

레이저 어브레이션법에 의해 제조된 산화물 박막의 분위기가스 의존성

논문
9-4-4

Dependence of Ambient Gas of Oxide Films Fabricated by Laser Ablation Method

최 충 석, 이 덕 출

(Choi Chung-Seog and Lee Duck-Chool)

Abstract

The superconducting properties of $YBa_xCu_{3-x}O_7$ (YBaCuO) thin films prepared by laser ablation have been investigated. The x-ray diffraction patterns of the films were substantially different from one another. The Y and Ba oxides are formed by the collisions with oxygen molecules. On the other hand, the Cu oxide is mainly formed at initial stage of the laser irradiation. The YBaCuO films manufactured on MgO(100) substrate were indicated $T_c(\text{zero})=90$ K, $T_c(\text{onset})=92$ K, and $J_c=3.5 \times 10^5$ A/cm²(at 77.3K). The optimum conditions were found to be a substrate temperature of 710 °C, an energy density of 2 J/cm², and a target-substrate distance of 60 mm in an oxygen partial pressure of 200 mTorr.

Key Words(중요용어) : Laser ablation(레이저 어브레이션), laser irradiation(레이저 방사), Oxygen partial pressure(산소분압)

1. 서 론

J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer에 의해서 초전도 현상을 전자와 포논(Phonon)의 상호작용에 의한 것으로 설명한 BCS 이론을 발표한 이래 많은 연구자들에 의해서 초전도 이론이 연구되어 오던중 1986년 4월에 IBM의 J. G. Bednorz와 K. A. Muller가 LaBaCuO계 초전도체를 발견하였고 고온초전도체의 가능성을 제시하였다. 그 이후 발견된 YBaCuO계, BiSrCaCuO계, TlBaCaCuO계 등은 액체질소의 비점(77.3K)을 초월하는 임계온도(T_c)를 얻고 있으며 Si와 GaAs 등의 반도체재료를 대체할 새로운 전자재료로 주목되고 있다. 산화물 초전도체의 공업적 응용을 위해서는 높은 임계전류(J_c)가 요구되고 있지만, 이트륨계 뿐만이 아니고 산화물 초전도 벌크(bulk)에서는 결정입계와 결정축방향에 따라서 J_c 가 다르기 때문에 높은 J_c 를 얻기가 힘들다. 그런데 벌크를 박막

화하여 단결정을 성장시킨 산화물 초전도체의 경우에는 우수한 초전도특성을 나타내고 있다.^{1,2)} 산화물 초전도의 박막화에는 PE-MOCVD법³⁾, 스퍼터링법⁴⁾, 레이저 어브레이션법⁵⁾ 등이 이용되고 있다. 이들 방법중에서 레이저 어브레이션법은 화학량론비가 우수한 박막을 재현성이 우수하게 제작할 수 있다. 또한, 박막의 제작중에 반응용기의 외부로부터 에너지를 공급받기 때문에 반응용기내의 오염이 적고, 임의의 가스종과 압력에서 제작이 가능하다. 그러나 타겟에서 방출된 과포화상태의 원자, 분자가 기상중에서 응고되어 박막표면에 누적되는 등의 문제점을 가지고 있어서 우수한 초전도특성을 갖는 박막의 제작이 어렵다.⁶⁾

어브레이션법에 의한 고품질 박막의 형성에는 플라즈마 프룸(Plasma plume) 내의 분위기 가스(산소 또는 아르곤)와 원자, 이온 성분의 농도가 주된 반응요소로 알려져 있다. 이 방법으로 제조된 박막의 특성을 해석하기 위한 한 방법으로 어브레이션중에 방사되는 플라즈마 프룸의 발광분광을 분석하는 것이 가장 좋은 평가법중의 하나이다. 이것은 플라즈마 프룸종과 분위기 가스 사이에서 일어나는 반응과정과 상호작용의 관계를 해석하는

