

## 펄스레이저법으로 MgO 단결정 기판위에 YBCO/BaZrO<sub>3</sub> 박막의 증착

### Deposition of YBCO/BaZrO<sub>3</sub> films on MgO single crystal substrates by pulsed laser deposition

정준기\*, 고락길\*, 김호섭\*, 하홍수\*, 송규정\*, 문승현\*\*, 유상임\*\*\*, 김철진#, 박찬\*

Jun-Ki Chung\*, Rock-Kil Ko\*, Hosup Kim\*, Hong-Soo Ha\*, Kyu-Jeong Song\*, Seung-Hyun Moon\*\*, Sang-Im Yoo\*\*\*, Cheol-Jin Kim#, Chan Park\*

**Abstract:** There are two major approaches to obtain texture template for HTS coated conductor (CC) — IBAD and RABiTS. CC's with IBAD template showed both longer and higher  $I_c$  results so far. IBAD for CC began with YSZ, the processing of which is very slow compared to other processings needed for the fabrication of CC. Because of this very slow processing speed, IBAD with other materials such as Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(GZO) and MgO have been developed. The processings of IBAD-GZO and IBAD-MgO are known to be up to 3times and 100 times, respectively, as fast as the processing of IBAD-YSZ. IBAD-MgO is very attractive in that the processing is very fast. IBAD-MgO also needs additional buffer layer(s). Many materials are being investigated to be used as a buffer layer on top of the MgO. BaZrO<sub>3</sub> (BZO) is a good candidate as the buffer layer on top of the IBAD-MgO because it is chemically stable and does not react with YBCO at high temperatures. It also has good lattice match with MgO. The BZO film has been deposited on single crystal MgO, and YBCO film was deposited on BZO/MgO to investigate the possibility of using BZO as both the buffer and capping layer of the CC.

**Key Words:** YBCO, coated conductor, texture, BaZrO<sub>3</sub>, IBAD-MgO.

## 1. 서 론

금속 기판에 2축 집합조직(biaxial texture)을 가지는 YBCO 박막을 증착하는 방법이 개발되어 이를 선재로 이용하려는 목적으로 많은 연구가 진행 중이다.

2축 집합조직을 가지는 박막형 YBCO초전도 Coated Conductor (CC)는 강한 pinning 특성으로 인하여 자기장에서 임계전류밀도 감소가 적으며, 임계와의 misorientation angle을 작게 유지하여 높은 임계전류 밀도를 얻을 수 있다. CC는 초전도층의 집합조직을 얻

는 방법에 따라 RABiTS (rolling assisted biaxially textured substrate), IBAD (ionized beam assisted deposition), ISD (inclined substrate deposition) 등의 공정으로 구분된다[1-3]. 현재 널리 연구되고 있는 기술로는 IBAD와 RABiTS 방법이며, RABiTS은 Ni, Ni 합금 등을 압연 처리 후 열처리 공정을 통해 금속 테이프 자체를 2축 집합 조직을 갖게 하는 것이고, IBAD는 집합조직화가 되지 않은 다결정의 금속기판에 2축 집합조직을 갖는 template을 제작하는 기술이다. IBAD의 연구동향은 일본의 Fujikura사에서 최초로 IBAD-YSZ template에서 선재의 가능성을 보인 이후로 IBAD-Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(GZO) template와 YBCO 층 사이에 PLD-CeO<sub>2</sub> 층을 성장하여 공정시간의 단축을 가져 오면서 물질도 향상되는 결과들이 보고되었다[4,5]. 미국의 Stanford 대학, Los Alamos 국립연구소에서는 IBAD-MgO template 에 관한 연구가 진행되어져 왔다. IBAD-YSZ가 2축 집합조직을 형성하기 위해서는 500~700 nm 정도의 두께를 필요로 하는데 반해 template으로 MgO를 이용하여 증착하면 10nm두께만 되어도 2축 집합조직을 형성하기 시작한다. YSZ와 비교시 1/100 두께에서 집합조직화가 이루어지기 때문에 공정시간이 거의 100배 이상 빠르다[6-8].

