

'Off-axis' 레이저 기법에 의한 고온 초전도

논문
8-3-6

Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 박막의 특성

The Properties of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Thin Films Deposited by 'Off-axis' Pulsed Laser Deposition

문 병 무
(Byung-Moo Moon)

Abstract

High quality Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} thin films have been fabricated by pulsed Nd:YAG laser deposition using an unusual 'off-axis' target-substrate geometry. Various properties of superconducting Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} thin films have been studied systematically as a function of oxygen pressure during the deposition, in both 'on-axis' and the unusual 'off-axis' target substrate geometries. In the 'off-axis' geometry, one can completely eliminate the so-called 'laser droplets' from the film surface and thus obtain smooth high quality films. It is found that films with optimum structural and electrical properties are obtained at a lower oxygen pressure range during the 'off-axis' deposition when compared with that required in the 'on-axis' deposition geometry.

Key Words(중요용어) : Pulsed laser deposition(레이저 박막형성), Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} thin films(Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 박막), Laser droplets(레이저 드롭릿), Off-axis(오프-엑시스),

1. 서 론

최근 몇 년간 Pulsed Laser Deposition(PLD)에 의한 박막 형성 방법은 고온 초전도체 및 여러가지 산화물에 대해 가장 좋은 방법 중의 하나로 각광을 받고 있다.^{1,2)} 이 PLD 기법은 장비의 설치가 비교적 간단하며, 타겟 물질이 그대로 기판상에 옮겨지므로(Stoichiometric Deposition) 양질의 박막을 형성하는 장점을 가지고 있다. 일반적으로, 이 PLD 기법에서는 고에너지의 엑시머 레이저(Excimer Laser)를 많이 이용하고 있으며, 193-308nm (20-45ns) 범위의 레이저 파장이 사용된다.

원래 Nd:YAG 레이저에서는 1064nm의 파장을 주로 사용하는데 이때 형성되는 박막 표면은 고르지 못한 경우가 대부분이다. 그러나, Koren 등은 Nd:YAG 레이저에 있어서 주기를 세 배로 한 355

nm의 파장을 사용할 경우에는 엑시머 레이저에서와 같은 양질의 박막을 형성할 수 있다고 보고한 바 있다.³⁾ 비록 엑시머 레이저로 형성된 박막보다 막의 질적인 면에 있어서 다소 떨어진다는 단점이 있기는 하지만, Nd:YAG 레이저는 엑시머 레이저에서와 같이 여러 종류의 gas source가 요구되지 않으므로 장비의 설치가 간단하며 유지비가 저렴하다는 장점을 갖고 있다.

한편, 모든 레이저에 있어서 공통적으로 제기되는 문제점인 레이저 드롭릿(laser droplets)은 고온 초전도 박막을 사용한 소자에 있어서나 또는 다층 구조의 경우에 있어서 초전도 특성을 저해하는데, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 축과 나란한(off-axis) 방향으로 기판을 설치하여 박막을 형성한 결과 레이저 드롭릿이 없는 박막을 얻을 수 있었다.⁴⁾ 이 새로운 기법에 있어서 박막 형성은 제조 과정 동안 가해진 산소의 부분 압력에 매우 민감한 반응을 보였다.

본 논문에서는 이러한 새로운 기법에 의한 PLD 장치의 소개와 아울러 산소의 부분 압력에 따른

* : 고려대학교 공과대학 전기공학과
접수일자 : 1995년 4월 1일
심사완료 : 1995년 5월 13일

박막의 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

Continuum회사 제품인 Nd:YAG Laser(NY81-C)를 사용하여 고온 초전도 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 박막을 $SrTiO_3(100)$, $LaAlO_3(100)$ 등의 기판에 증착시켰다.

