

Research for Deposition of CeO₂ Buffer Layer on Coated Conductor by Electron Beam Evaporation

J. B. Lee^a, S. K. Park^a, H. J. Kim^a, S. H. Moon^b, H. G. Lee^a, G. W. Hong^{*,a}

^aKorea Polytechnic University, 2121 Jung Wang Dong, Siheung Shi, Gyeonggi-do, Korea

^bSuNAM Co.,Ltd, Manan-gu, Anyang 430-817, Korea

(Received 9 March 2010 revised or reviewed 12 April 2010 accepted 14 April 2010)

전자빔 증발법에 의한 박막형 고온초전도체의 CeO₂ 버퍼층 증착 연구

이종범^a, 박신근^a, 김혜진^a, 문승현^b, 이희균^a, 홍계원^{*,a}

Abstract

The properties of buffer layer for thermal and chemical stability in coated conductor is a very important issue. CeO₂ has desirable thermal and chemical stability as well as good lattice match. In this study, CeO₂ was deposited by electron beam deposition. The MgO(001) single crystal and LMO buffered IBAD substrate(LMO /IBAD-MgO/Y₂O₃/Al₂O₃/Hastelloy) were used as substrates, which have $\Delta\phi$ values of $\sim 8.9^\circ$.

The epitaxial CeO₂ films was deposited with high deposition rate of 12~16 Å/sec. During deposition, the change of oxygen partial pressure(ρ_{O_2}) does not cause change in c-axis texture. In case of CeO₂ on MgO single crystal, the substrate temperature was optimized at 750 °C with superior $\Delta\phi$ and $\Delta\omega$ value. Otherwise, In case of LMO buffered IBAD substrate, It was optimized at 650 °C with increasing its deposition thickness of CeO₂, which was finally obtained with best $\Delta\phi$ value of 5.5°, $\Delta\omega$ value of 2° and Ra value of 2.2 nm.

Keywords : CeO₂ buffer layer, self epitaxy effect, electron beam evaporation

I. 서론

고온 초전도 선재인 Coated Conductor(CC)는 Ion Beam Assisted Deposition(IBAD) substrate와 Rolling Assisted Biaxially Textured substrate

(RABiTs)위에 REBCO 초전도 층을 증착하는 박막형 선재형태로 제조되는데, 그 중 IBAD기판 위에서의 REBCO 초전도 층은 장선에서도 균일한 임계전류밀도를 가지기 때문에 차세대 초전도 선재 제조방법으로 각광받고 있다 [1]. 이러한 IBAD기판 위에 우수한 초전도 층을 증착하기 위하여 IBAD-MgO층과 초전도 층 사이의 격자 불일치 해소를 위한 버퍼층이 필요하

*Corresponding author. Fax: +82 31 496 8319

e-mail: gwhong@kpu.ac.kr

다. CeO₂는 MgO층과는 높은 격자 불일치(28 %)를 가지며 YBCO층과는 낮은 격자 불일치(-0.62 %)와 빠른 속도로 입계가 정렬하는 self epitaxy effect 특성을 보이기 때문에 우수한 초전도 층을 형성하기 위한 버퍼층으로 각광받고 있다.

또한 RABiTS기판에 CeO₂버퍼층을 증착할 경우 Ni과 CeO₂의 큰 열팽창계수 차이 때문에 수십 나노 두께 이상에서 균열이 발생하지만 [2, 3], IBAD기판에서는 세라믹 층과의 열팽창계수 차이가 비교적 크지 않기 때문에 높은 임계두께를 가질 수 있다. 일본의 SRL-Nagoya Coated Conductor Centre(NCCC)사에서 PLD 방법으로 증착한 CeO₂ 버퍼층을 증착 할 경우, 증착된 두께가 두꺼워질수록 in-plane 방향의 배향성이 우수해진다는 보고를 한 바 있으며, 500 nm 두께를 가지는 CeO₂ 층에서 $\Delta\phi$ 값이 5°이하의 우수한 배향성을 가지는 박막을 제조하였다고 발표하였다 [4]. 2008년도에는 IBAD-MgO층 위에 바로 우수한 결정성을 가지는 에피택셜한 박막을 in-situ방법으로 증착한 결과가 발표된 바 있다 [5].