IBAD법으로 제조된 template에 바로 초전도층을 증착하는 것이 쉬운 것은 아니다. 층과 층사이의 격자상수 차이와 금속 기판과의 원하지 않는 화학적인 반응 등을 고려하여야 하고 in-plane의 결정 배향성을 보다 개선하여 epitaxial 성장을 돕기 위해 완충 역할을 하는 물질을 증착하기도 한다. YSZ, GZO의 경우에는 CeO<sub>2</sub>가 이용 되어지고, MgO는 homo-epi층을 증착한 후 CeO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub> 등의 완충층을 사용한다.

본 연구에서는 IBAD-MgO template으로 초전도 선재를 제조시 MgO template층과 초전도층 사이의 완충층 후보 물질로 BaZrO<sub>3</sub> (BZO)를 고려하였다. 페롭스카이트 구조를 지닌 BZO와 MgO의 격자상수는 각각 4.193 Å, 4.212 Å로 격자정합성이 우수하고, YBCO와는 화학적으로 전혀 반응이 없다. 이러한 BZO를 MgO 단결정기판 위에 PLD법으로 증착 한 후 YBCO초전도층 까지 증착하여 완충층으로의 역할 여부를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

MgO(001) 단결정 기판에 PLD법으로 BZO 박막을 증착한 후 (001)으로의 성장 배향성을 XRD로 확인한 후 YBCO 박막을 성장시켰다. BZO박막의 성장 조건은 3×10 mm크기의 MgO 단결정 기판을 silver paste를

\* 정 회 원: 한국전기연구원 초전도재료연구그룹  
\*\* 정 회 원: 서울대학교 재료공학부 BK 계약 조교수  
\*\*\* 정 회 원: 서울대학교 재료공학부 부교수  
# 비 회 원: 경상대학교 재료공학부 교수  
원고접수: 2004년 8월 25일  
심사완료: 2004년 9월 6일

이용하여 히터에 고정시키고 타겟과 기판 사이의 거리 45mm, 기판 온도 650~800°C에서 증착하였다. P(O<sub>2</sub>) = 1, 100, 200, 400mTorr의 다양한 증착 분위기에서 성장율은 20nm/min였으며, 성장된 BZO 박막두께는 200nm였다. YBCO 초전도체의 증착은 800°C, P(O<sub>2</sub>) = 200mTorr 분위기에서 증착하였고 550°C까지 5°C/min로 서냉시킨 후 산소를 500Torr까지 주입하여 30분 동안 후열처리를 하였고 증착된 두께는 280~300nm였다.

In-plane의 결정배향성과 극점도는 HI-STAR area detector가 장착된 GADDS (General Area Detector Diffraction System)를 이용하여 XRD분석을 행하였다. 성장된 박막의 미세구조는 Philips XL30S Field emission scanning electron microscopy (FE SEM)으로 표면의 미세구조를 관찰하였고, YBCO 박막의 초전도 특성은 4전자법을 이용하여 임계전류밀도 (J<sub>c</sub>)를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 BaZrO<sub>3</sub> 박막의 성장

MgO(001) 단결정기판에 PLD법으로 BZO 박막을 증착시 증착온도와 산소분압을 주요 변수로 하였다. P(O<sub>2</sub>) = 1mTorr의 산소분압하에서 증착온도를 650°C, 700°C, 750°C, 800°C로 변화시켜 증착하였고 증착 두께는 200nm가 되도록 하였다. 750°C 증착온도에서 성장된 BZO박막 시편의 BZO(110) pole figure 분석을 Fig. 1에서 보여주고 있으며 에피 성장을 확인 할 수 있었다.  $\phi$ 스캔 결과 FWHM (Full Width at Half Maximum) 값은 2.2°였다(Fig. 1).