원래 Nd:YAG 레이저의 파장은 1064nm인데, 이번 실험에서는 주기를 세 배로 한 355nm의 파장을 주로 사용하였으며, 이 파장에서의 레이저 비임 에너지는 각 펄스당 280mJ 이고 주기는 10Hz 였다. 챔버는 직경 14인치 의 구형 모양으로서 진공 형성이 용이하도록 Turbo Molecular Pump를 부착하였으며, 6개의 타겟을 동시에 부착할 수 있도록 설계되었고, 모든 타겟은 공정시에 발생할 수 있는 지나친 부분 과열을 피하기 위해 회전시키면서 사용하였다.

기판을 부착하는 가열대(Heating Block)는 직경이 약 1인치인 원통형으로 저항성 가열(Resistive Heating) 방법을 사용하였다. 균일한 가열을 위해 실버 페인트(Silver Paint)를 사용하여 $SrTiO_3(100)$, $LaAlO_3(100)$ 등의 기판을 가열대에 부착하고, 150℃에서 약 15분간 건조(drying) 시켰다.

그림 1은 레이저 박막 형성에 관한 내용으로서, 대부분의 경우 그림 1(a)에서와 같이 레이저 플룸(Laser Plume)과 기판의 각도를 90°로 선정하지만 (온-엑시스, on-axis)^{4,5)}, 본 실험에서는 그림 1(b)에서와 같이 플룸과 기판을 평행하게 설치하였다(오프-엑시스, Off-axis).

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 타겟 표면에 레이저 비임의 초점을 맞추고 45°의 각도로 비임을 조사하면 레이저 플룸이 생기면서 박막 형성 과정이 시작되는데, 점(Spot)은 직경 3mm의 원형으로 나타난다. 이 경우의 에너지 밀도는 여러가지 손실을 감안하면 1.5J/cm²로 계산된다.

펄스 지속시간(Pulse Duration Time)은 10ns로 하였다. 대부분의 경우 200mTorr에서 실험이 수행되지만, 본 실험에서는 산소의 부분 압력을 750 mTorr까지 변화시키면서 산소의 부분 압력에 관한 박막의 특성 변화를 고찰하였다. 타겟과 기판간의 거리를 8-10cm로 하고 750-780℃의 기판 온도에서 20분간 레이저 비임을 통해 박막을 증착시킨 후, 산소를 서서히 챔버내에 주입하면서 온도를 1분당 15℃ 비율로 낮추었다. 기판의 온도가 450℃ 되었을 때 산소의 압력은 1기압이었으며, 이 온도에서 60분간 정지시킨 후 온도를 상온으로 내려

