

가시광선 펄스 레이저에 의해 제작된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 특성

논문
7-4-2

Properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Thin Films Prepared by Visible Light Pulsed Laser

신 현 용
(Hyun-Yong Shin)

Abstract

Thin films of YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor were prepared on (100) SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition using visible light laser. Q-switched Nd:YAG(532 nm, 30 ns) pulsed laser was used for deposition. The effects of substrate temperature and oxygen pressure during deposition on films were studied. Critical current density of $2.93 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at 77K and $T_c(\text{zero})=91.7\text{K}$ were obtained from the film prepared with $T_{\text{sub}}=745^\circ\text{C}$ and $P_{\text{O}_2}=200 \text{ mTorr}$. XRD analysis showed that the grown film has c-axis normal orientation to the substrate surface and has single phase. Surface morphology of the film has been improved by interfering the plume ejected from YBa₂Cu₃O_{7-x} target.

Key Words(중요용어): Superconductor(초전도체), Substrate temperature(기판온도), Oxygen pressure(산소압력), Critical current density(임계 전류밀도), Single phase(단상).

1. 서 론

90K 이상의 온도에서 초전도 현상을 나타내는 YBa₂Cu₃O_{7-x} 산화물 고온 초전도체가 발견된 이래 이 초전도체를 디바이스에 이용하기 위하여 특성이 우수한 박막의 제조에 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과, YBa₂Cu₃O_{7-x} 고온 초전도체 박막이 스퍼터링법¹⁾, molecular beam 증착법²⁾, 펄스 레이저 증착법³⁾, thermal evaporation⁴⁾, 다층 증착법⁵⁾ 등과 같은 여러가지 방법으로 제작되었다.

펄스 레이저 증착법(PLD)은 이와같은 여러가지 박막 제조 방법중 가장 간단한 방법으로 알려져 있다. 일반적으로 PLD에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 증착에는 자외선 영역의 빛을 발생하는 ArF($\lambda=193 \text{ nm}$)⁶⁾, KrF($\lambda=248 \text{ nm}$)³⁾ 등의 엑시머 레이저가 사용되고 있다. 그러나 고출력의 자외선 엑시머 레이저에 의한 PLD는 순간적인 높은 에너지에 의한 타겟 표면에서의 기화와 높은 광자 에너지에 의한 결정구조 결합의 파괴로 인하여 이

온 및 원소들과 여러종류의 산화물이 방출되는 것으로 알려져 있으며 레이저의 에너지 밀도가 이들 성분의 상대적인 양을 결정하는 중요한 요소가 된다^{3,7,8)}.

S. Komuro 등⁹⁾은 가시광선 영역의 레이저는 광자 에너지가 엑시머 레이저에 비하여 상대적으로 작기 때문에 광자 에너지에 의한 결정구조의 결합이 파괴되지 않으므로 증착된 Y-Ba-Cu 박막의 Ba/Y 및 Cu/Y의 비가 레이저 에너지 밀도의 영향을 받지 않는다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 자외선 영역의 빛을 발생하는 엑시머 레이저 대신에 짧은 시간에 높은 출력을 내는 가시광선 영역의 Q-switched Nd:YAG 레이저를 초전도체 박막 증착에 사용하였으며, 기판의 온도와 산소의 압력을 변화시켜 이들이 박막의 특성에 미치는 영향을 연구하고 증착시 레이저에 의하여 타겟으로부터 방출되는 플룸을 간섭하여 박막의 표면 구조의 향상을 시도하여 보았다.

