

레이저 어브레이션법에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막의 제조와 특성

論文
44~8~13

The Fabrication and Properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Films by Laser Ablation

李 德 出* · 崔 忠 錫**

(Duck-Chool Lee · Chung-Seog Choi)

Abstract - The superconducting properties of YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBaCuO) thin films prepared by laser ablation have been investigated. The x-ray diffraction patterns and surface morphology of the films were substantially different from one another. The compositional ratios of YBaCuO films were controlled by the conditions of the target-substrate distance. The YBaCuO films manufactured on MgO(100) substrate were indicated T_c(zero)=91.2 K, T_c(onset)=93 K, and J_c=3.5×10⁵ A/cm²(at 77.3K). The optimum conditions were found to be a substrate temperature of 710 °C, a energy density of 2 J/cm², and a target-substrate distance of 60 mm in an oxygen partial pressure of 200 mTorr.

Key Words : Laser Ablation(레이저 어브레이션), Oxygen Partial Pressure(산소분압)

1. 서 론

산화물초전도체가 1980년대 후반에 발견된 이래 YBaCuO계, BiSrCaCuO계, TlBaCaCuO계 등은 액체질소의 비점(77.3K)을 초월하는 임계온도(T_c)를 얻고 있으며 Si와 GaAs 등의 반도체 재료를 대체할 새로운 전자재료로 주목되고 있다. 산화물 초전도체의 공업적응용을 위해서는 높은 임계전류(J_c)가 요구되고 있지만, 이트륨계 산화물 초전도 벌크(bulk)에서는 결정입계와 결정축방향에 따라서 J_c가 다르기 때문에 높은 J_c를 얻기가 힘들다.[1] 그런데 벌크를 박막화하여 단결정을 성장시킨 산화물 초전도체의 경우에는 우수한 초전도특성을 나타내고 있다.[2] 산화물 초전도체의 박막화에는 PE-MOCVD법[3], 스파타링법[4], 레이저 어브레이션법[5] 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] 따라서 본 연구에서는 파장(248nm)이 짧고 질소에 흡수대가 없는 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 우수한 초전도특성을 나타낼 수 있도록 최적조건에서 YBaCuO bulk를 제작하였고, 이 벌크를 이용하여 제작된 박막의 성분비와 압력의존성, 초전도 결정의 성장여부, 타겟과 기관간거리와의 관계, c-축과 T_c와의 관계 등을 분석하여 고품질의 산화물 초전도 박막을 제작하였다.

2. 실험방법

YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBaCuO) 박막제작에 이용한 KrF 엑시머 레이저 어브레이션 장치(Lambda Physik co., LPX305icc, 파장 248[nm], 최대출력 850[mJ], 최대반복주파수 50[Hz], 불안정형공진기)의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 레이저광은 전반사거울(Newport co., 반사율 99[%] 이상)로 반사시켜 렌즈(Sigma optics, 합성석영, f=500[mm])로 집광하여 타겟표면에 45°로 입사시켰다. 타겟표면에 있어서 레이저 에너지밀도는 타겟표면의 레이저패턴 및 레이저 에너지로 산출하여 2[J/cm²]로 했다. 이때 에너지는 칼로리미터(Lambda Physik co.)를 이용하여 계산했으며, 반복주파수는 5[Hz]로 했다. 그리고 타겟은 YBaCuO 초전도 소결체를 사용했고, 레이저 어브레이션중에 타겟의 청공을 방지하기 위해서 약 10[rpm](Step motor)으로 회전시켰다. 기관은 YBaCuO 초전도체와의 격자정합을 고려하여 MgO(100)를 사용했다. MgO(100) 기관을 스테인레스 기관홀더에 고정하여 타겟과 대향한 위치의 40~80[mm] 떨어진 곳에 설치하였다.