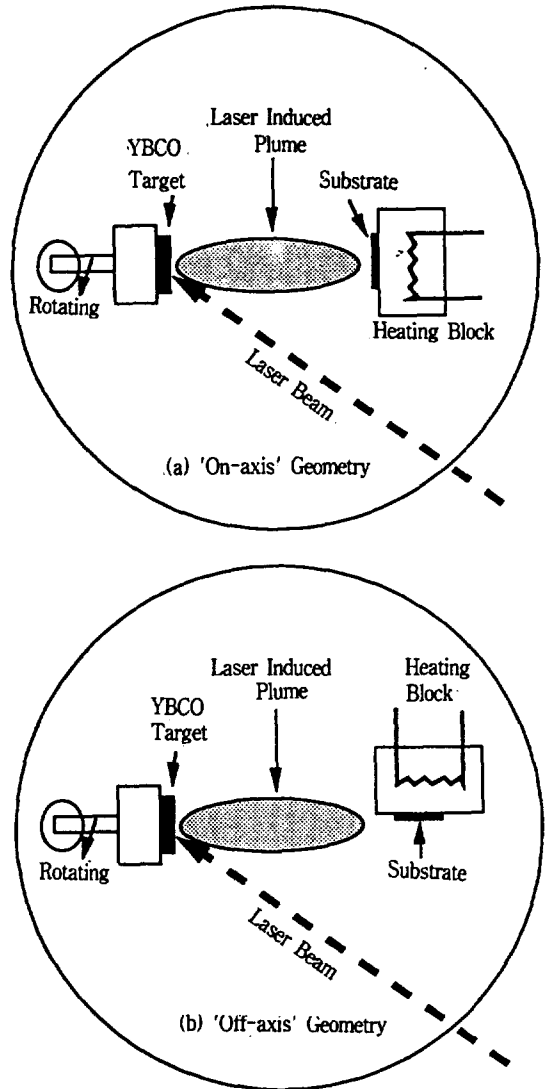


그림 1. 타겟과 기판의 위치에 따른 레이저 박막 형성

Fig. 1. Schematic diagram of the a) 'on-axis' and b) 'off-axis' target-substrate geometries.

박막 형성을 끝냈다. 이와 같은 조건에서 얻어진 초전도 박막의 두께는 2000Å 정도였으며 이 과정을 오프-엑시스 방법과 온-엑시스 방법으로 산소 부분 압력을 변화시키며 수 회 반복하였다.

형성된 박막의 임계온도(T_c), 임계전류밀도(J_c)를 측정하였으며, X-ray Diffraction, Rocking Curve 및 Scanning Electron Microscopy 등으로 박막의 특성을 조사하였다.

3. 결 과

기판 SrTiO₃(100), LaAlO₃(100)의 박막을 측정된 결과, 거의 같은 결과를 얻었으며 특별한 차이점을 발견하지 못하였다. 본 논문에서 제시되는 결과는 SrTiO₃ 기판을 사용한 것이다.

오프-엑시스 방법으로 박막을 형성한 경우, 정상적인 에너지 밀도(1-1.5 J/cm²)에서는 레이저 드롭릿을 발견할 수 없으나 높은 에너지 밀도를 이용하면 이를 발견할 수 있다. 오프-엑시스에 의한 박막 형성의 영향을 보다 더 효과적으로 관찰하기 위해 높은 에너지 밀도(>10 J/cm²)를 이용하여 얻은 박막의 SEM 사진을 그림 2에 나타내었다.

그림 2(b)에서 알 수 있듯이, 오프-엑시스에서도 에너지 밀도를 크게 하였을 경우 레이저 드롭릿을 발견할 수 있는데 이것은 그림 2(a)의 온-엑시스에 의한 박막에서 볼 수 있는 것과는 매우 다른 모습을 나타낸다. 즉, 온-엑시스에 의한 박막의 경우 원형의 많은 드롭릿이 박막 표면에 형성되어 있는 반면에 오프-엑시스의 경우에는 극소수의 길쭉한 모양의 레이저 드롭릿이 특징적으로 보인다. 이렇게 길게 늘어진 모양은 기판에 박막이 형성되는 순간 타겟 물질의 순간 운동 에너지와 기판의 증착력과의 상호작용으로 보여진다.

레이저 드롭릿의 양은 에너지 밀도에 비례하여 증가하나, 드롭릿의 모양 형성은 에너지 밀도와는 무관하며 레이저 플룸과 기판의 각도에 관계가 있음을 SEM을 통하여 관찰할 수 있었다. 한편, 레이저 드롭릿은 전기적 특성에는 영향을 미치지 않음을 T_c와 J_c 측정 결과 밝혀졌다.

4단자 저항법(Four Probe Method)에 의해 임계온도(T_c)를 측정된 결과, 온-엑시스 방법에서는 넓은 범위에 걸친 산소의 부분압력(150-500mTorr)에서 T_c=90K의 날카로운 임계온도를 나타낸 반면에 오프-엑시스의 경우에는 바람직한 임계온도(T_c=90K)를 나타내는 산소의 부분압력이 보다 낮은 압력(80mTorr)으로 이동되었으며, 그 범위도 80-250mTorr로 좁아진 것을 발견할 수 있었다.