* : 인하대학교 전기공학과
접수일자 : 1996년 1월 23일
심사완료 : 1996년 3월 15일

것이나 아직까지 완벽히 규명되지 못하고 있는 실정이다. 일부의 연구자들이 진공과 산소가스 중에서 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBaCuO)의 어브레이션으로 부터 형광을 연구하였다. 이들은 여러종류의 레이저를 이용하여 각각의 파장에서 방사되는 플라즈마 프름의 이온종, 원자종 등이 존재하고 있음을 밝혔다.^{7,8)} 적외선과 가시광선에서 발광은 타겟(Target)에 깊숙히 파고들고 타겟 물질을 증발시킨다는 것을 알아냈다. 단파장인 자외선 영역에서의 발광은 타겟표면의 매우 어두운 부분에 흡수된다. 예를들면 물질에 증착되는 에너지는 원자파면이 벌크물질을 거의 완벽하게 해리시킨다고 알려져 있고 플라즈마 프름과 분위기 가스들 사이의 상호반응은 프름의 세기, 속도, 프름중의 전하에 따라서 박막의 질과 증착률 등에 영향을 미친다.^{9,10)}

따라서 본 연구에서는 파장(248nm)이 짧고 질소에 흡수대가 없는 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 우수한 초전도특성을 나타낼 수 있도록 YBaCuO 박막을 제조하고, 플라즈마 프름의 발광현상을 분석하여 원자종과 이온종들을 관측하고 아르곤 혼합비에 따른 박막의 저항률-온도특성을 살펴보았다.

2. 실험

박막제조를 위해서는 KrF 엑시머 레이저 어브레이션 장치¹¹⁾를 이용했으며 YBaCuO 플라즈마 프름의 여기종을 발광분광분석장치(그림 1)를 사용하였다. 반응과정에서 여기된 원자, 분자가 낮은 에너지 상태로 천이할때 상태간의 에너지차에 상당하는 광을 방출하게 된다. 이 광은 여기종 각각의 고유한 것이므로 그때의 광을 분석하면 여기종의 분류가 가능하다. 그러므로 어브레이션에서 플라즈마 프름의 발광분광을 분석하여 플라즈마 프름입자의 거동을 밝히고자 한다. 레이저를 타겟표면에 90°로 입사시키고 레이저 조사에 따라 생성한 YBaCuO 플라즈마 프름에서의 발광을 반응용기 측면의 석영유리창을 통해 집광렌즈(Sigma optics co., 합성석영, f=200[mm])로 집광하여 모노크로메타(Nippon optics co., p-250 type)의 슬릿 위에 1 : 1로 결상하였다. 발광의 관측은 프름의 중심축상에서 타겟의 0~20[mm]의 위치에서 행하였다. 발광관측부의 크기는 20[μm]×2[mm]로 했다. 입사 슬릿에 들어온 광은 회절격자(1200[분/mm])에서 분광시켜 모노크로메타에 설정한 파장의 광만을 출사 슬릿을 통해 방출시켰다. 모노크로메타의 파장설정에는 He-Ne 레이저로 파장 교정을 한 자동스캐너(Nippon optics co., AS-D102 type)를 사용했다.

측정파장은 300~650[nm] 이고 500[nm] 이상에서 측정하는 경우 고조파를 제거하기 위해서 차수제거 필터(Sigma optics co., SCF-50S-50Y)를 입사 슬릿에 설치하였다. 파장분해된 광을 출사 슬릿에 설치한 광전자 증배관(Yocohama optics co., R446)를 이용하여 전기신호로 변환하였다. 이 전기신호를 GP-IB 케이블로 디지털 오실로스코프(Hewlett packard, HP54504A type)와 개인용 컴퓨터(NEC, pc9801RA)에 전송처리 하였다. 디지털 오실로스코프의 트리거는 레이저 발진으로 동기시켰으며, 발광파형의 신호를 4회 연속 측정하여 오실로스코프에 누적, 적산하는 것으로 S/N(신호/잡음)비를 개선하였다.¹²⁾ 표 1은 YBaCuO 박막의 제조조건과 발광분광분석 조건을 나타냈다.

