

논문 98-7-1-09

펄스 레이저 증착법으로 layer-by-layer 성장시킨 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 박막의 초전도특성

김인선*, 임해용**, 김동호**, 박용기*, 박종철*

Superconducting properties of layer-by-layer grown $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin film prepared by pulsed laser deposition

In-Seon Kim*, Hae-Ryong Lim**, Dong Ho Kim**, Yon Ki Park*, and Jong-Chul Park*

요 약

C-축으로 배향된 고품질 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 박막을 펄스레이저 증착법으로 $\text{SrTiO}_3(100)$ 기판위에 제작하였다. STO 기판을 고온 산소열처리로 원시세포 높이의 테라스가 발달한 atomic-flat한 표면상태로 가공하였으며, 이 기판위에 최적의 조건에서 증착된 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 박막은 원시세포단위로 층상으로 적층 성장됨을 알 수 있었다. 이러한 박막은 임계온도 ≥ 90 K, 전이폭 ≤ 0.6 K, 상온비저항 $\sim 300 \mu\Omega\text{cm}$, 잔류저항 ~ 0 및 임계전류밀도 $\sim 4.6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 의 초전도 특성을 나타내었다.

Abstract

High quality c-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films were prepared using the pulsed laser deposition on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrate. The atomically smooth SrTiO_3 surface with terraces one unit cell in height could be obtained by a high temperature annealing. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films deposited on the substrates exhibited layer-by-layer growth with a c-axis unit cell height. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films thus prepared showed critical temperature ≥ 90 K with transition width ≤ 0.6 K, room temperature resistivity of $\sim 300 \mu\Omega\text{cm}$, and critical current density $\sim 4.6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at 77 K.

1. 서 론

현재까지 많은 종류의 산화물 고온초전도체가 발견되었으나 그 중에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)는 물리·화학적 안정성 때문에 실용화 재료로서 가장 주목받고 있는 물질이다. 최근 가장 각광 받는 고온초전도체 전자소자의 상용화 제품은 믹서나 공진기와 같은 마이크로파

소자, SQUID(Superconducting QUantum Interference Device) magnetometer, 디지털 신호처리 소자 등을 들 수 있는데 이들은 거의가 YBCO 박막으로 제작되고 있다. 현재까지 이들 소자의 제작에 있어서 가장 중요한 과정은 박막의 제작공정이라 할 수 있는데 이는 YBCO 자체가 결정구조 및 화학적 조성이 복잡하므로 제작 과정에 따라 미세한 차이를 나타내고 최종적으로 소자의 특성에 많은 영향을 끼치기 때문이다. 따라서 고품질의 YBCO 박막을 제작하기 위한 연구가 현재에도 꾸준히 진행되고 있는데, 이러한 박막은 좋은 결정성, 뚜렷한 초전도 전이특성(높은 전이온도) 및 높은

* 한국표준과학연구원, 초전도연구그룹(Superconductivity Group, Korea Research Institute of Standards and Science)

** 영남대학교 물리학과(Department of Physics Yeungnam University)

<접수일자 : 1997년 11월 13일>

임계전류밀도를 가져야한다. 산화물인 YBCO박막은 기존의 박막제작 방법, 즉 열증착법, 고주파 스파터링법 등으로도 제작할 수 있으나 여러 가지 까다로운 방법을 수반하여야 하므로 현재에는 펄스레이저 증착법(Pulse Laser Deposition)이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 이 방법은 높은 에너지를 가진 엑시머레이저의 펄스 광을 타겟에 집중시켜 광화학적인 반응을 일으켜 순간적으로 고온플라즈마 상태로 기화시켜 박막을 얻는 방법이다. 이때의 양이온(Y, Ba, Cu)의 flux는 $\sim 10^{19}$ atoms/cm²s 로 기존방법에서보다 10^5 이상 높아 충분히 상안정도에 들게 되어 복잡한 화학적 조성을 유지하며 결정성장이 가능하게 되는 것이다⁽¹⁾. 이 방법으로 고품질 YBCO 박막을 제작하기 위해, 각 조건별로⁽²⁾, 기판의 종류 및 처리방법⁽³⁾, 표면 morphology 향상⁽⁴⁾등 많은 연구가 체계적으로 이루어져 있으며 현재에도 많은 연구가 집중되고 있다.