반응용기 상부에 설치한 IR 램프(Phoenix electric co., 2[Kw])

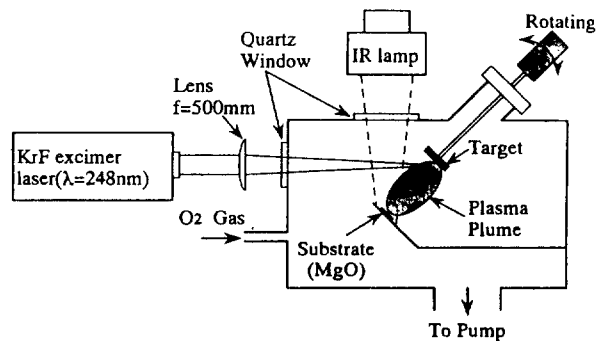


그림 1 박막제작에 사용된 KrF 엑시머 레이저의 개략도
Fig. 1 Schematic illustration of KrF excimer laser using prepared of thin films

* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

** 正 會 員 : 仁 荷 大 大 學 院 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

接 受 日 字 : 1995 年 4 月 7 日

1 次 修 正 : 1995 年 5 月 22 日

2 次 修 正 : 1995 年 7 月 27 日

표 1 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막의 증착조건

Table 1 Deposition conditions of preparation of the YBa₂Cu₃O_{7-x} films

Deposition conditions	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
Laser	KrF excimer
Repetition rate	5 Hz
Laser fluence	2 J/cm ²
Ambient gas	O ₂
Substrate	MgO(100)
Pressure	100~800 mTorr
Substrate temp.	710 °C
Deposition time	15 min.
Target-Substrate distance	40~80 mm

를 기판에 조사시킴으로서 기판온도를 710[°C] 까지 가열하였다. 기판온도의 측정은 기판홀더에 부착한 열전대(Omron co., E52-CA)를 이용했으며 온도조절기(Physics, REX-200)로 전류를 조절하여 기판온도를 제어하였다. 기판과 타겟을 설치한 후 반응용기내를 1.0×10⁻⁶[Torr] 이하로 배기하였다. 반응용기내의 압력측정은 페닝게이지(Edwards co.)를 이용했으며 성막중의 분위기압력을 유량조절장치와 게이트 밸브를 이용하여 조절하였다. 이와같은 조건하에서 산소가스를 도입하여 분위기 가스압력을 100~800[mTorr] 까지 변화시키며 박막을 제작하였다. 박막제작을 마친후 기판가열을 중지하고 산소를 반응용기내에 대기압까지 주입하여 기판을 자연냉각(*In-situ annealing*)하였고, 상온정도까지 온도를 낮춘후 반응용기에서 끄집어 냈다. 표 1은 YBaCuO 박막의 증착조건을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 YBaCuO bulk의 제작 및 특성

실험에 사용된 타겟의 제작은 산화이트륨(YC-77212A, 99.9 [%], Huuchi chem. co.), 산화바륨(BAC-15207A, 99.9[%], Huuchi chem. co.), 산화제2동(CuC-26209A, 99.9[%], Huuchi chem. co.) 각각의 분말을 Y₂O₃ : BaCO₃ : CuO = 1 : 4 : 6 의 화학양론비로 혼합하여 24시간 불말하였다. 이 분말을 880[°C]에서 하소하였으며, 하소된 분말을 연마하여 무게 10[g]으로 평량하였다. 이것을 480[Kg/cm²]의 압력으로 직경 38[mm], 두께 2[mm]의 형태로 만들어 880[°C] 에서 소결하였다. 제작된 YBaCuO bulk의 임계온도는 T_c(zero)=92.3[K], T_c(onset)=93.6[K]를 나타냈으며 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 의 조성비를 갖는다. 그림 2는 YBaCuO bulk의 제작과정을 나타내고 있다.

3.2 YBaCuO 박막의 제조와 특성

플라즈마 프름중 입자의 밀도, 에너지의 공간분포, 분위기 가스와의 반응은 각각의 원소에 따라서 다르다. 기판에 도달하는 입자, 에너지의 밀도, 자속 등에 영향을 받기 때문에 박막의 조성을 제어하는 것으로 타겟-기판간거리(D=T-S)는 박막제작에 중요한 파라미터이다. 그림 3은 타겟-기판간거리를 변화해 가면서 제작한 YBaCuO 박막의 조성비를 나타내고 있다. 세로