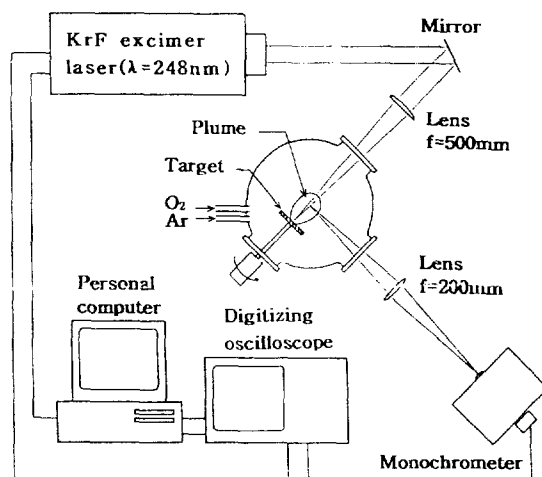


그림 1. 발광분광분석 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic illustration of emission spectroscopic apparatus

표 1. 박막 제조와 발광분광분석 조건

Table 1. Conditions for emission spectroscopic analysis and preparation of films

Laser	KrF excimer(248nm)
Target	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
Energy density	2 J/cm ²
Repetition ratio	5 Hz
Ambient gas	O ₂ + Ar
Mixture ratio (R(Ar)=Ar/(O ₂ +Ar))	0~50 %
Total pressure	5.0×10 ⁻⁶ ~8.0×10 ⁻¹ Torr

3. 결과 및 고찰

에너지밀도 2[J/cm²], 압력 200[mTorr], 타겟-기판 간 거리 80[mm]에서 제조한 산화물 박막의 x선 회절특성을 그림 2에 나타냈다. 다른 조건에서 제조된 박막의 x선 회절패턴에 있어서도 박막의 c축이 기판에 수직으로 배향하고 있는 것을(c축배향) 나타내는 (00n) 피크도 볼 수 있지만 동시에 a축 배향을 나타내는 (n00) 피크를 보는 것에서 이들의 박막은 다결정막이 있는 것을 알았다. 아르곤을 20[%] 첨가하는 경우(그림 (b)) (00n) 면에서의 회절피크가 크게 되고 c축장도 11.65[Å]로 짧게 되고 있다. 이것은 분위기 가스중의 산소가 줄어드는 것에 관계없이 박막중의 산소량이 증가하고 있는 것을 나타내고 있다. 아르곤을 50[%] 첨가한 경우(그림 (c))에 (00n) 피크는 약하게 되고 있지만 (200)

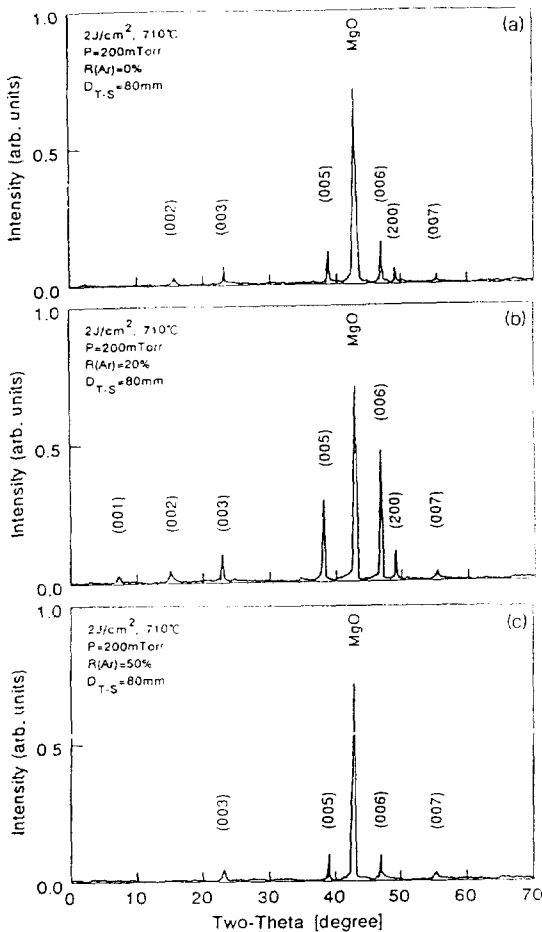


그림 2. 박막의 X선 회절특성
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of thin films

