

# 펄스레이저 증착에 의한 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 박막의 성장과 특성분석

정준기, 고락길, 최수정, 송규정, 박찬  
한국전기연구원 초전도응용연구그룹

## Growth and characterization of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films using pulsed laser

J.K. Chung, R.K. Ko, S.J. Choi, K.J. Song, C. Park  
Applied superconductivity Laboratory  
Korea Electrotechnology Research Institute

jun3811@empal.com

**Abstract** - YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(YBCO) high temperature superconducting thin films were grown on SrTiO<sub>3</sub> single crystal substrates by pulsed laser deposition(PLD). The texture and lattice parameter of the YBCO films were analysed using the GADDS (general area detector diffraction system) which enables XRD analyses to be done faster and with fewer sample movement than with the XRD system with point detector. The XRD results of the films grown in different deposition conditions are reported together with the SEM microstructure analysis results.

### 1. 서 론

임계온도가 액체질소 이상인 고온초전도체가 1986년 발견된 이래로 수많은 고온 초전도 재료가 발표되었으며, 이 가운데 BSCCO와 YBCO를 이용하여 초전도 전력기기에 응용할 수 있는 선재를 제조하려는 노력이 진행되어 왔다. 2세대 초전도선재로 알려져 있는 YBCO coated conductor는 금속테이프 위에 YBCO 박막을 포함한 다층의 산화물 박막을 증착하는 방법으로 제조된다. 초전도 특성에 직접적인 영향을 미치는 YBCO 박막의 2축배향성과 장선재의 유연성을 함께 실현하기 위하여 (1) 2축 집합조직을 가지는 금속 기판에 YBCO 박막을 증착하거나 (RABiTS; rolling assisted biaxially textured substrate)[1], (2) 다결정기판위에 2축 배향성을 가지는 산화물 박막을 증착하는 공정 (IBAD: ionized beam assisted deposition, ISD: inclined substrate deposition)[2~3]을 이용하여 coated conductor를 제조한다.

YBCO coated conductor는 강한 pinning 특성으로 인해 자기장하에서 임계전류밀도 감소가 적으며 in-plane과 out-of plane 입자 배열성을 높인다면 높은 임계전류 밀도를 얻을 수 있다.

고온초전도 박막 증착 공정으로는 열이나 전

자빔을 이용한 증발 증착법, 스퍼터링법, 펄스레이저 증착법 (pulsed laser deposition: PLD), liquid phase epitaxy, metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)법 및 metal-organic decomposition (MOD)법 등이 사용되고 있다. 위에 기술한 증착공정들은 각각 장·단점이 있는데, 이 중에서 PLD법은 고가의 장비가 필요하다는 단점에도 불구하고, 현재까지 장선의 coated conductor를 균일하게 빠른 속도로 제조하는데 가장 적합한 방식으로 인식되고 있다.[4]

본 연구에서는 PLD법으로 SrTiO<sub>3</sub>(STO) 단결정 기판에 YBCO 고온 초전도체를 증착하였으며 증착변수(기판온도, 산소분압, 레이저 에너지 밀도)들의 영향에 따른 박막의 집합조직과 표면 형태를 고찰하였다. 이를 통하여 얻어진 최적의 증착 조건으로 coated conductor 적용을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

### 2. 실험 방법

펄스레이저 증착법으로 YBCO 박막을 증착하였다. 타겟면과 30°의 각도로 입사되는 KrF 엑시머 레이저(Lamda Physik LPX 220i, 248nm, focusing된 1 mm × 4 mm 크기의 레이저빔)를 사용하였다.(Fig. 1) 타겟과 기판 사이의 거리 65mm, 기판 온도 720°C~830°C, 산소분압 200mTorr, 300mTorr, 레이저 에너지 밀도 1~3 J/cm<sup>2</sup>를 이용하여 YBCO 박막을 증착하였다. 독일 Crystec Inc.의 SrTiO<sub>3</sub> (STO) 단결정 기판(0.5mm두께)을 silver paste를 이용하여 히터에 고정시켰다. 증착 후 YBCO박막의 두께는 100~200 nm 범주였다.

제작된 YBCO박막은 박막의 집합조직을 살펴보기 위하여 Bruker사의 D8 Discover XRD와 AXS HI-STAR area detector 로 이루어진 GADDS(General Area Detector Diffraction System)를 이용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 박막 표면 미세구조는 Hitachi사의 모델 S-2700 SEM을 이용하여 관찰하였다.