본 연구에서는 전자빔 증발법을 이용하여 MgO 단결정 위에서 우수한 결정성과 표면조도를 가지는 안정한 CeO₂ 버퍼층을 형성하는 최적의 조건을 찾아보았으며 IBAD-MgO층이 증착된 금속 기판 위에 에피택셜한 CeO₂박막을 증착하려 했으나, IBAD-MgO층이 너무 얇아 대기 중에 노출되면 마그네슘수화물이 형성되기 때문에 이를 대신하여 LMO 버퍼층이 증착된 IBAD기판인 LMO buffered IBAD substrate (LMO/IBAD-MgO/Y₂O₃/Al₂O₃/Hastelloy)위에 증착하여 이에 대한 결과를 고찰하였다.

II. 실험 방법

본 실험에서 타겟은 CeO₂(99.9 %)를 사용하였으며, 기판은 MgO(001) 단결정과 LMO buffered IBAD substrate를 사용하였다.

MgO 단결정의 경우, 우수한 표면을 얻기 위하여 1000 °C 산소분위기에서 전처리 하였다. 전자빔 증착을 위한 진공 챔버의 진공도는 1×10^{-6} Torr를, 타겟과 기판과의 거리는 68 cm, 기

판온도는 600~750 °C를 유지하였다.

CeO₂ 박막의 두께는 25~500 nm로 조절하였으며, 증착률은 12~16 Å/sec, 산소분압은 고순도 산소가스(99.999 %)를 0~40 sccm을 첨가하여 조절하였다. 시편의 결정성과 배향성을 분석하기 위하여 X-ray diffraction(XRD)을 이용하여 θ -2 θ scan, ϕ -scan, ω -scan을 실시하였다. 또한 Atomic Force Microscope(AFM)분석과 Scanning Electron Microscope(SEM)분석을 통하여 미세조직과 표면 형상을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

우수한 초전도 층을 형성하기 위하여 초전도 층의 하지층인 CeO₂ layer의 c축 성장과 결정성은 매우 중요하다. Fig. 1.(a)에 MgO 단결정 위에서 CeO₂의 증착 온도에 따른 θ -2 θ 스캔결과를 나타내었다.

기판 온도가 600 °C일 때는 CeO₂(111)과 CeO₂ (200)가 공존하는 것을 확인할 수 있었지만, 기판 온도가 750°C일 때 CeO₂(111)과 CeO₂ (220)의 peak가 없는 우수한 CeO₂(002) peak를 확인함으로써 c축 성장이 일어남을 확인할 수 있었다. Fig. 1.(b)는 고순도 산소가스를 0~40 sccm으로 조절하며 산소 분압에 따른 CeO₂의 결정성을 고찰한 결과이다. 일반적인 PVD방법인 Pulsed Laser Deposition방법으로 CeO₂ 박막을 성장시키는 경우 박막의 에피택셜한 성장은 산소분압에 많이 의존하는데, 본 실험에서 전자빔 증발법에 의해 만들어진 CeO₂박막의 결정성은 산소 분압에 크게 영향을 받지 않았으며, O₂가스를 첨가하지 않았을 때 가장 높은 회절 강도를 보였다.