표 2. YBaCuO 플라즈마 흐름의 해석에 이용된 파장

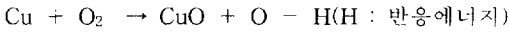
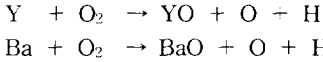
Table 2. The wavelengths used analysis of YBaCuO plasma plume

Species	Wavelength(nm)						
YI	359.29	404.76	407.74	410.24	412.83	417.41	423.39
	434.89	439.80	450.60	464.37	467.48	524.08	546.65
	552.75	554.46	558.19	563.01	643.50		
YII	319.56	320.32	321.67	324.23	332.79	360.07	361.10
	362.87	363.31	366.46	371.03	377.43	378.87	381.83
	395.04	398.26	414.28	430.96	435.87	437.49	442.26
	472.65	488.37	490.01	520.04	520.57	540.28	547.34
	548.08	549.74	550.99	566.29			
YO	484.20	598.77	603.69	605.38	613.21		
BaI	307.16	393.57	399.34	350.11	542.46	551.91	553.55
	577.77	580.03	582.63	597.17	599.71	601.95	606.31
	611.08						
BaII	389.18	413.07	452.50	455.40	493.41		
BaO	508.70	580.50					
CuI	303.61	309.40	312.87	324.75	327.40	331.97	345.04
	351.21	353.04	402.27	427.51	458.70	465.11	510.55
	515.32	521.82	570.02	578.21			
CuII	467.48	505.18					
CuO	445.30	445.70	446.40	477.10	485.40		

피크는 보이지 않는다. 이것은 아르곤 첨가로 제조된 박막의 배향성이 변화하고 있음을 알 수 있다. 이 아르곤 첨가에 의한 결정성(배향성, c축장)의 변화에서 박막의 특성이 변화하고 있다. 아르곤 첨가에 의한 박막의 배향성 변화는 특히 낮은 기판온도에서 제조한 박막에서 보였다.

분위기 압력(p)과 아르곤 혼합비(R(Ar))에 따른 플라즈마 흐름상태의 변화에 대해서 조사했다. 그림 3의 (a) 진공(1.0×10⁶[Torr]), (b) p=200[mTorr], R(Ar)=0[%], (c)p=200[mTorr], R(Ar)=50[%]에서 YBaCuO 플라즈마 흐름의 발광 스펙트럼을 나타냈으며 이들의 입자 거동 해석에 이용된 파장을 표 2에 나타냈다. 진공중(그림 (a))에서는 Y, Ba, Cu의 각 원자선, 이온선에서의 발광이 확인되었다. 분위기 압력을 증가한 경우(그림 (b), (c))에 각각의 스펙트럼에서의 발광강도 및 연속 스펙트럼 성분의 증가를 확인하였다. 이것은 높은

YBaCuO 플라즈마 프룸을 유기형광분광분석(Laser-induced fluorescence : LIF)하여 기상중에서의 Cu와 산소의 충돌반응에 의한 CuO 생성은 적은 것으로 보고하고 있다. 각각의 산화물 생성의 화학반응은



이 고 Cu와 산소분자의 반응만이 흡열반응이다. 이것에서 YO, BaO는 기상중에서 생성하기 쉽고 CuO는 기상중에서 생성되기 어렵다는 것을 알 수 있다.

그림 5는 $T_s=710[^\circ C]$, $R(Ar)=0, 20, 50[\%]$ 에서 제조한 YBaCuO 박막의 $T_c(zero)$ 의 분위기압력 의존성을 나타냈다. $R(Ar)=0[\%]$ 인 경우 $T_c(zero) > 80[K]$ 의 박막은 150~250[Torr]의 좁은 압력범위에서 밖에 얻을 수 없었다. 이때의 최적압력은 200[Torr]이고 $T_c(zero)=87.2[K]$ 의 박막을 얻었다. 분위기 가스에 아르곤을 첨가하는 경우 넓은 압력범위(200~600[Torr])에서 85[K]를 넘는 $T_c(zero)$ 를 갖는 YBaCuO 박막을 얻었다.