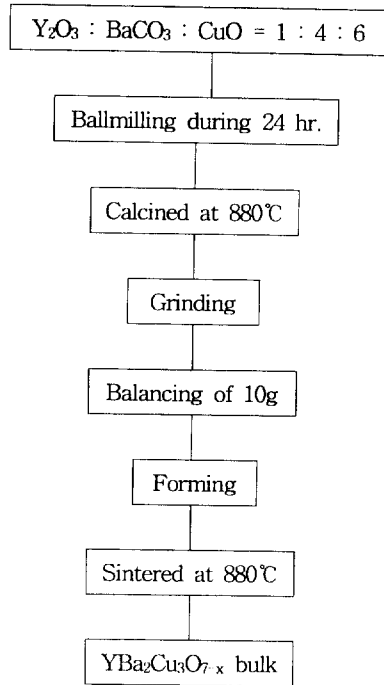


그림 2 YBa₂Cu₃O_{7-x} bulk의 제작과정
Fig. 2 Fabrication process of YBa₂Cu₃O_{7-x} bulk

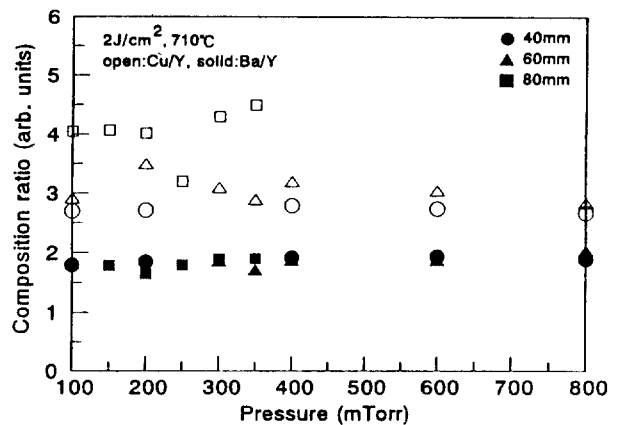


그림 3 박막에 대한 성분비의 압력의존성
Fig. 3 Pressure dependence of compositional ratios for the films

축은 Y에 대한 Ba, Cu의 비를 나타내고, Ba/Y가 2, Cu/Y가 3 일때 제작한 화학양론비이다. Ba의 조성은 100~800[mTorr]의 압력범위에 있으며 분위기압력, D에 그다지 의존하지 않는 1.8 정도를 나타내고 있다. Cu의 조성은 분위기압력에는 의존하지 않지만, D가 길게 됨에 따라 증가하는 경향을 보이며 D=40[mm] 일때는 2.6, D=60[mm] 일때는 3.0, D=80[mm] 일때는 4.2 정도를 나타내고 있다. 이것은 Y, Ba에 비하여 Cu 성분이 프름의 중앙부에 집중되어 있고[7], D가 길게 됨에 따라 Y에 대한 Cu 성분이 증가하기 때문으로 생각된다. H. F. Sakeek 등은 레이저 에너지 밀도 E_d=6[J/cm²]에서 제작한 YBaCuO 박막의 조성이 D에 의존하며 D=50[mm] 이내에서는

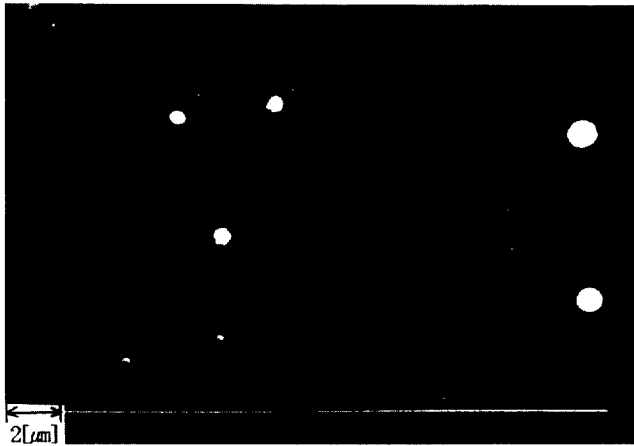


그림 4 박막의 SEM사진
 Fig. 4 Scanning electron micrographs of the films prepared at 200mTorr