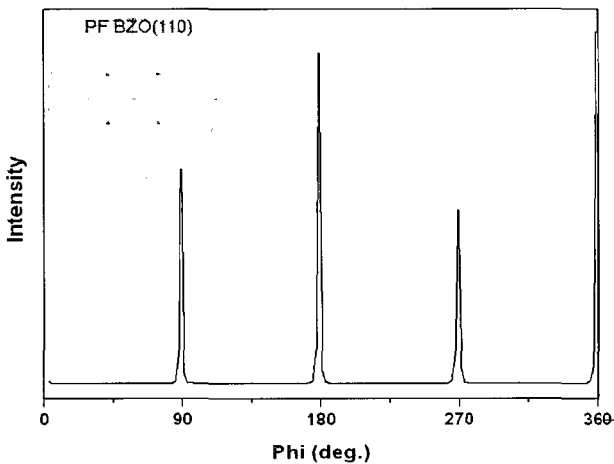


Fig. 1. A typical  $\phi$ scan featuring the epitaxial nature of BaZrO<sub>3</sub> films on MgO(001) substrates. The inset shows BaZrO<sub>3</sub> (110) pole figure for a 200nm thick BaZrO<sub>3</sub> films on MgO(001) substrates.

이보다 높은 온도인 800°C에서의 FWHM값은 2.6°였고, 보다 낮은 온도인 650°C, 700°C에서는 각각 3.3°, 3.1° 이었다. FWHM값을 고려하여 750°C에서 증착된 시편의 in-plane 결정배향성이 가장 양호한 것으로 판단하고, 증착온도는 750°C로 설정한 후 산소 분압을 변화 시키면서 in-plane의 결정 배향성을 고찰하였다. 보다 높은 산소분압인 100, 200, 400mTorr 분위기에서 증착한 것을  $\phi$ 스캔 하여 FWHM값을 비교한 것을 나타내고 있다. 산소분압이 100mTorr에서 2.1° FWHM값을 나타내었고 보다 높은 산소분압에서는 2.7°, 3.0°

값을 가져 in-plane의 결정배향성이 좋지 않음을 확인할 수 있었다(Fig 2).  $\phi$ 스캔 결과로 얻은 in-plane의 반가폭 값만을 고려해 보면 결정배향성이 좋게 나타난 조건은 증착온도 750°C, 산소분압 100mTorr임을 알 수 있었다. 이러한 BZO완충층의 증착조건에 따른 결정배향성은 YBCO초전도 증착 후의 초전도 물성측정시 임계전류밀도에도 많은 영향을 주었다. 이와 같은 결과를 토대로 결정배향성을 좋게 하기 위하여 적절한 온도와 산소분압이 필요함을 알 수 있었다.

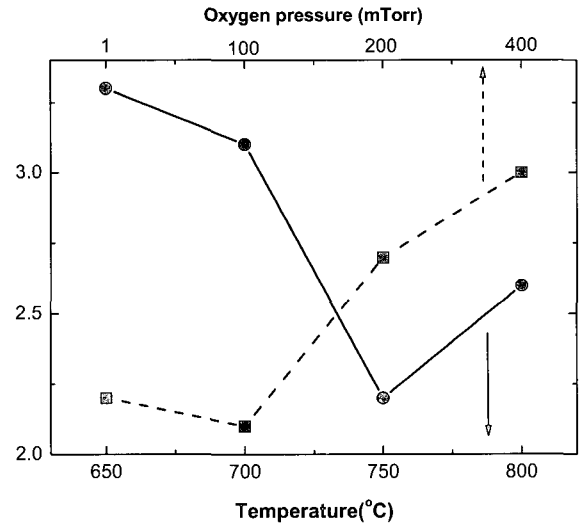


Fig. 2. Comparison of in-plane FWHM values from  $\phi$  scan of BZO films for different deposition conditions. (●): The different deposition Temperature, (■): The different oxygen pressure.