Quantum design의 SQUID magnetometer를 사용하여 임계전류밀도(J_c)를 자기 루프 측정 방법으로 계산하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 온-엑시스 방법에서는 임계전류밀도가 산소의 부분압력과는 무관하게 거의 일정하였으나, 오프-엑시스 방법에서는 산소의 부분압력이 약 100-150mTorr일 때 박막의 최대 임계전류밀도가 나타나는 등 산소의 낮은 부분압력에서 임계전류밀도가 높게 나타나고 있다.

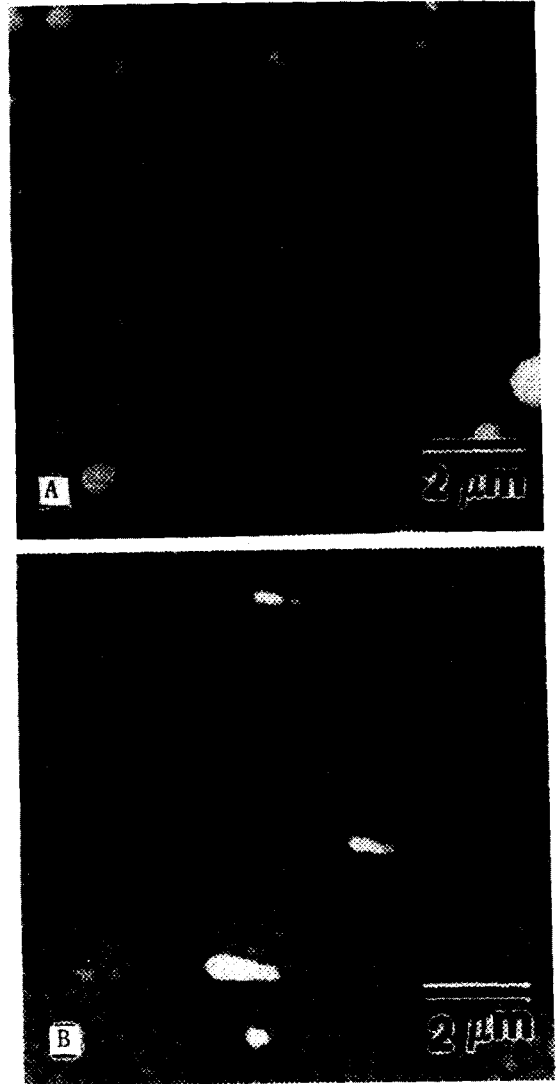


그림 2. 고 에너지를 이용하여 제조된 박막의 SEM 사진

a) 온-엑시스 방법, b) 오프-엑시스 방법

Fig. 2. SEM micrographs of the film deposited using high laser intensity. a) 'on-axis' deposited film, b) 'off-axis' deposited film.

XRD에 의해 격자의 결정 방향 및 결정 구조를 측정된 결과, 예상대로 c축 방향의 박막이 형성되어 XRD 패턴상에서 (00l) 피크만을 관측할 수 있었으며, XRD 패턴의 (0010) 및 (0011) 피크의 위치로부터 결정되는 c축의 격자상수를 그림 4에 표시하였다.

이미 알려진 바와 같이 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} 초전도 물

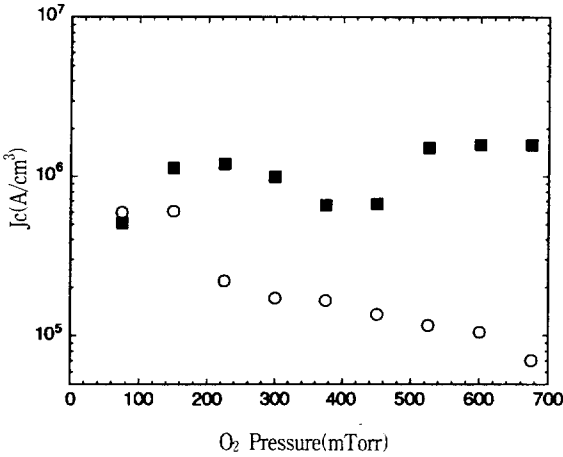


그림 3. 산소의 부분압력에 관한 함수로서의 임계 전류밀도.(원은 오프-액시스 방법, 네모는 온-액시스 방법에 의한 박막임)

Fig. 3. Critical current densities as a function of oxygen pressure.(The open circles and the squares are corresponding to the value of 'off-axis' and 'on-axis', respectively.)