본 연구에서는 펄스레이저 증착법으로 고품질 YBCO 박막을 제작하기 위해 레이저 에너지밀도, 기판 온도, 산소분압등 각 조건을 변화시키고 이에 따른 박막의 결정성, 초전도특성, 표면의 미세조직구조등의 변화에 대해 조사하였다. 또한 박막증착시에 기판으로 사용하는 SrTiO₃(STO) 단결정 기판을 재결정시켜 atomically flat한 표면상태로 가공하여 그 영향을 살펴 보았다.

2. 실험 및 방법

펄스레이저 증착장치를 그림 1에 나타내었는데 진공 챔버에 터보펌프를 부착하였으며 기본 진공도가 10^{-5} Torr 정도이다. 직경 2.5 cm 크기의 YBCO 타겟과 홀더에 부착된 기판이 챔버 중앙을 중심으로 4 cm 간격으로 마주보게 배치되어 있으며 파장 248 nm의 KrF 엑시머 레이저(Lamda Physik ; Compex 205)광이 타겟 표면에 45° 각도로 입사된다. 주기 3 Hz의 펄스 레이저 광은 렌즈를 통해 1.5 mm×6.5 mm 크기로 집광되며 에너지밀도를 0.5- 2.5 J/cm² 범위로 조절할 수 있으며, 렌즈의 좌우 운동에 의해 빔을 스캔하여 넓은 면적에 박막 증착이 가능하도록 하였다. 저항히터가 내장된 기판홀더에는 STO 단결정 기판을 접착제로 붙이고 저항식 히터로 가열하여 온도를 630-810℃의 범위로 변화시켜 보았다. 증착시 산화분위기를 유지하기 위해 고순도 산소 가스를 기판을 향해 분사하게 하였

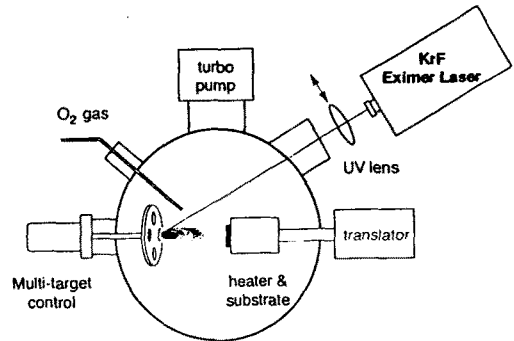


그림 1. 펄스레이저 증착장치의 장치 구성도.

Fig. 1. Block diagram of the pulsed laser deposition system.

는데 산소분압을 50-400 mTorr의 범위에서 조절하여 보았다. 이와 같은 조건에서 제작되는 YBCO 박막의 증착률은 2~3 Å/pulse 였으며 증착후 챔버를 산소 1 기압으로 채운후 450℃까지 온도를 내려 한시간 가량 annealing하였다.

제작된 YBCO 박막은 X-선 회절분석으로 결정성, 전기 4단자법으로 초전도 특성, atomic force microscope (AFM) 및 scanning tunnelling microscope (STM)으로 표면의 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 기판재료로써 사용한 상용품 STO(Shinkosha Co., Japan) 단결정 기판은 두께가 1 mm인데 4 mm×4 mm 크기로 절단하여 실험에 사용하였다. 제작회사에서 mechano-chemical 연마된 기판의 표면상태를 AFM(Atomic Force Microscope)으로 측정해 본 결과 표면거칠기 $R_a=10$ Å, $R_{max}=30$ Å를 나타내었다. 매우 잘 연마된 표면 상태를 나타내고 있으나 원자레벨로 보면 요철이 매우 심하다는 것을 알 수 있다. STO 기판의 표면을 원자단위로 가공하는 초평탄화 기술은 NH₄HF로 완충시킨 HF용액으로 선택적 화학 에칭하는 Kawasaki등의 보고⁽⁵⁾가 있다. 이 방법으로 처리하면 기판의 표면에는 STO 원시세포 높이의 계단형 테라스가 형성되었으며 테라스위에서의 표면 거칠기는 원자단위이하인 sub-angstrom임을 나타내고 있다. 그러나 이 방법은 조건이 까다로워 재현하기가 매우 힘들다. Q. D. Jiang등⁽⁶⁾은 고진공 ($<10^{-8}$ mbar)에서 900℃의