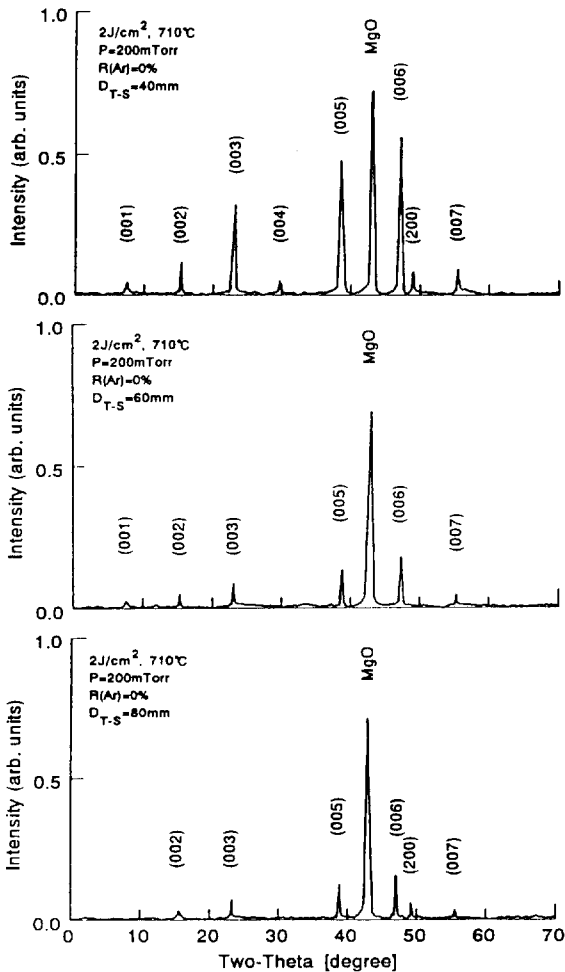


그림 5 박막의 x선 회절특성
 Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the films on MgO(100)

Ba가 많고 Cu가 적게되며, D=50[mm] 이상에서는 Ba가 적게

되며 Cu가 많게 된다고 보고하였다.[8] 본 실험에서 얻은 Cu 성분은 H. F. Sakeek 등과 일치하지만 Ba의 성분은 다르게 측정되었다.

그림 4와 5는 기판온도 710[°C], 압력 200[mTorr], 에너지 밀도 2[J/cm²]의 산소가스 분위기에서 제작된 YBaCuO 박막의 표면과 x선 회절 특성을 나타내고 있다. 사진은 D가 60[mm] 일때의 SEM 사진(日本電子, 分解能 70[Å], 25[KV])으로 박막 표면은 매끄럽지만 결정화가 되지않은 크러스터(Cluster)로 생각되는 0.5[μm] 정도의 입자가 보이고 있으며 고에너지 입자의 충돌에 의한 것으로 생각되는 박막표면의 용해가 보이고 있다. 그러나 D가 증가하면 서브마이크로미터 정도의 미세한 결정입자가 확인되었지만 박막의 T_c 및 J_c의 특성에는 그다지 좋은 영향을 미치지 못했다. 그리고 x선 회절 특성곡선을 볼때 D가 가까울수록 (00n) 피크가 많이 보이며 c축 배향한 박막임을 알 수 있다.

특히, D=40[mm] 에서 (006)의 피크가 두드러짐을 알 수 있다. D=80[mm] 인 경우 전반적으로 (00n) 피크가 약한 성질을 보이고 있는 것으로 미루어 보아 제작조건이 동일하다면 D가 가까운 경우에 박막의 결정성을 얻는데 우수한 것으로 생각된다. 이것은 플라즈마 프름의 입자가 고에너지 상태로 기판에 도달되는 입자가 풍부하여 결정성장이 충분히 진행되기 때문이다.

그림 6은 타겟-기판간 거리에 대한 분위기 압력을 변화시켜 제작한 YBaCuO 박막의 T_c(zero)를 나타냈다. D=40[mm]의 경우 80[K]를 초월하는 T_c(zero)의 YBaCuO 박막을 얻을 수 있고 압력범위는 200~800[mTorr]로 넓고 D가 길게 됨에 따라 그 압력범위는 좁게 되고 있다. 또한, D가 길게 됨에 따라 가장 높은 T_c(zero)를 갖는 박막을 제작할 수 있고 분위기압력은 낮게 되는 경향을 보이고 있다. D가 짧은 경우는 기판에 도달할때까지 플라즈마 프름중 입자가 충분히 산란되지 않기 때문에 분위기 산소와의 충돌이 많아지고 높은 산소 압력영역이 최적압력으로 되는 것으로 생각된다. 한편, D가 길게 되면 기판에 도달할때까지 입자는 충분히 산화되지만 기판 도달시의 입자 에너지가 작고 박막의 결정성장에 충분한 에너지 상태로 도달하기 위해서는 분위기 산소와의 충돌이 적은 저압력으로 해야 된다고 생각된다.

