K. Tibbs, R. C. Taber, and S. S. Laderman, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 763 (1992).
- [7] 임 해용, 김 인선, 김 동호, 박 용기, 박 종철, *센서학회지*, 8, 195 (1999).
- [8] M. Kawasaki, J. Gong, M. Nantoh, T. Hasegawa, K. Kitazawa, K. Hirai, K. Horigucho, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 1612 (1993).
- [9] J.-W. Lee, M. Migliuolo, A. K. Stamper, D. W. Greve, and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.*, 66, 4886 (1989).
- [10] 임 해용, 김 인선, 김 동호, 이 규원, 박 용기, 박 종철, *새물리*, 38, 109 (1998).
- [11] X. D. Wu, L. Luo, R. E. Muenchausen, N. K. Springer, and S. Foltyn, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1381 (1992).