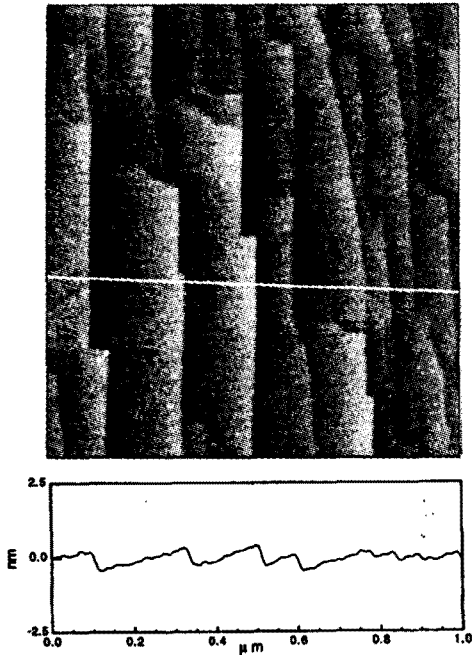


그림 2. 초평탄화 표면가공이 이루어진 기판의 AFM 표면영상. 사진의 수직선상에서의 높낮이분석에 의하면 기판은 원시세포 크기인 0.4 nm 높이의 계단형 테라스가 잘 발달되어 있다.

Fig. 2. AFM image of the prepared atomic-flat SrTiO substrate. The vertical profile was taken along the line in the image. The substrate exhibits atomically flat terraces with 0.4-nm-high unit cell steps.

고온으로 가열하는 방법으로 유사한 결과를 얻을 수 있음을 보고하고 있다. T. Minamikawa⁽³⁾은 MgO기판을 산소 1기압하에서 800-1200°C로 열처리하여 제작한 YBCO박막의 초전도특성이 향상되었음을 보고하고 있으나 MgO 표면의 거칠기가 다소 향상 되었을 뿐 초평탄화 가공은 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 YBCO박막의 특성을 향상시킬 목적으로 STO기판을 고온에서 열처리 하여 보았는데 고온 열처리 만으로도 atomic-flat한 표면으로 가공할 수 있음을 알 수 있었다. 공기중 가열에서는 이같은 과정이 일어나지 않고 quartz 튜브로 된 전기로에서 반도체용 고순도 산소를 흘리는 분위기에서 장시간 열처리하면 표면

에서 재결정이 이루어지고 atomic-flat한 표면으로 가공할 수 있음을 알 수 있었다. 이때 STO기판은 아세톤, 묽은 hydroxide용액으로 세척하여 연마과정에서 흡착된 유기물을 세척한 후 열처리하였다. 그림 2에 1000°C에서 10시간 이상의 열처리 과정에 의해 재결정시켜 얻은 초평탄 STO 기판 표면의 AFM 이미지사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 원자레벨 이하의 표면거칠기를 갖는 계단형 테라스들이 잘 발달되어 있음을 알 수 있는데 테라스의 높이는 STO의 원시세포의 크기(3.905 Å)과 거의 같은 값을 나타내었다. 그림에서 나타나는 계단형태는 STO의 결정면과 연마된 면과의 차이각 즉 miscut angle 때문에 나타나는 것으로 테라스폭 및 계단높이로부터 miscut angle을 구해보면 약 0.15° 가 된다.

이렇게 초평탄화 가공을 한 STO 기판위에 펄스레이저 증착법으로 YBCO(공간군 *Pmmn* ; *a*=3.88 Å, *b*=3.82 Å, *c*=11.7 Å)의 박막을 제작하였다. 제작된 박막의 X선 회절분석결과에 의하면 기판온도가 약 650°C 이하에서는 *a*축으로 박막이 성장하고 온도가 높을수록 *c*축으로 배향된 결정이 잘 성장함을 알 수 있었다. 그림 3에 산소분압 400 mTorr, 온도 810°C에서 레이저 에너지를 변화시켜 제작한 박막의 X선 회절분석결과를 나타내었다. *c*축으로 배향성장되어 (001)회절선만 나타내는데 그림에 YBCO의 (0013)에 의한 회절선을 나타내었다. X선은 Cu α 켓을 사용하였으므로 각각 CuK α ₁ (파장 1.5406 Å) 및 CuK α ₂(파장 1.5440 Å)가 각각 강도비 2:1로써 나오게 되는데 그림에서 알 수 있듯이 레이저 에너지 1.1 J/cm² 부근에서 증착된 박막이 강도 및 파장에 따라 예측되는 그대로 깨끗하게 분리된 두 개의 K α 회절선을 나타내고 있다. 즉 이 조건에서는 동일한 격자상수 *c*를 가진 결정이 박막으로 성장됨을 알 수 있다. STO기판 결정의 회절선과 겹치지 않는 고각도에서의 YBCO의 다른 회절선은 (008) ($2\theta \sim 63.7^\circ$), (0010) ($2\theta \sim 82.5^\circ$), (0011) ($2\theta \sim 92.5^\circ$) 등이 잘 관찰되었으나 상대 강도도 비교적 크고 K α 의 분리가 확연하였으므로 (0013)회절선을 주 기준으로하여 결정성을 판별하였다.