질에서 c축의 격자상수는 산소 함량과 밀접한 관계가 있으며⁶⁾, 이는 그림 4에서도 나타나고 있다. 즉, 그림 4에 있어서 온-액시스 방법에서는 산소의 부분압력이 150mTorr 보다 높은 경우에 격자상수가 일정한 값을 갖고, 75mTorr에서 형성된 박막인 경우에는 확장된 c축 격자상수를 갖는다. 한편, 오프-액시스 방법에서는 산소의 낮은 부분압력 하에서 형성된 박막인 경우에 c축 격자상수가 작은 값을 갖는데, 예를 들면 75mTorr 인 경우 오프-액시스 방법에서는 c축 격자상수가 11.723으로서 온-액시스에서의 11.736보다 짧다.

XRD에 의해 (0011) 피이크에 대한 Full Width of the Half Maximum(FWHM)을 조사해 보면 박막 표면에 수직한 결정 성분에 미세한 왜곡이 발생함을 알 수 있는데, 이는 박막에 있어서의 산소 분포와 직접적인 관계가 있다. 즉, 온-액시스의 경우 피이크가 산소의 부분압력 증가에 따라 좁아지는 반면에 오프-액시스에서는 산소의 부분압력이 감소함에 따라 피이크가 좁아지는 현상을 나타낸다.

박막 형성 속도(Deposition Rate)를 관찰하기 위해 각종 박막의 두께를 stylus step method에 의하여 측정하고 그 결과를 그림 6에 표시하였다.

그림에 의하면, 오프-액시스로 형성된 박막에서

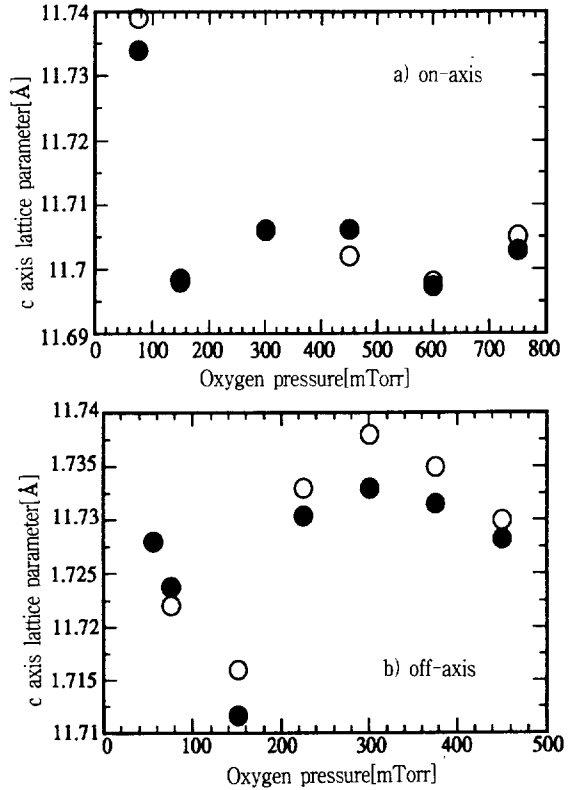


그림 4. 산소 부분압력에 관한 함수로서의 c 축 격자 상수

- : XRD 패턴의 (0010)으로부터 계산된 격자 상수
- : XRD 패턴의 (0011)으로부터 계산된 격자 상수

Fig. 4. c axis lattice parameters as a function of oxygen pressure. The open circle and the closed circle correspond to the values calculated from the (0010) peak and the (0011) peak of the XRD pattern, respectively.