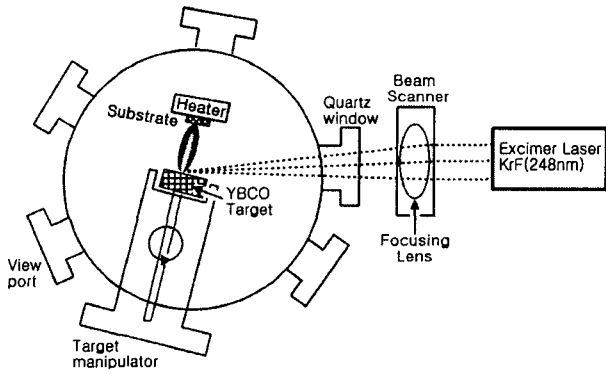


Fig. 1. Schematic diagram of PLD system.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. YBCO 박막의 집합조직

GADDS의 area detector를 이용하면, 기존의 point detector보다 훨씬 많은 정보를 짧은 시간에 얻을 수 있고, 기존의 4-circle diffractometer를 이용하여 pole figure를 얻는 경우에 필요한 샘플의 카이(chi) 방향의 이동이 필요하지 않고 한번의 data collection으로 여러 pole에서의 pole figure를 동시에 얻을 수 있게 되므로, 샘플을 덜 움직이면서 더 빠른 시간에 집합조직분석에 필요한 정보를 얻는 것이 가능하다. 이것은 장선의 초전도 선재의 집합조직을 선재의 절단 없이 분석하는데 많은 도움이 될 수 있다. Fig. 2(a)는 GADDS를 이용하여  $\theta$ - $2\theta$  XRD 분석을 시행할 때 얻어지는 raw data인 frame을 보여 준다. frame의 일정부분을 선택, 적분하면  $\theta$ - $2\theta$  패턴을 Fig. 2(b)와 같이 얻을 수 있다. 300mTorr 산소분압, 830°C 기판온도에서 입사 레이저 에너지를 달리 하면서 증착한 YBCO 박막들의  $\theta$ - $2\theta$  패턴은 (Fig. 2(b)), 모든 박막들이 c-축으로 배향되어 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2(b)의 (007) 피크로부터 c축의 격자상수를 구하였다. 에너지 밀도가 1 J/cm<sup>2</sup>일 때는 c=11.85Å, 3 J/cm<sup>2</sup>에서는 c= 11.89Å로 에너지 밀도가 증가할수록 c축의 격자상수가 미세하게 증가하였고, 산소압이 감소함에 따라 증가하는 양상을 보였다. 증착된 YBCO 박막의 격자상수는 벌크형 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ( $\delta$ =0)의 11.68Å에 비해 큰 경향을 보였다. YBCO 박막에서 c축의 증가는 산소의 결핍 또는 Ba이온의 Y이온의 치환 등으로부터 기인한다고 알려져 있다.

에너지밀도와 산소압을 달리하였을 때 YBCO (005)면의 Rocking curve 분석시 fwhm 값은 800°C이하의 기판온도에서는 0.4~0.65의 값을 가졌고 810°C이상의 기판온도에서는 비교적 낮은 값인 0.4~0.5였다. Fig. 3은 830°C 기판 온도, 300mTorr 산소압, 1.5 J/cm<sup>2</sup> 에너지 밀도로 증착한 박막의 in-plane orientation을 알 수 있는  $\Phi$ (phi) 스캔을 나타내며, 그 fwhm은 ~10였다.

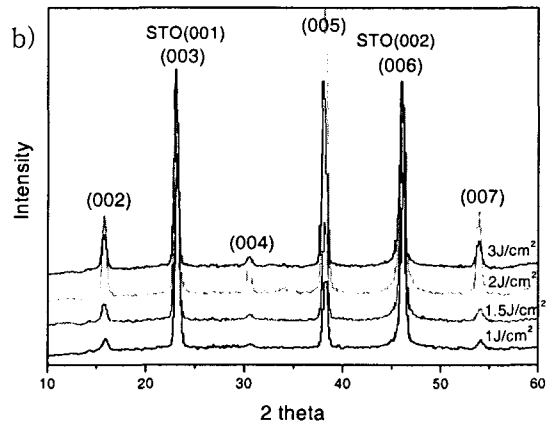
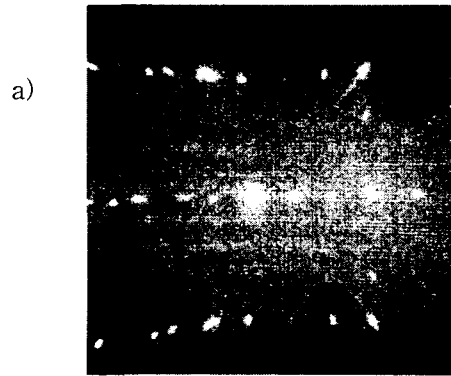


Fig. 2. (a) Raw data frame of YBCO film obtained from GADDS system, and (b)  $\theta$ - $2\theta$  patterns of YBCO films deposited with different laser energy densities obtained from the frames shown in (a).