조성비, 결정성, 초전도특성의 관점에서 D=60[mm], T_s=710[°C], p=250[mTorr]에 있어서 T_c(zero)=90.2[K], J_c=3.5×10⁵[A/cm²](77.3K)의 YBaCuO의 박막을 얻을 수 있다. T_c(zero)에 있어서는 지금까지 보고되고 있는 값과 같은 정도이지만 J_c에 있어서는 약간 떨어지고 있다.[9] 이것은 YBaCuO 초전도체와 격자정수, 열팽창률이 유사한 SrTiO₃(100)를 이용했기 때문으로 생각되며, 본 연구에서 사용된 MgO(100) 기판과 YBaCuO 초전도체의 격자정수에는 간섭상위가 있고 YBaCuO 박막이 다 결정구조이기 때문이라고 생각된다. 한편, 최적 타겟-기판간 거리는 60[mm] 일때 화학량론비에 가까운 고품질의 박막을 얻을 수 있었다.

그림 7은 분위기 압력에 따른 c축장과 T_c(zero)의 변화를 나타냈다. 에너지밀도 2[J/cm²], 기판온도 710[°C], D=80[mm] 인 경우에 있어서 p=250[mTorr]에서 c축장의 길이가 가장짧은 11.68[Å] 를 나타내고 있다. 이때 YBaCuO의 결정구조에서 산소결손량을 고려해보면 약 0.2 정도이다. 또 산소의 결손량(R(I))은 200[mTorr]에서 최소값 0.145를 나타냈다. 분위기압력

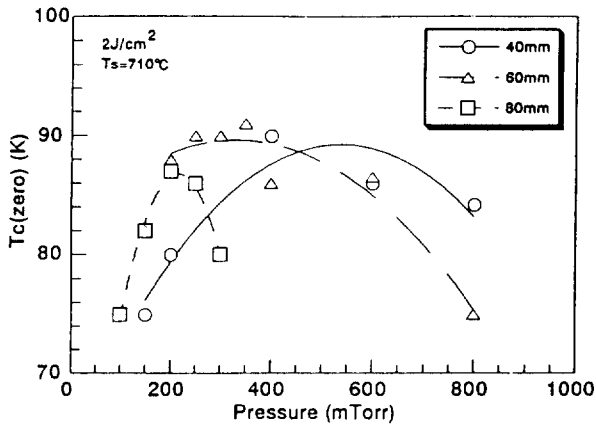


그림 6 타겟-기판간 거리에 따른 $T_c(\text{zero})$ 의 변화
 Fig. 6 Plots of $T_c(\text{zero})$ versus oxygen pressure at different Target-Substrate distance

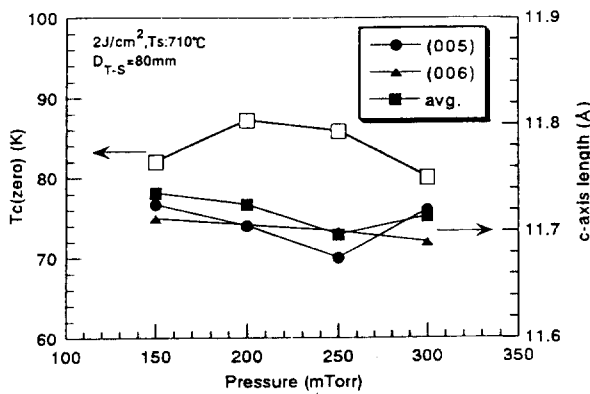


그림 7 산소압력에 따른 $T_c(\text{zero})$ 와 c-축의 관계
 Fig. 7 Relations of $T_c(\text{zero})$ and c-axis versus oxygen pressure at the 710°C

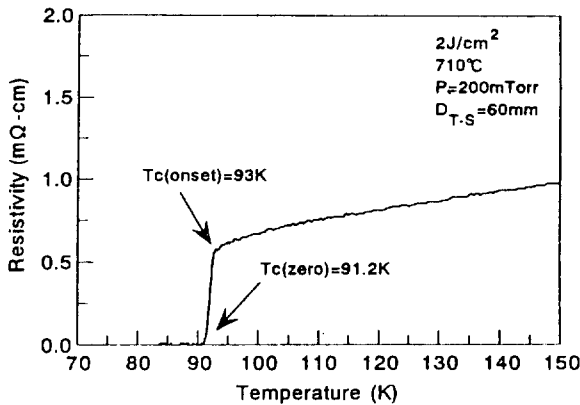


그림 8 박막의 저항률-온도 특성
 Fig. 8 Resistivity-Temperature curve of the films

200[mTorr] 에서 $R(I)$ 가 작게되었으며 가장 높은 $T_c(\text{zero})=87.2[\text{K}]$ 를 얻었다. 이것은 제작된 YBaCuO 박막의 초전도특성이 c축장의 거리에 크게 의존하며 배향성에 영향을 나타내고 있다.