온도를 변화 시켰을 때에는 795 ± 0.15°C 영역에서 거의 동일한 결과를 나타내었으나 온도가 이보다 낮아질 때에는 두 개의 K α 회절선의 분리가 없어지며 선풍도 넓어져 회절선의 강도도 점점 낮아졌다. 약 730°C 이하에서 제작된 YBCO박막의 경우 고각도 회절선인 (0013)이 사라져 구별이 어려웠다. 이와 같이 X선회절

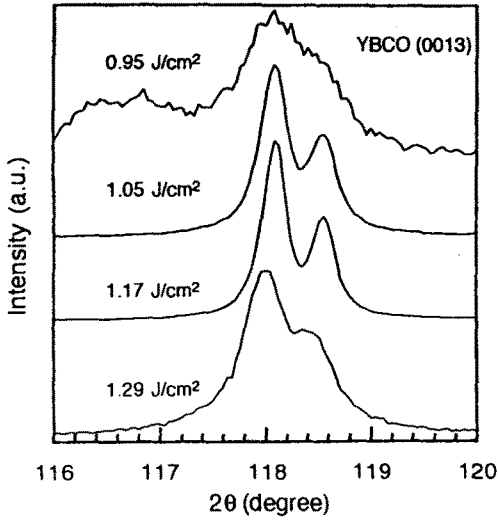
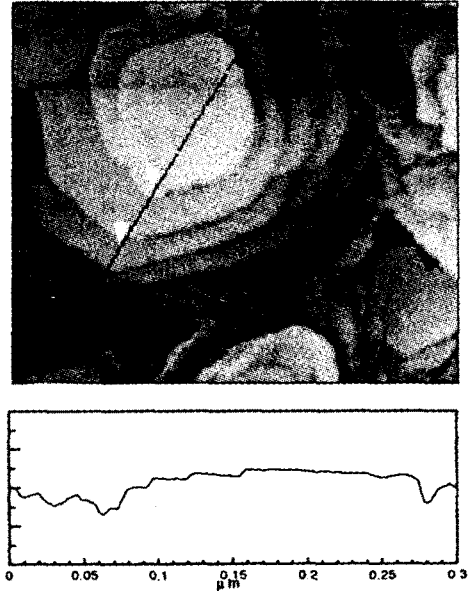


그림 3. 810°C, 400 mTorr에서 레이저에너지를 0.95-1.29 J/cm²로 변화 시켜 제작한 YBCO 박막 (0013)의 X선회절분석결과.

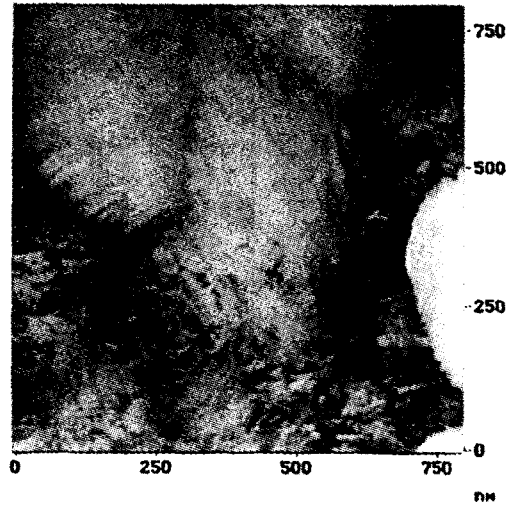
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (0013) peak of YBCO thin films prepared with different laser fluence from 0.95 to 1.29 J/cm² at 810 °C, 400 mTorr.