2. 실험

본 실험에 사용된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 타겟은 순도 99.995% 이상의 Y₂O₃, BaCO₃, CuO 분말을 사용하여 고상 반응법으로 다음과 같이 만들었다. 잘 혼

* : 남서울산업대 전자공학과
접수일자: 1993년 10월 8일
심사완료: 1994년 3월 19일

합 분쇄한 원료분말을 공기 중에서 10°C/분으로 승온하여 400°C에서 30분, 920°C에서 4시간 하소한 후 2°C/분의 속도로 승온과 같은 온도곡선으로 상온까지 감온하였다 하소된 화합물을 다시 분쇄한 후 molder를 이용하여 60,000 psi의 압력으로 직경 1 inch, 두께 3mm의 원판을 만든 후 하소와 같은 온도곡선으로 산소 분위기 속에서 소결하였다. 이와같이 제작된 타겟의 T_c(zero)는 92K 이었고 밀도는 약 5.5 g/cm³ 이었다.

증착(deposition) 시스템은 진공 장치, Q-switched Nd:YAG 펄스 레이저 그리고 박막 증착을 위한 증착실로 구성되어 있다. 진공 장치는 로타리 펌프와 확산 펌프로 이루어져 있으며 증착실의 진공도는 박막 증착 중에 10⁻⁵ Torr를 유지시켰다. 기판은 적외선 램프를 이용하여 가열하였으며, 기판의 온도는 기판과 나란히 위치시킨 열전대를 사용하여 측정하였다. YBa₂Cu₃O_{7-x} 산화물 초전도체 박막의 증착 과정에 있어 산소는 초전도체 결정 형성에 중요한 역할을 한다. 따라서 본 실험에서는 산소압력(P_{O2})을 100-300 mTorr로 변화시키며 박막을 증착하였다. 또한 주변보다 높은 국부 산소압력을 타겟의 표면에 유지시키기 위하여 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 제어된 산소 가스를 타겟의 표면에 직접 공급하였다. 기판에 증착되는 박막의 표면구조를 향상시키기 위하여 기판과 타겟을 직류 전동기와 톱니바퀴를 사용하여 각기 다른 속도로 서로 반대 방향으로 회전시켰다. 또한 기판과 타겟 사이에 직경 4mm의 석영봉을 삽입하여 레이저 빔에 의하여 타겟으로부터 방출된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 플룸을 간섭하여 기판에 증착되는 박막의 표면구조를 향상시키려 하였다.

박막 증착을 위하여 가시광선 영역의 Q-switched Nd:YAG(532 nm, 30 ns) 펄스 레이저를 사용하였으며 타겟 표면에서의 에너지 밀도가 4 J/cm²이 되도록 타겟 표면에서의 레이저 빔의 직경을 3mm로, 그리고 레이저 펄스의 에너지를 300mJ로 조절하였으며 펄스의 주파수는 10 Hz로 하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 40mm로 고정하였으며 단결정의 (100) SrTiO₃를 기판으로 사용하였다. Tencor P-1 profiler에 의해 측정된 박막의 두께로 부터 계산된 박막의 증착속도는 0.8Å/pulse에서 석영봉으로 플룸을 간섭한 후 0.25Å/pulse로 감소하였다. 이와 같은 조건으로 증착된 박막은 분위기(산소 분위기) 조성로를 사용하여 890°C에서 30분동안 후열처리하거나 증착실에서 산소압력을 500 Torr로 증가시키고 650°C에서 5분 그리고 475°C에서 1시간의 in-situ 후열처리를 행하였다. 후열처리한 박막은 4단자법에 의한 비저항-