Fig. 2는 앞에서 가장 우수한 결정성을 보인 750 °C에서 증착한 100 nm두께 CeO₂층의 ϕ -scan과 ω -scan의 결과이다. CeO₂는 MgO 단결정 위에서 2°의 in-plane FWHM(full width at the half-maximum)값과 1.3°의 out-of plane FWHM 값을 갖는 우수한 배향성을 확인할 수 있었다. 이는 MgO와 CeO₂간의 높은 격자불일치도를 가지면서도 불구하고 5개의 MgO 격자에 4개의 CeO₂격자가 Cube on Cube형태로 self epitaxy effect가 적용되는 것을 확인시켜주며, 이러한 결과를 통

하여 IBAD기판 위에서의 적용 가능성을 확인 시켜주는 결과이다.

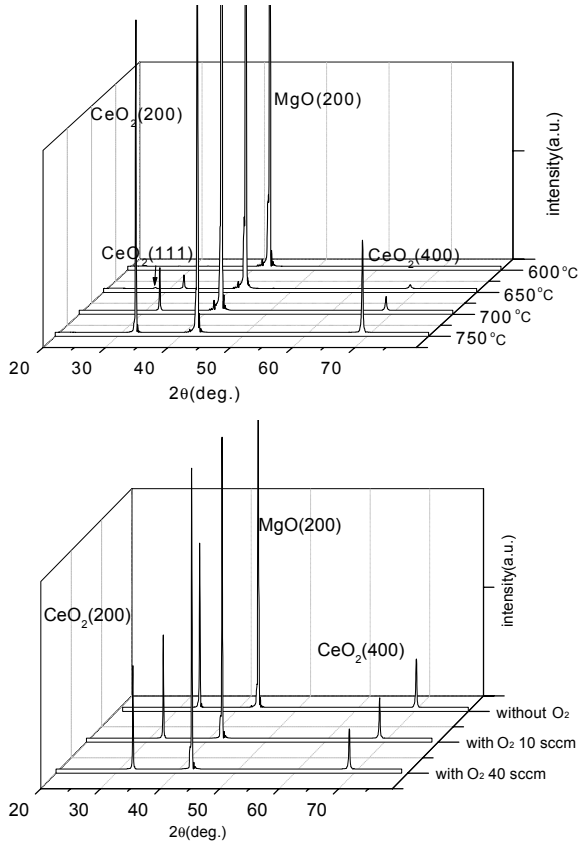


Fig. 1. XRD patterns of CeO₂ films (a) deposited at various temperatures and (b) under different O₂ partial pressures.

Fig. 3은 100 nm두께 CeO₂박막의 기판온도에 따른 표면 미세조직의 변화를 보여주는 사진이다. MgO 단결정 위에 CeO₂를 증착한 결과, 온도가 비교적 낮은 구간인 600 °C에서는 세모 형태의 CeO₂(111)의 성장이 관찰되었으며(a), 온도가 높아질수록 입계의 크기가 커지며(b), 750 °C에서는 매우 조밀하게 박막을 형성하는 것을 관찰 할 수 있었다(c). 750 °C의 경우 세로 모양의 결 모양이 관찰 되었지만, MgO단결정 표면영향에 의한 것으로서 박막 균열에 의한 문제는 아니다. 또한 LMO buffered IBAD substrate위에서는 기판의 온도가 650 °C에서도 결정성이 우수한 매우 조밀한 박막을 형성한 것을 관찰 할 수 있었다(d).