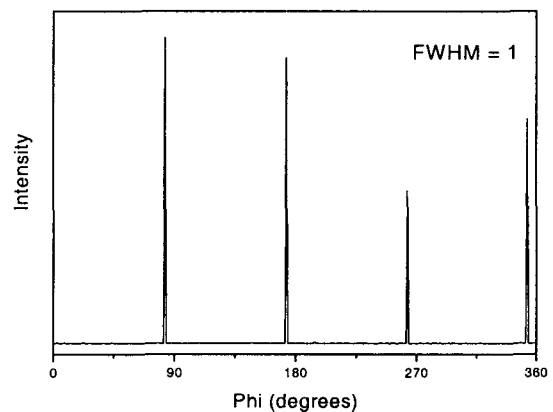


Fig. 3. Typical XRD phi scan for (103) peak of YBCO thin film deposited with oxygen pressure of 300mTorr, substrate temperature of 830°C and laser energy density of 1.5J/cm<sup>2</sup>.

#### 3.2. 표면 morphology

표면 형상은 주사전자현미경으로 관찰하였다. PLD법으로 증착된 박막이라 표면입자들 (particulates)이 많이 관찰되었다. 침상형태의 입자는 0.2~1 $\mu$ m정도의 크기분포를 가지고 있는데, 일반적으로 이러한 침상 형태는 a-축 배향된 입자를 나타내는 것으로 이해되고 있다. 그러나 기존

의 문헌[5]과 비교시 입자의 크기가 작고 XRD 결과에서도 a-축 성장을 보여주는 피크가 관찰되지 않은 것으로 볼 때 a-축으로 성장된 입자는 아닌 것으로 보여진다. XRD결과로 계산된 c축의 격자상수 증가로 볼 때 산소 결핍에 의해서 cation-rich상이 형성된 것으로 사료된다. 이러한 고찰에 대해서는 보충적으로 EDS, EPMA 등을 통한 분석 등이 행해져야 할 것이다.

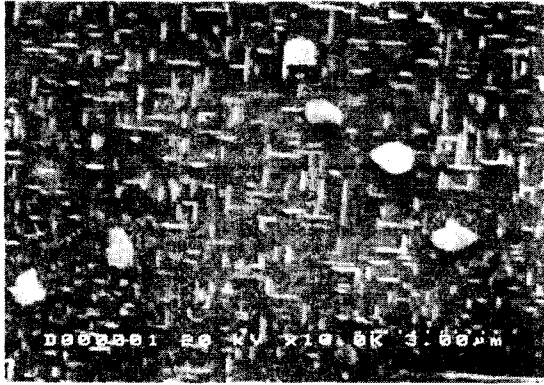


Fig. 4. Scanning electron micrograph of YBCO film deposited at 300mTorr oxygen pressure, 830°C substrate temperature, and 1.5J/cm<sup>2</sup> laser energy density.

#### 4. 결 론

펄스레이저 증착법으로 STO(100) 기판 위에 YBCO 박막을 증착하였다. 기존의 point detector XRD 시스템에 비하여 분석이 빠르고 필요한 시편의 이동이 적은, area detector가 장착된 GADDS XRD 시스템을 이용하여 배향성과 격자상수분석을 행하였다. 기판온도, 산소압, 레이저 에너지밀도 등을 증착 변수로 하였을 때 모든 실험 조건에서 c-축으로 배향된 YBCO 박막이 증착되었음을  $\theta$ - $2\theta$  XRD분석으로 확인할 수 있었다. 산소분압이 감소함에 따라 YBCO박막의 c-축 격자상수가 증가함을 확인 할 수 있었다.

주사전자현미경으로 관찰된 YBCO 박막의 표면에서는 침상 형태의 입자들이 보였다. a-축의 성장으로 보이기에 입자의 크기가 매우 작았으며 YBCO박막의 산소 부족에 의해서 cation-rich한 입자들이 생성되었을 것이라고 사료된다

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

#### [참 고 문 헌]

[1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, "Epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> on biaxially Textured Nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density." , Science, 274, 755 (1996)

[2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, "processing and transport characteristics of YBCO tape conductor formed by IBAD method." ,Appl. Phys. Lett. 60, 769 (1992)

[3] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, and Y. Iwata, "Biaxially aligned YBCO film tapes fabricated by all pulsed laser deposition." , Applied Superconductivity, 4, 487 (1996)

[4] Rajiv K. Singh and D. Kumar, "Plused laser deposition and characterization of high Tc YBCO superconducting film." , Mat. Sci. and Eng., 22, 113 (1998)

[5] Q. X. Jia, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, and J. F. Smith, "High-temperature superconducting thick films with enhanced supercurrent carrying capability." , Appl. phy. Lett., 80, 1601 (2002)