BZO 박막의 표면은 전계 주사현미경으로 관찰하였다. A.Takechi. et al.은 MgO 단결정 기판에 Metal-organic deposition (MOD)법으로 스펀코터를 이용하여 BZO층을 증착하였는데 표면에서 많은 기공들이 관찰되었다[9]. 이에 반하여 Fig. 3은 증착온도가 750°C, P(O<sub>2</sub>) = 1mTorr의 분위기에서 PLD법으로 증착된 BZO의 표면을 보여주고 있는데, 매우 치밀하고 평탄하게 보였고 크랙 같은 결함이 관찰되지 않았다. 그러나 P(O<sub>2</sub>) = 400mTorr 일 때는 산소압에 의해 plume의 크기가 작아지면서 레이저 빔의 스캔 영향에

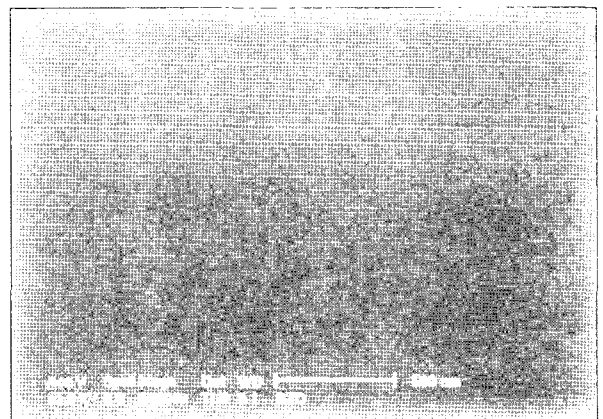


Fig. 3. Surface SEM image of BZO films epitaxially grown on MgO single crystal substrate.

의해 기관에 균질하게 증착이 되지 않았음을 육안으로 관찰 할 수 있었다.

### 3-2. YBCO 초전도체의 박막성장과 물성

YBCO 박막의 성장은 기존에 SrTiO<sub>3</sub> 단결정 기관을 이용한 실험에서 YBCO 초전도층의 성장조건이 확립되어 있기에 [10] 증착온도 800℃, P(O<sub>2</sub>)=200mTorr, 1.5J/cm<sup>2</sup> 에너지 밀도 등의 조건으로 YBCO 초전도 박막을 증착하였다.

증착된 YBCO/BZO/MgO 박막의  $\theta$ -2 $\theta$  XRD 형태를 Fig. 4에서 보여주고 있다. BZO 완충층이 (001)방향으로 성장되었음을 보여 주고 YBCO 초전도층도 c축 방향으로 epitaxial 성장한 것을 확인 할 수 있었다.

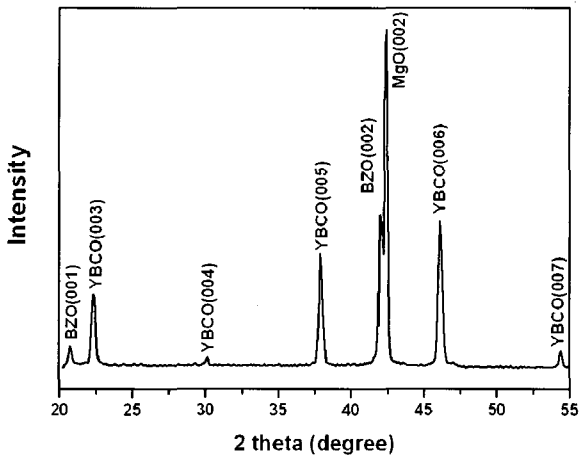


Fig. 4. A typical XRD  $\theta$ -2 $\theta$  pattern for YBCO film deposited on BZO buffered MgO(001) single crystal substrates.