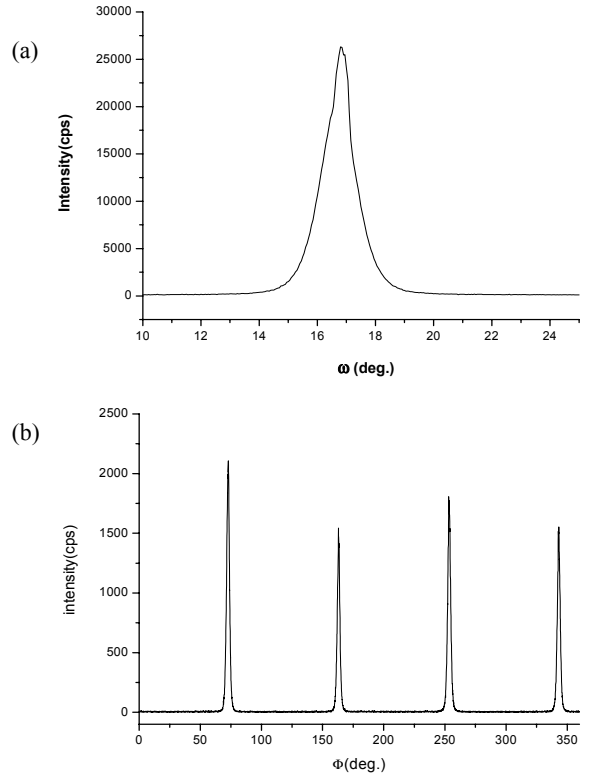


Fig. 2. (a) ϕ -scan and (b) ω -scan of CeO₂ films(100 nm) deposited at 750 °C

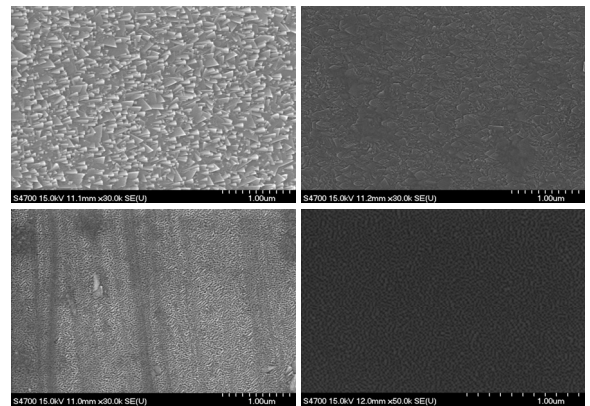


Fig. 3. SEM micrograph of the surface of CeO₂ films deposited on MgO single crystal at (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C and (d) on LMO buffered IBAD substrate 50 °C.

Fig. 4는 500 nm두께의 CeO₂박막의 증착온도에 따른 표면조도를 AFM으로 측정한 사진이

다. Fig. 4. (a)~(c)는 MgO단결정 기판 위에 증착한 표면 거칠기 사진이며 그림(d)는 LMO buffered IBAD substrate위에 증착된 표면 거칠기 사진이다. MgO단결정에 CeO₂가 증착된 경우를 살펴보면, 600 °C에서 비교적 거친 표면을 형성하는 것을 관찰 할 수 있었고(a), 650 °C에서는 비교적 평탄도가 좋아지는 경향이 보였으며 (b), 700 °C에서는 매우 우수한 표면 거칠기를 관찰할 수 있었다(c). 온도증가에 따른 입계 성장이 기판 표면의 평탄화에 영향을 미친 것으로 생각된다. 이 결과들은 전자 빔으로 박막을 증착할 경우, 기판의 온도가 높아짐에 따라 표면이 거칠게 형성된다고 보고한 M. Mori [6]의 연구결과와는 대조적인 결과였다.

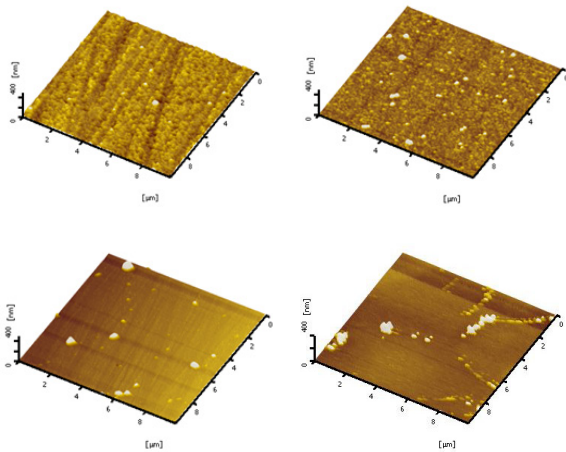


Fig. 4. AFM images of the surface of CeO₂ films deposited on MgO single crystal at (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C and LMO buffered IBAD substrate (d) 650 °C

LMO Buffered IBAD substrate위에 증착한 결과에서는 기판의 온도가 650 °C인 비교적 낮은 온도에서도 Ra=2.2 nm의 우수한 표면조도를 보여 주었다(d). 입계 사이에 고르지 못한 평탄도를 보여주었는데 이에 대한 원인은 파악하지 못했다.