온도 특성 및 임계 전류밀도 측정, SEM에 의한 박막의 표면구조 및 삽입된 석영봉의 영향, XRD에 의한 결정구조를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 펄스 레이저 증착법으로 제작한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막들의 비저항-온도 특성 곡선이다. 그림 1의 (a)는 반응가스인 산소공급이 없이 진공(≅1×10⁻⁵Torr)중에서 기판 온도 650°C에서 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 증착한 후 분위기로 이용하여 890°C에서 30분 동안 후열 처리한 박막의 비저항-온도 특성 곡선으로 T_c(zero)≅84K, 전이온도 폭 ΔT_c(10-90%)≅5K 이었다. 그림 1의 (b)는 기판 온도를 750°C로 증가시키고 200mTorr의 산소를 공급하며 박막을 증착한 후 (a)와 같은 방법으로 후열처리한 박막의 비저항-온도 곡선으로 T_c(zero)≅89K, 전이온도 폭 ΔT_c<5K를 보여주고 있다. 그림 1의 (c)는 (b)와 같은 조건에서 박막을 증착한 후 500Torr의 산소 분위기에서 650°C에서 5분, 475°C에서 1시간 동안 in-situ 후열처리한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막의 비저항-온도 곡선으로 T_c(zero)≅91K, 전이온도 폭 ΔT_c≅0.5K를 나타내었다.

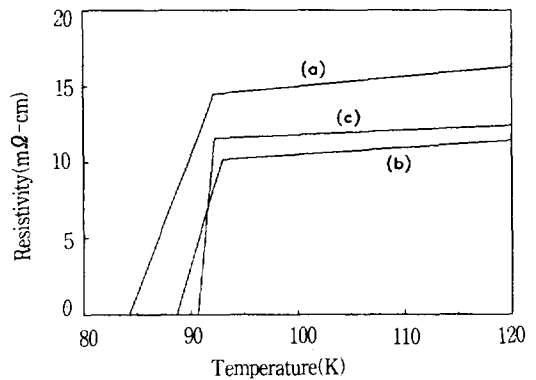


그림 1. PLD법에 의해 제작된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 R-T 곡선: (a) P_{O2}=0, T_{sub}=650°C, 분위기로 열처리, (b) P_{O2}=200 mTorr, T_{sub}=750°C, 분위기로 열처리, (c) P_{O2}=200mTorr, T_{sub}=750°C, in-situ 열처리

Fig. 1. R-T characteristics curves of the YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting thin films prepared by PLD:(a) P_{O2}=0, T_{sub}=650°C, furnace annealing, (b) P_{O2}=200mTorr, T_{sub}=750°C, furnace annealing, (c) P_{O2}=200mTorr, T_{sub}=750°C, in-situ annealing.

박막의 특성에 영향을 미치는 조건으로는 기판의 온도, 증착 압력, 분위기 가스의 압력, 레이저 빔의 power, 레이저 펄스의 주파수 등이 있다. 이러한 여러가지 조건들 가운데서 기판의 온도와 산소의 압력을 각각 600-800℃와 100-300mTorr로 변화시켜 이 두 조건이 박막의 T_c 에 미치는 영향을 살펴보았으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

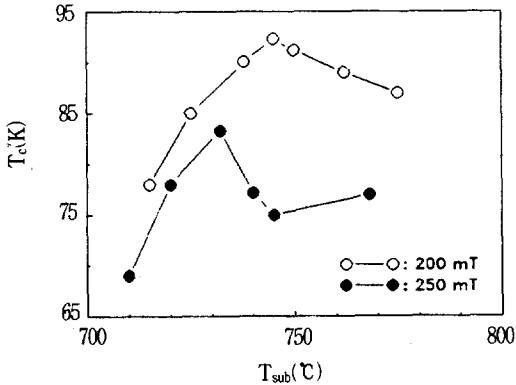


그림 2. 산소압력과 기판온도에 따른 T_c (zero)의 변화.

Fig. 2. Effects of oxygen pressure and substrate temperature on T_c (zero).