산소분압이 1mTorr의 비교적 낮은 분압에서 성장된 BZO박막에 증착된 YBCO 초전도층에서는 임계전류밀도값이 0.3MA/cm<sup>2</sup> 정도를 나타내었지만 앞 절에서 100~200 mTorr의 산소분압과 700~750℃ 증착 온도에서 성장된 BZO 박막의 in-plane 결정 배향성이 좋았다는 것을 언급하였는데 이러한 BZO 완충층에 YBCO초전도층을 증착하였을 때의 임계전류값이 약 80A/cm-width 정도가 흘렀다. Fig. 5는 750℃, P(O<sub>2</sub>) = 100mTorr 에서 200nm 두께로 증착된 BZO에 YBCO 초전도층을 280nm 두께로 성장한 것으로 임계전류밀도는 2.88MA/cm<sup>2</sup>을 나타내었다.

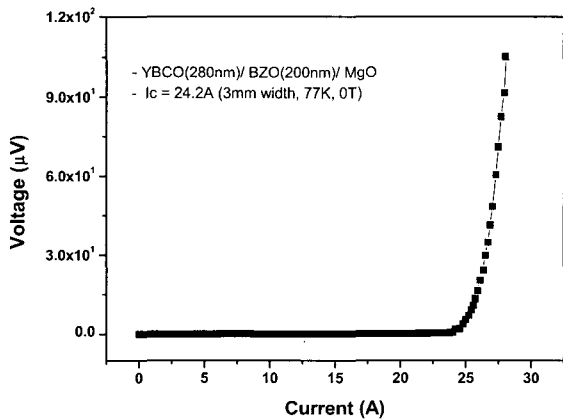


Fig. 5. Ic measurements for the YBCO films on the BZO buffered MgO(001) single crystal substrate.

이러한 결과는 MOD법으로 증착된 YBCO/BZO/MgO(001) 구조에서는 0.49MA/cm<sup>2</sup>의 임계전류밀도가 보고되었는데 [9], 이와 비교시 아주 고무적인 결과라고 할 수 있겠다.

### 4. 결 론

IBAD-MgO template으로 초전도 선재를 제조시 MgO template층과 초전도층 사이의 완충층 물질로 BZO의 활용 가능성여부를 타진하기 위하여 PLD법으로 증착하였다. BZO 박막은 P(O<sub>2</sub>) = 1~100mTorr의 산소분압과 750~800℃의 증착 온도에서 성장된 것이 in-plane의 FWHM값이 작아 결정 배향성이 좋음을 알 수 있었고, 이러한 BZO 박막에 YBCO 초전도층을 증착시 임계전류밀도가 2.88MA/cm<sup>2</sup>였다. 이러한 결과를 볼 때 IBAD-MgO template 제조시 in-plane의 결정 배향성이 단결정과 유사한 수준이라면 BZO를 완충층으로 사용하는 데는 아무런 문제가 없다고 말할 수 있으며, 이러한 완충층의 연구 개발은 향후 CC가 장선재화로 상용화가 될 때 우리의 기술 경쟁력을 높이는 일이라 할 수 있겠다.

### 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술개발 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, "In-plane aligned YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films deposited on polycrystalline substrates", Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp. 769~771, 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" Appl. Supercond. vol. 4, pp. 487-493, 1996.
- [4] Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda, "Processing and transport characteristics of YBCO tape conductors formed by IBAD method", Appl. Supercond., vol. 4, pp. 475-485, 1996.
- [5] Yutaka Yamada, Tekemi Muroga, Hiroyuki Iwai, Teruo Izumi, and Yuh Shiohara, "Present status and perspective of IBAD and PLD system in SRL and self-epitaxy in PLD-CeO<sub>2</sub> on IBAD seed layer", Physica C, 392-396, pp. 772-782, 2003.