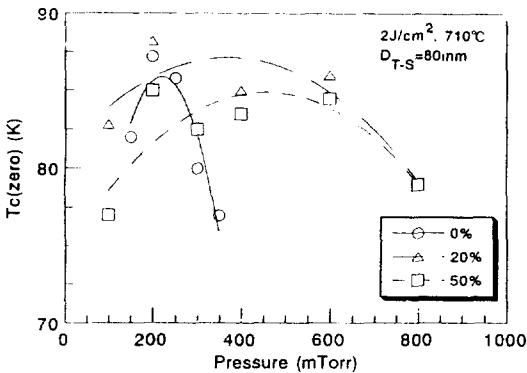


그림 5. $T_c(zero)$ 의 아르곤 혼합비의 의존성
Fig. 5. Dependence of Argon mixture ratio of $T_c(zero)$

앞에서 설명한 바와 같이 아르곤을 분위기 가스에 첨가하는 것에서 제조한 박막의 배향성이 변화한다. 여기서 c축 배향성을 나타내는 지표로서 c축 배향을 나타내는 (006), a축 배향을 나타내는 (200)의 강도비 $R(I)=(I(200)/[I(006)+I(200)])$ 를 이용하여 박막의 결정성을 나타냈다. $R(I)$ 가 "0" 근처 일수록 박막은 c축 배향성이 강하다. 그림 6에 $T_c(zero)$ 의 압력 의존성을 나타내는 박막의 $R(I)$ 와 압력의 관계를 나타냈다. $R(Ar)=0[\%]$ 의 경우 $R(I)$ 는 압력에 대해서 크게 변화하고 최적압력을 벗어나

면 a축 배향성이 강하게 되고 있다. 한편, 아르곤을 첨가하는 경우 $R(I)$ 의 압력에 대한 변화는 완화되고 넓은 압력범위에서 c축 배향의 박막을 얻을 수 있다. 이것에서 넓은 압력 영역에서 높은 $T_c(zero)$ 의 박막을 얻을 수 있다고 생각된다.

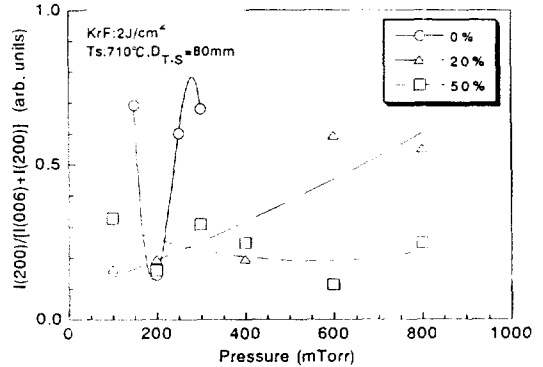


그림 6. 아르곤 첨가에 따른 배향성변화
Fig. 6. Variation of orientation with Argon injection

그림 7은 $T_s=710[^\circ C]$, $p=200[Torr]$, $D=80[mm]$ 에서 제조한 YBaCuO 박막의 저항율-온도특성을 나타내고 있다. 그림중의 숫자는 아르곤 가스의 혼합비를 나타내고 있다. 아르곤을 첨가한 경우 박막의 저항율이 약간 크게 되고 있다. 각각의 박막에서 온도 저하에 따라 저항율이 감소하고 90[K] 정도에서 $T_c(onset)$ 을 나타내며 84[K] 이상에서 저항율이 영이 되고 있다. $R(Ar)=20[\%]$ 일때 가장 높은 $T_c=88.2[K]$, 천이폭 2[K]의 YBaCuO 박막을 얻었