Fig. 5는 CeO₂박막을 MgO단결정에서 최적화된 조건과 동일하게 하여 LMO buffered IBAD substrate에 25~500 nm두께로 증착한 시편들의 사진이다. CeO₂박막의 두께가 200 nm이하일 때는 CeO₂층이 광택이 있는 자주색상의 형태를 보였지만(a), 박막의 두께가 300 nm이상일 때

는 시편들의 광택이 없어지고 노란색으로 변하였으며, 두께가 400 nm 이상일 때는 기판 표면에서 박리 현상이 일어났으며(b), 두께가 500 nm 이상일 때는 박막의 표면이 회색에 가까운 빛깔을 보였다(c). 이러한 현상이 나타나는 이유는 금속기판이 장시간 고온에서 노출됨에 따라 취약한 열안정성을 보이기 때문이다 [5]. CeO₂층의 박리 문제를 해결하기 위하여 기판의 온도를 100 °C 낮은 온도인 650 °C에서 증착한 결과, 500 nm의 두께에서 광택이 있는 초록색 형태의 박막이 형성되었으며 박리는 생기지 않았다(d).

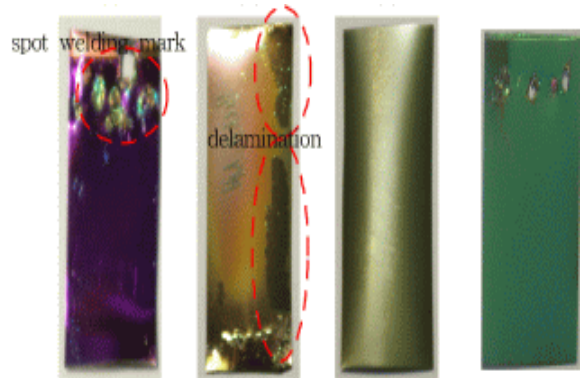


Fig. 5. Image of deposited CeO₂ films on MgO single crystal at various thickness; (a) 200 nm, (b) 300 nm, (c) 500 nm and on LMO buffered IBAD substrate (d) 500 nm

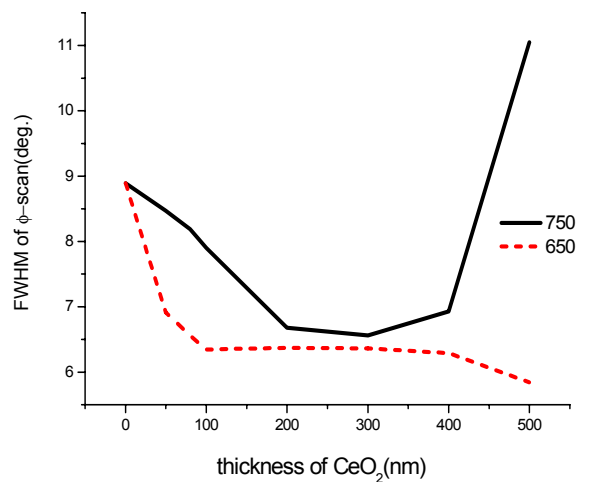


Fig. 6. Variation of FWHM of deposited CeO₂ films at various thicknesses and substrate temperature