- [6] C. P. Wang, K. B. Do, M. R. Beasley, T. H. Geballe, and R. H. Hammond, "Deposition of in-plane textured MgO on amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrates by ion-beam-assisted deposition and comparisons with ion-beam-assisted deposited yttria-stabilized-zirconia", Appl. Phys. Lett. 71, pp 2955-2957, 1997.
- [7] J. Groves, P. Arendt, S. Foltyn, R. Depaula, C. Wang, R. Hammond "Ion-beam assisted deposition of bi-axially aligned MgO template films for YBCO coated conductor", IEEE Trans. Applied Supercond., vol. 9, pp. 1964-1966, 1999.
- [8] James R. Groves, Paul N Arendt, Harriet Kung, Stephen R. Foltyn, Raymond F. Depaula, Luke A. Emmert, and Jonathan G. Storer, "Texture development in IBAD MgO films as a function of deposition thickness and rate", IEEE Trans. Applied Supercond., vol. 11, pp. 2822-2825, 2001.
- [9] A. Takechi, K. Matsumoto and K. Osamura, "YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films on oxide buffer layer with perovskite structure prepared by metal-organic deposition method" Physica C, 392-396, pp. 895-899, 2003.
- [10] D Q Shi, R K Ko, K J Song, J K Chung, S J Choi, Y M Park, K C Shin, S I Yoo and C Park, "Effects of deposition rate and thickness on the properties of YBCO films deposited by pulsed laser deposition", Supercond. Sci. Technol., vol.17, s42-s45, 2004.



**하홍수(河洪秀)**

1969년 5월 21일생. 1995년 성균관대 공대 금속공학과 졸업, 1997년 동 대학원 금속공학과 졸업(공학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**송규정(宋奎丁)**

1963년 4월 14일생. 1986년 고려대학교 물리학과 졸업, 1988년 동대학원 졸업(이학석사), 1999년 미국 테네시주립대 대학원 졸업(이학박사), 1989~1993 기초과학지원연구원 연구원, 199~1999 미국 오크리지국립연구소 위촉연구원 및 테네시주립대학교 연구조교, 1999~2000 미국 메사추세츠주립대 박사후 연구원, 현재 한국전기연구원 초전도재료 연구그룹 선임연구원.



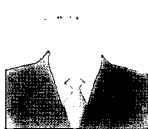
**문승현(文勝鉉)**

1964년 9월 23일생. 1987년 서울대학교 물리학과 졸업, 1994년 동 대학원 졸업(이학박사), 1994~2002년 LG전자기술원 선임연구원, 책임연구원, 2002~현재, 서울대학교 재료공학부 BK계약 조교수.



**유상업**

1959년 10월 10일생. 1982년 서울대학교 무기재료공학과 졸업. 1984년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 1992년 (미국) Iowa State University 졸업(공학박사), 1992~1993년 (미국) Ames Laboratory-USDOE 박사후기 연구원, 1993~1995년 (일본) Superconductor Research Laboratory-ISTEC 초빙연구원, 1995~1998 (일본) Railway Technical Research Institute 주임연구원, 1998~현재 서울대학교 재료공학부 부교수.



**김철진(金哲珍)**

1955년 5월 20일생. 1979년 서울대학교 요업공학과 졸업 1981년 동 대학원 졸업(공학 석사) 1988~1990년 NASA Lewis Research Center 연구조원 1991년 Case Western Reserve Univ. 졸업(공학박사), 1991년 CWRU Research Center, 박사후기 연구원 1991~현재 경상대학교 공과대학 재료공학부 교수.



**박찬(朴燦)**

1964년 4월 30일생. 1986년 서울대학교 무기재료공학과 졸업, 1988년 동 대학원 졸업(공학석사) 1996년 New York State College of Ceramics at Alfred University 졸업(공학박사), 1996~2000년 미국 Oak Ridge 국립연구소 Research Associate, 2000~2001 미국 IGC-SuperPower senior materials scientist, 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.

**저 자 소 개**



**정준기(鄭俊基)**

1969년 11월 29일생. 1995년 국립 경상대학교 무기재료공학과 졸업, 1997년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**고락길(高樂吉)**

1972년 5월 1일생. 1995년 배재대학교 물리학과 졸업, 1997년 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.



**김호섭(金昊燮)**

1972년 3월 4일생. 1995년 연세대 물리학과 졸업, 2003년 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사), 현재 한국전기연구원 초전도재료연구그룹 선임연구원.