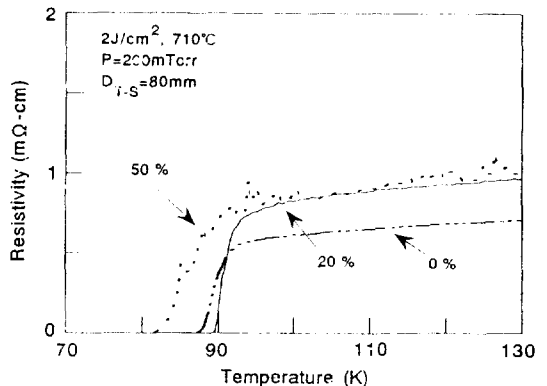


그림 7. 분위기 가스에 따른 박막의 저항율-온도 곡선

Fig. 7. Resistivity-Temperature curves of thin films with ambient gas

다. R(Ar)=0, 20[%]에서 제조한 박막의 J_c 는 각각 7.6×10^4 , 9.0×10^4 [A/cm²] (77.3[K])이고 아르곤을 첨가하는 것에서 T_c 의 변화는 그다지 크지 않았으나 J_c 가 감소함을 알 수 있었다.

그림 8에 YBaCuO 박막의 저항율과 온도관계 특성을 나타냈다. 기판온도 710[°C], 분위기압력 200[mTorr], $D_{T-S}=60$ [mm], $E_d=2$ [J/cm²] 일때의 곡선으로서 $T_c(\text{zero})=90$ [K], $T_c(\text{onset})=92$ [K]를 나타내고 있다. $T_c(\text{onset})$ 에서 $T_c(\text{zero})$ 로 변화되는 임계온도가 약 2[K] 정도로 매우 급격한 변화를 나타내고 있는 것으로 미루어 보아 박막의 성장이 양호한 것으로 생각된다.

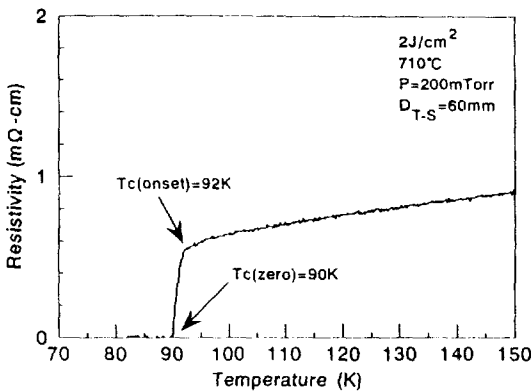


그림 8. 박막의 저항율-온도곡선
Fig. 8. Resistivity-Temperature curves of thin films

4. 결 론

1. 박막의 x선 회절패턴에 있어서도 박막의 c축이 기판에 수직으로 배향하고 있는 것을(c축배향) 나타내는 (00n) 피크도 볼 수 있지만 동시에 a 축 배향을 나타내는 (n00) 피크를 보는 것에서 이들의 박막은 다결정막이 있는 것을 알았다. 아르곤을 20[%] 첨가하는 경우 (00n) 면에서의 회절피크가 크게되고 c축장도 11.65[Å]로 짧게 되고 있다.
2. 여러가지 기판온도에 있어서 높은 $T_c(\text{zero})$ 를 갖는 최적기판온도가 존재했다. 그 이유로서는 산소압력이 높은 경우 기상중에서의 산화생성물이 불충분하기 때문에 기판온도를 상승시키는 것으로 박막의 산소공급 및 a, c 축 성장에 필요한 에너지를 받기 때문으로 생각된다. 그러므로 높은 기판온도의 경우 최적산소 압력이 낮고, 기판온도가 낮은 경우 최적산소 압력이

높게 된다고 생각된다.