Fig. 6은 IBAD기판 위에 증착된 CeO₂층의 두께에 따른 ϕ -scan결과이다. SRL-Nagoya Coated Conductor Centre(NCCC)의 결과에서 500 nm 안의 두께 영역에서는 두께가 두꺼워짐에 따라 in plane 배향성이 향상된다고 보고 되어있는데 [7], 본 실험의 결과, 기판의 온도가 상대적으로 높은 750 °C구간에서 25~200 nm의 구간에서는 두께가 두꺼워짐에 따라 in-plane FWHM 값이 약 8.9°에서 6.6°로 배향성이 우수해졌지만 300~500 nm 구간에서는 in-plane FWHM 값이 더욱 저하되는 결과를 보였다. 이는 앞의 Fig. 5에서 언급한 금속의 확산 및 박리 현상 때문에 나타나는 결과이다. 기판 온도를 650 °C에서 500 nm의 두께로 증착 한 결과에서는 in-plane FWHM값이 5.5°까지 향상되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 전자빔 증착법으로 MgO단결정과 LMO buffered IBAD substrate위에 에피텍셜한 CeO₂층을 성공적으로 증착하였다. MgO 단결정을 기판으로 사용한 경우, 기판의 온도가 약 750 °C일 때, 100 nm 두께에서 2°의 in-plane FWHM 값과 1.3°의 out-of plane FWHM 값을 가지는 우수한 배향성을 가졌으며, 500 nm의 두께까지 증착한 경우에도 균열 없이 조밀한 표면 (Ra=2.40 nm)을 형성함을 확인하였다. 또한 증착시 산소 분압은 CeO₂의 결정성 향상에는 크게 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

LMO-buffered IBAD substrate 위에 CeO₂를 증착한 결과, 기판의 온도가 750 °C의 경우는 25~200 nm까지 두께가 두꺼워짐에 따라 in-plane FWHM 값은 약 8.9° 정도에서 6.6°로 향상되었으나, 300 nm이상에서는 $\Delta\phi$ value가 점점 저하되었다. 이는 금속 모재의 확산현상과 박리현상에 기인한 것이라고 사료된다. 하지만 기판의 온도가 비교적 낮은 650 °C에서 증착한 결과에서는 500 nm두께에서도 박리가 발생하지

않았으며 in-plane FWHM 값이 5.5°까지 향상되었다. 이러한 결과들은 전자 빔 증착법에 의한 CeO₂ 버퍼층이 초전도 층의 하지 버퍼층으로 응용이 가능하다는 결과를 보여주며, 차후 IBAD-MgO 층 위에 바로 에피텍셜한 CeO₂버퍼층의 제조에 대한 연구를 진행할 것이다.

감사의 글

This research was supported by a grant from Center for Applied Superconductivity Technology of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Education, Science and Technology, Republic of Korea.

참고 문헌

- [1] FY2009 Superconductivity for Electric Systems Peer Review, Alexandria, VA, Aug. 4-7, (2009).
- [2] M. Paranthaman, A. Goyal, A. List, E. D. Specht, D.F. Lee, P.M. Martin, Q. He, Christen D K, Norton D P, Budai J, D, Kroeger D K, Physica C, 275, (1997), 266.
- [3] He Q, Christen D K, Budai J D, Specht E D, Lee D F, Goyal A, Norton D P, Paranthaman M, List F A and Kroeger D K, Physica C 275, (1997), 155.
- [4] Takemi Muroga, Seiki Miyata, Tomonori Watanabe, Akira Ibi, Yutaka Yamada, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Physica C 426-431 (2005), 904-909.
- [5] CCA2008 Houston, USA, Dec. 4-6, The University of Houston, (2008) The Texas Center for Superconductivity.
- [6] M. Mori, T. Watanabe, N. Suda, N. Kashima, S. Nagaya, T. Izumi, Y. Shiohara, Physica C 463-465 (2007) 594-599.
- [7] Takemi Muroga, Hiroyuki Iwai, Yutaka Yamada, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yasuhiro Iijima, Takashi Saito, Takeharu Kato, Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Physica C 392-396 (2003) 796-8009.