그림 8에 YBaCuO 박막의 저항률-온도특성을 나타냈다. 기

판온도 710[°C], 분위기압력 200[mTorr], $D=60[\text{mm}]$, $E_d=2[\text{J}/\text{cm}^2]$ 일때의 곡선으로서 $T_c(\text{zero})=91.2[\text{K}]$, $T_c(\text{onset})=93[\text{K}]$ 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 미루어보아 박막의 성장이 양호한 것으로 생각된다. KrF 엑시머 레이저를 이용한 YBaCuO 박막의 제작은 기판온도, 분위기압력, 타겟-기판간거리 등이 박막의 초전도특성에 많은 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 KrF 엑시머 레이저 어브레이션법에 의한 산화물 초전도 박막을 제작하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 제작된 YBaCuO bulk는 $T_c(\text{zero})=92.3[\text{K}]$, $T_c(\text{onset})=93[\text{K}]$ 를 나타냈으며 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3의 조성비를 갖는다.
- (2) Cu의 조성은 분위기 압력에는 의존하지 않지만, D가 증가됨에 따라 증가하는 경향을 보이며 $D=60[\text{mm}]$ 에서 3.0 정도를 나타냈다.
- (3) $p=200[\text{mTorr}]$, $T_s=710[^\circ\text{C}]$, $E_d=2[\text{J}/\text{cm}^2]$ 에서 타겟-기판간거리가 가까울수록 (00n) 피크가 많이 관측되며 c축 배향에 밀접한 관계가 있다.
- (4) 타겟-기판간거리가 길게 됨에 따라 높은 $T_c(\text{zero})$ 를 얻을 수 있는 반면 분위기압력은 낮게 되고 박막의 성장속도는 늦다.
- (5) $D=80[\text{mm}]$, $p=250[\text{mTorr}]$ 에서 c축의 길이는 11.68[Å]를 나타냈고 이때의 산소결손량은 약 0.2 정도이다.
- (6) 에너지밀도 $2[\text{J}/\text{cm}^2]$, 기판온도 710[°C], 분위기압력 200 [mTorr], $D=60[\text{mm}]$ 에서 $T_c(\text{zero})=91.2[\text{K}]$, $T_c(\text{onset})=93[\text{K}]$, $J_c=3.5 \times 10^5[\text{A}/\text{cm}^2](77.3\text{K})$ 를 얻었다.

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 일본 구마모토대학에서 수행된 것으로서, 연구수행에 많은 도움을 주신 K. Ebihara 교수, T. Ikegami 조교수, Y. Yamakata 조수에게 감사드립니다.

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. P. Norris, and B. Kear, Oxygen incorporation in highly c-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 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. Laibowitz, 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] Y. Yamagata, T.Ikegami, K. Ebihara, and M. Akazaki, Optimum condition for preparation of YBaCuO superconducting thin film using KrF laser ablation, 1992 Appl. Superc. Conf., vol.5, 1992.

[8] H. F. Sakeek, M. Higgins, W. G. Graham, T. Morrow, R. J. Turner, and D. G. Walmsley, Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on MgO by KrF laser ablation : Optimization of deposition parameters, J. Appl. Phys., vol.70, no.4, pp.2455~2457, 1991.

[9] T. Nagaishi, H. Itozaki, S. Tanaka, T. Matsuura, N. Ota, N. Fujimori and S. Yazu, YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film prepared by laser ablation, J. Appl. Phys., vol.30, no.4B, pp.L713~L721, 1991.

저 자 소 개

이 덕 출 (李 德 出)

전기학회 논문지 제44권 4호 참조



최 충 식 (崔 忠 錫)

1961년 9월 19일생. 1991년 2월 인하대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1993년 2월 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1993년 6월~1993년 8월 일본 나고야대학 전기공학과 초청연구원. 1994년 1월~1995년 1월 일본 구마모토대학 객원연구원. 1993년 3월~현재 인하대학교 대학원 전기공학과 박사과정.