3. CuO에 있어서는 최대발광도가 분위기 압력에만 의존한다. 즉, YO, BaO는 주로 기상중에서의 산소와의 충돌반응에 의해서 생성되지만 CuO는 기상중에서 대부분 생성되지 않고 타겟에서 직접 방출되는 것으로 생각된다.
4. 아르곤을 첨가하는 경우 a축 배향성이 완화되고 넓은 압력범위에서 c축 배향의 박막을 얻을 수 있다. 이것에서 넓은 압력 영역에서 높은 $T_c(\text{zero})$ 의 박막을 얻을 수 있다고 생각된다. 또한, 기판온도 710[°C], 분위기압력 200[mTorr], $D_{T-S}=60$ [mm], $E_d=2$ [J/cm²] 일때의 곡선으로서 $T_c(\text{zero})=90$ [K], $T_c(\text{onset})=92$ [K]를 나타내고 있다.

참 고 문 헌

1. 北田正弘, 超傳導材料工學, 1988, pp. 121~127.
2. Koichi Kitazawa, 高溫超傳導はどこまで實用に近づいたか, I. 高溫超傳導材料の實用化動向について, 電學論D, 113卷8號, pp. 933~935, 1993.
3. Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern, E. E. Lemoine, B. Gallois, P. Norris, and B. Kear, Oxygen incorporation in highly c-axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, App. Phys. Lett., vol.58, no.20, pp. 2300~2302, May 1991.
4. O. Michikami and M. Asahi, YBaCuO epitaxial film formation by magnetron sputtering with facing targets, I. Effects of target and substrate positions, Jpn. J. Appl. Phys., vol.30, no.5, pp. 939~944, May 1991.
5. G. Koren, A. Gupta, R. J. Baseman, M. I. Lutwyche, and R. B. Laibowiz, Laser wavelength dependent properties YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited by laser ablation, Appl. Phys. Lett., vol.55, no.23, pp. 2450~2452, December 1989.
6. 川合 知二, 河合 七雄, レーザアブレーションを利用した機能性セラミックス薄膜の作製, セラミックス, vol.25, no.10, pp. 954~958, 1990.
7. P. E. Dyer, R. D. Greenough, A. Issa, and P. H. Key, Spectroscopic and ion probe measurements of KrF laser ablated Y-Ba-Cu-O bulk samples, Appl. Phys. Lett., vol.53, no.6, pp. 534~536, August 1988.
8. J. P. Zheng, Q. Y. Ying, S. Witanachchi, Z.

- Q. Huang, D. T. Shaw, and H. S. Kwok, Role of the oxygen atomic beam in low-temperature growth of superconducting films by laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, vol.54, no.10, pp. 954~956, March 1989.
9. C. H. Becker and J. B. Palix, Laser ablation of bulk $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and cluster emission, *J. Appl. Phys.*, vol.64, no.10, pp. 5152~5156, November, 1988.
10. M. G. Norton, L. A. Tietz, S. R. Summerfelt, and C. B. Carter, Observation of the early stages of growth of superconducting thin films by transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, vol.55, no.22, pp. 2348~2350, August 1989.
11. 이덕출, 최충석, 레이저 어브레이션법에 의한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 제조와 특성, *전기학회논문지*, vol.44, no.9, pp. 1063~1167, 1995.
12. 内田照雄, 南茂雄, 光の検出とデータ処理, *分光研究*, 第22卷, 第4號, pp. 196~202, 1974.
13. D.Fried, G.P.Reck, T.Kushida, and E.W.Rothe, *J.Appl.Phys.*, vol.70,no., pp. 2337, 1991
14. C.E.Otis and R.W.Dreyfus. *Phys.Rev.Lett.*, Vol.67. pp. 2102, 1991

저자소개



최충석

1961년 9월 19일생. 1991년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1993년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 6월-8월 일본 나고야대학 전기공학과 초청연구원. 1994년 1월-1995년 1월 일본 구마모토대학 객원연구원.

1996년 2월 인하대학교 대학원 박사과정 수료.



이덕출

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학교 공대 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과 졸업(공학박). 1981년 8월-1982년 7월 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1995

년 1월-12월 대한전기학회 부회장. 1994년 1월-현재 한국센서학회 이사. 1994년 1월-1995년 12월 한국전기전자재료학회 감사. 1996년 현재 인하대학교 전기공학과 교수.