측정에 사용된 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체 박막들은 모두 같은 조건으로 in-situ 후열처리하였다. 그림에서 보는바와 같이 250mTorr의 산소 압력에서 증착한 박막보다 200mTorr의 산소 압력에서 증착한 박막의 T_c (zero)가 모든 기판 온도에서 높았다. 250mTorr의 산소압력에서는 $T_{sub}=732^\circ\text{C}$ 에서 T_c (zero)가 83K로 가장 높았으나 200mTorr의 산소 압력에서 증착한 박막은 $T_{sub}=745^\circ\text{C}$ 일때 T_c (zero)=91.7K로 가장 높았다. 또한 산소압력을 150mTorr 이하 또는 300mTorr이상 증가시켰을 때는 박막의 T_c (zero)가 80K 이하로 낮아졌다. 이는 150mTorr 이하에서는 플룸 내의 입자들과 산소 분자들 사이의 충돌이 적어 기판의 표면에 도달하는 입자들의 에너지가 커서 박막의 표면을 손상시키기 때문이며, 300mTorr 이상에서는 반대로 기판의 표면에 도달하는 입자들 중에 기판의 표면에서의 활성화에 필요한 에너지를 가진 입자들이 적기 때문인 것으로 생각된다.

그림 3은 $P_{O_2}=200\text{mTorr}$, $T_{sub}=745^\circ\text{C}$ 에서 증착시킨 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 온도-임계 전류밀도 특성 곡선이다. 측정에 사용된 박막의 두께는 1500Å 이었다. 실험의 결과, 박막의 임계 전류밀도는 온도가 증가함에 따라 감소하였으며 4K에서 1.96×10^7

A/cm^2 , 77K에서 $2.93 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ 이었다. 77K에서의 임계전류밀도 $2.93 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ 는 T. Terashima 등이¹⁰⁾ ARE(activated reactive evaporation)법으로 (100) SrTiO_3 기판에 epitaxial하게 성장시킨(001) 방향의 단결정 YBCO 박막으로 부터 얻은 임계 전류밀도 $4 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ 와 비교될 만큼 높은 값이다. 이와 같이 높은 J_c 값을 갖는 것은 박막의 c-축이 기판의 표면에 수직으로 배열되어 일반적으로 고온 초전도 현상을 일으키는 것으로 여겨지는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도체의 Cu-O면이 기판의 표면과 평행이며 또한 X-선 회절 시험에서 보여주는 것처럼 다른 상이 존재하지 않기 때문인 것으로 생각된다.

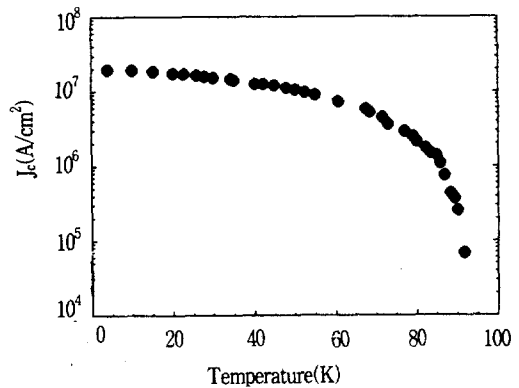


그림 3. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 임계 전류밀도-온도 특성 곡선.

Fig. 3. Critical current density-temperature characteristic curve of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin film.

일반적으로 PLD법으로 제작한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 고온 초전도체 박막에서는 $1\mu\text{m}$ 또는 그 이상의 크기의 입자들이 증착된 박막의 표면에 존재하며, 이러한 표면입자들은 다층구조(multilayer), 평면형 조셉슨 접합 제작 등에 장애물로 작용하고 있다. 사진 1은 본 연구에서 $T_{sub}=750^\circ\text{C}$, $P_{O_2}=200\text{mTorr}$ 의 조건에서 제작한 박막의 표면을 보여주는 SEM사진이다. 사진 1의 (a)는 기판과 타겟을 각각 30 rpm과 10rpm으로 회전시키며 증착시킨 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 표면을 보여주는 사진이다. 제작된 박막의 표면에서 $1\mu\text{m}$ 정도의 입자들이 간혹 발견되기도 하였으나 사진 1의 (a)에서 보는바와 같이 표면입자의 크기가 평균 $0.5\mu\text{m}$ 이하로 표면이 매우 균일함을 알 수 있다. 사진 1의 (b)는 사진 1의 (a)와 같은 조건에서 타겟 앞에 석영봉을 설치하고 증착한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 표면을 보여주는 사진으로