는 산소의 부분압력이 증가함에 따라 단조증가하는 반면에 온-액시스에서는 증가 곡선에 있어서 약간의 굴곡이 나타나고 있는데, 이는 이미 알려진 바와 같이 온-액시스에서는 대부분의 경우에 타겟과 기관간의 거리, 기관의 위치 및 타겟의 밀도(Density)에 따라서 박막 형성 속도가 결정되기 때문이라고 여겨진다. 또한 같은 조건 하에서 박막 형성 속도를 비교해 보면, 오프-액시스 방법에서의 박막 형성 속도는 온-액시스 방법에서의 박막 형성 속도의 약 70%정도임을 예측할 수 있다.

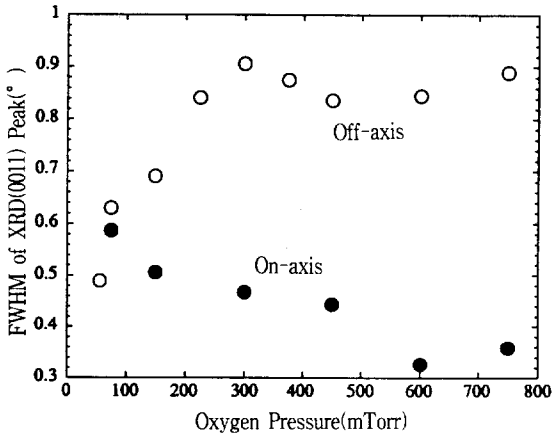


그림 5. 산소부분압력 함수로서의 FWHM X-ray 피크(0011)

Fig. 5. FWHM of the (0011) XRD peaks as a function of oxygen pressure.

4. 고 찰

오프-엑시스에서는 금속이온, 중성자, 작은 클러스터 및 산소분자 등의 기체입자가 반복적으로 충돌함으로서 박막이 형성되는 반면에⁴⁾, 온-엑시스에서는 타겟으로부터 나온 입자들이 챔버 내에 주입된 산소 분자들과 함께 레이저 플룸과 평행한 방향으로 이동하면서 이동 방향에 수직으로 놓인 기판에 충돌하게 되며 가열된 기판의 온도에 의해 박막 형성이 촉진된다⁷⁾

이러한 관점에서 볼 때, 오프-엑시스 방법에서는 박막 형성 속도가 매우 느릴 것으로 예상되나, 온-엑시스에 비해 약 70%정도의 속도로 증착됨을 알 수 있다. 오프-엑시스의 경우 그림 6에서 보는 바와 같이 산소의 부분 압력에 따라 박막 형성 속도가 증가함을 알 수 있으며, 산소의 부분압력이 없는 상태에서는 박막이 거의 형성되지 않았다.

또 한 가지 특징은 오프-엑시스 방법에서는 산소의 최적 부분압력이 보다 낮은 압력으로 이동되는 현상을 볼 수 있는데, 이로부터 박막 형성에 기여하는 입자의 최적 운동에너지는 온-엑시스 방법에서보다 오프-엑시스 방법에서 더 작음을 알 수 있다.