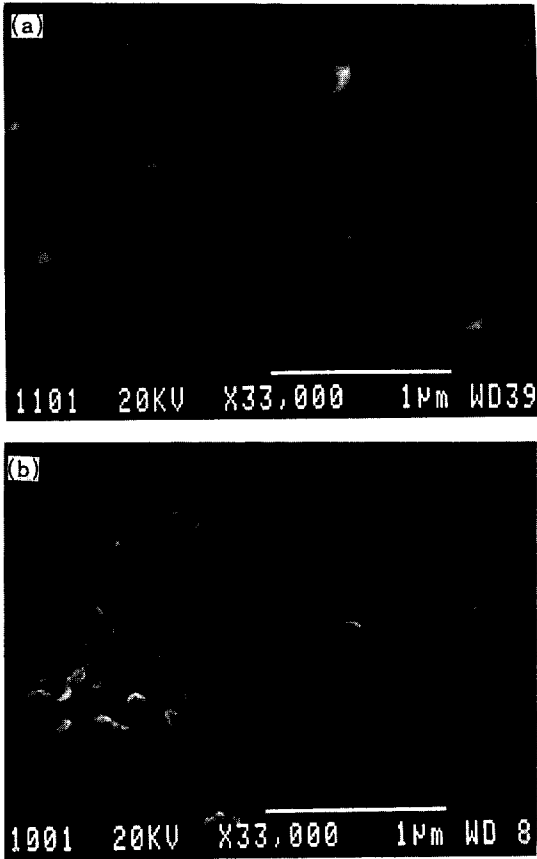


사진 1. T_{sub}=750℃, P_{o2}=200mTorr에서 제작된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 초전도체 박막의 SEM 사진: (a) 석영봉 미설치, (b) 석영봉 설치.

Photo. 1. SEM photographs of YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting thin films deposited at T_{sub}=750℃, P_{o2}=200mTorr (a) without quartz rod, and (b) with quartz rod.

박막표면의 입자들의 크기가 평균 0.2µm 이하로 매우 균일함을 알 수 있다. 따라서 사진 1의 (a)와 (b)를 비교하면 타겟으로부터 방출되는 플룸에 대한 석영봉의 간섭으로 인하여 박막의 증착속도는 감소하였으나 증착된 박막의 표면은 크게 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 이와 같이 증착된 박막에서 T_c 또는 J_c의 특별한 변화는 발견되지 않았다.

박막의 결정 구조를 조사하기 위하여 Cu Kα radiation을 이용하여 X선 회절 실험을 행하였다. 그림 4는 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막에 대한 X선 회절 실험의 결과를 나타낸 것이다. 제작된 박막은 L = 1, 2, 3, 4, ...의 (00L) 피크들만을 보여주고 있으며, 이는 제작된 박막의 c-축이 기판에 수직으로 성장되

었음을 나타내는 것이다. (003) 피크와 (006) 피크의 2θ 각의 값 22.82° 와 46.63° 로부터 계산한 격자상수 값은 c=11.69±0.07Å 이었으며, (003) 피크와 (006) 피크의 FWHM(full-width half-maximum)은 모두 0.3° 미만이었다. x-선 회절 실험 결과, 박막의 (00L) 피크 이외의 다른 피크들이 나타나지 않는 것은 성장된 박막의 c-축이 기판에 수직으로 성장하였으며 단상으로 이루어져 있음을 보여주는 것이다.

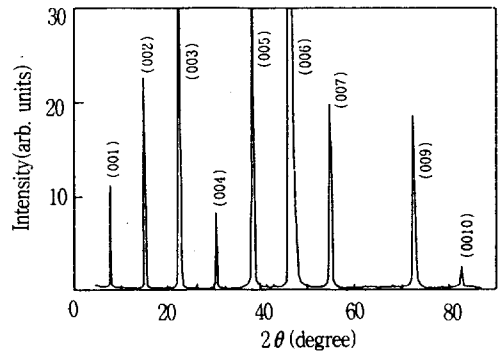


그림 4. PLD법에 의해 제작된 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막의 X선 회절 모양.

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film prepared by PLD.

4. 결 론

가시광선 영역의 파장을 가진 Q-switched Nd:YAG(532nm, 30ns) 펄스 레이저를 이용하여 펄스 레이저 증착법으로 (001) SrTiO₃ 기판위에 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 증착하고 후열처리하여 고온 초전도체 박막을 제작하였다. 분위기로틀을 이용하여 후열처리한 박막보다 500Torr의 산소압력에서 650℃에서 5분, 475℃에서 1시간동안 in-situ 열처리한 박막의 특성이 우수하였다. 기판과 타겟 사이의 거리를 40mm로 고정시키고 산소압력과 기판의 온도를 변화 시키며 박막을 제작한 결과 P_{o2}=200 mTor, T_{sub}=745℃에서 증착한 박막이 T_c(zero)=91.7K, ΔT_c≅0.5K로 가장 우수하였으며 4K에서 1.96×10⁷A/cm², 77K에서 2.93×10⁶A/cm²의 임계전류밀도를 보였다. 제작된 박막은 c-축이 기판의 표면에 수직인 구조를 가졌음을 알 수 있었다. 기판과 타겟을 각각 30 rpm과 10 rpm으로 회전시키고 타겟으로부터 방출되는 플룸을 석영봉으로 간섭함으로써 박막의 표면구조를 향상시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Enomoto et al., "Largely anisotropic superconducting critical current in epitaxially grown $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 26, no. 7, pp. L1248-L1250 (1987).
2. C.H. Chen, J. Kwo, and M. Hong, "Microstructures of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin film", Appl. Phys. Lett., vol. 52, no. 10, pp. 8451-8453 (1988).
3. D. Dijkkamp et al., "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material" Appl. Phys. Lett., vol. 51, no. 8, pp.619-621 (1987).
4. M.S. Osofsky et al., "Thin-film high T_c superconductors prepared by a simple flash evaporation technique", Appl. Phys. Lett., vol. 53, no.17, pp. 1663-1664 (1988).
5. Z.L. Bao et al., " YBaCuO superconducting thin films with zero resistance at 84K by multilayer deposition", Appl. Phys. Lett., vol. 51, no.12, pp.946-947 (1987).
6. S. Witanachichi et al., "Deposition of superconducting Y-Ba-Cu-O films at 400°C without post-annealing", Appl. Phys. Lett., vol. 53, no.3, pp.234-236 (1988).
7. X.D. Wu et al., "Optical spectroscopy: An in-situ diagnostic for pulsed laser deposition of high T_c superconducting thin films", Appl. Phys. Lett., vol. 54, no. 2, pp. 179-181 (1989).
8. T. Venkatesan et al., "Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high T_c superconducting films", Appl. Phys. Lett., vol. 52, no.14, pp. 1193-1194 (1988).
9. S. Komuro et al., "Preparation of high- T_c superconducting films by Q-switched YAG laser sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., vol.27, no.1, pp.L34-L36 (1988).
10. T. Terashima et al., "Epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films on (110) SrTiO_3 single crystals by activated reactive evaporation", Appl. Phys. Lett., vol. 53, no. 22, pp. 2232-2234 (1988).

저자소개



신현웅

1952년 6월 10일생. 1979년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 Louisiana 주립대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1987-88년 Florida주립대학교 전기공학과 Post-Doc. 1988-93년 Florida 주

립대학교 전기공학과 조교수. 1993-94년 연세대학교 산업기술연구소 객원연구원. 현재 남서울산업대학교 전자공학과 조교수.