5. 결 론

오프-엑시스 방법으로 형성된 초전도 박막의 특성을 산소의 부분압력에 따라 살펴본 결과, 오프-

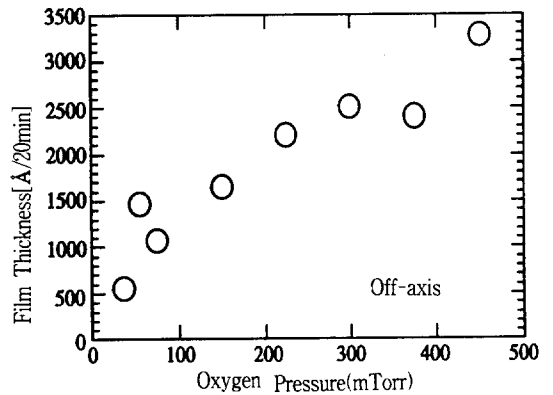
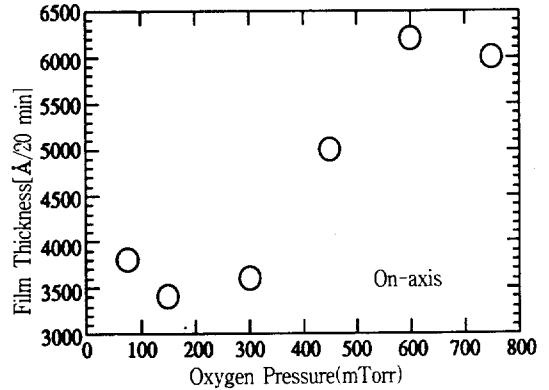


그림 6. 산소 부분압력 함수로서의 a) 온-엑시스와 b) 오프-엑시스로 형성된 박막의 두께(박막 증착 시간은 20분임)

Fig. 6. Thickness of the a) 'on-axis' and b) 'off-axis' deposited films as a function of oxygen pressure. The deposition time is 20min. for all the films.

엑시스 방법에서는 산소의 부분압력이 증가함에 따라 박막 형성 속도가 선형적으로 증가하였으며 산소의 최적 부분압력이 매우 낮은 압력 범위에서 나타나고 있음을 알 수 있었다.

또한, 이 방법의 개발로 인해 고온 초전도 박막을 사용한 소자에 있어서나 또는 다층구조의 경우에 있어서 초전도 특성을 저해하는 요소인 레이저 드롭릿이 생기지 않는 박막을 만들 수 있었는데, 이는 중대한 공정 기술 발전으로 생각되며 앞으로 이에 관련된 연구와 실험이 뒤따를 예정이다.

본 논문의 실험결과를 얻기 위해 여러가지로 도와주신 스웨덴 왕립 공과대학의 K. V. Rao 교수와 일본 동경대학 Takaaki Koga 선생에게 심심한 감사드립니다.

※ 본 연구는 한국전력공사의 연구비 지원에 의해 기초전력연구소 주관으로 수행된 과제임.

참 고 문 헌

- 1) T. Venkatesan, X. D. Wu, R. Muenchausen, and A. Pique, 'Pulsed Laser Deposition : Future Directions,' MRS Bulletin, vol. 17, No.2, pp.54-58, February 1992.
- 2) B. M. Moon, C. E. Platt, R. A. Schweinfurth, and D. J. Van Harlingen, 'In-situ Pulsed Laser Deposition of superconducting BaKBiO thin films', Appl. Phys. Lett., 59(15), 7 October 1991.
- 3) G. Koren, A. Gupta, and R. J. Baseman, 'Role of atomic oxygen in the low-temperature growth of $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ thin films by laser ablation deposition' Appl. Phys. Lett., vol. 54, pp. 1920-1922, May 1989.
- 4) B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, G. Saemann-Ischenko, 'Off-axis laser deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ thin films' Appl. Phys. Lett., vol. 61, pp.3178-3180, December 1992.
- 5) T. Venkatesan, W. D. Wu, A. Inam, and J. B. Wachtman, 'Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high TC superconducting films', Appl. Phys. Lett., vol. 52, pp.1193-1195, April 1988.
- 6) Akira Ono and Yoshio Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1042, 1987.
- 7) J. P. Zheng, Z. Q. Haung, D. T. Shaw, and H. S. Kwok, 'Generation of high-energy atomic beams in laser-superconducting target interactions', Appl. Phys. Lett., vol. 54, pp.280-282, January 1989.

문병무



1956년 4월 25일생. 1982년 고려대학교 전기공학과 졸업. 1985년 미국 Rutgers University 석사. 1990년 미국 Rutgers University 박사. 1990년 Univ. of Illinois Post Doc. 1991년-1994년 스웨덴 Royal Institute of Technology, 부교수.

수. 현재 고려대학교 전기공학과 조교수.