선을 살펴보면 어느 온도에서나 결정성이 가장 좋은 에너지는 1.11 ± 0.06 J/cm²로 나타났다. 그림 4에 810 °C 및 760°C에서 증착시킨 박막의 STM 표면 영상을 나타 내었는데 두 시편은 X선회절 분석으로 판단하여 각각 결정성이 좋은 박막과 그렇지 않은 박막에 해당된다. 결정성이 좋은 박막의 경우 뚜렷한 나선형으로 성장하였으나, 760°C에서 증착한 박막의 표면은 뚜렷한 입계를 보이지 않고 비정질과 유사한 형상으로 성장되어 있음을 알 수 있다. 나선형 성장은 결정의 선결합⁽⁷⁾, 기관과 박막의 격자 부정합⁽⁸⁾등에 의해 발생하는데 YBCO 박막을 STO 기관위에 제작할 경우 약 300 Å까지는 완전한 이차원 성장을 이루나 박막이 더 두꺼워지면 이러한 나선형 성장을 수반하며 3차원성장으로 바뀌게 된다. STM 영상에서 삼각형으로 표시된 두 개의 나선형 계단의 높이는 약 23.7 Å으로 측정되었는데 이것은 YBCO 결정의 c축 길이의 두배와 같다. 즉 이러한 조건에서 증착한 박막은 c축 방향의 단위세포 단위로 layer-by-layer로 성장함을 알 수 있다.

온도를 780°C로 고정하고 산소분압을 50 mTorr에서



(a)



(b)

그림 4. YBCO 박막의 STM 표면 영상. (a) 최적화 조건 1.17 J/cm², 400 mTorr, 810°C에서 증착한 박막. (b) 1.17 J/cm², 400 mTorr, 760°C에서 증착한 박막.

Fig. 4. STM surface image of YBCO thin film, (a) prepared under optimized condition, i.e., 1.17 J/cm², 400 mTorr, 810°C. (b) slightly shifted from the optimized condition, i.e., 1.17 J/cm², 400 mTorr, 810°C.

부터 100, 200 300, 400 mTorr로 변화시킨 각 산소분압에서 서로 다른 레이저에너지로 박막을 증착하여 결정성을 살펴보았을 경우에도, 각 산소분압에서 결정성이 가장 좋게 박막이 형성되는 에너지는 $1.11 \pm 0.06 \text{ J/cm}^2$ 였다. 레이저 에너지 1.17 J/cm^2 로 제작된 박막의 결정성에 대한 산소분압 의존성을 살펴보면 산소분압은 400 mTorr일 때가 가장 좋았다. 산소분압이 그보다 높을 경우 히터의 발열과 산소에 의한 열전도로 인해 챔버자체의 온도가 지나치게 상승하므로 본 실험에서는 최대 400 mTorr까지만 실험을 실시하였다. 따라서 이와 같은 결과를 종합하여 보면 산소분압 400 mTorr, 기판온도 $795 \pm 0.15^\circ\text{C}$, 레이저 에너지 $1.11 \pm 0.06 \text{ J/cm}^2$ 에서 증착할 때 결정성이 가장 우수한 YBCO 박막이 성장함을 알 수 있었다.

산소분압 400 mTorr, 기판온도 810°C 에서 레이저 에너지를 변화시키면서 제작된 YBCO박막의 R-T특성을 4단자법으로 측정하여 보았다. 그림 5에 그 결과를 나타내었다. 이 시료들은 모두 임계온도($R=0$) $T_c \geq 89.8 \text{ K}$ 를 나타내었는데 결정성이 좋지 않은 시료 즉 에너지 0.95 및 1.29 J/cm^2 에서 증착된 박막의 임계온도가 약 90.5 K으로 결정성이 좋은 시료보다 임계온도가 0.5 K

이상 높았다. 그러나 전이온도의 폭 ΔT_c 는 전자의 경우 약 1 K 이상, 후자의 경우 약 0.6 K이하로 결정성이 좋은 박막이 예리한 전이특성을 나타 내었다. YBCO의 상전도상태에서의 저항의 온도특성은 일반적인 금속과 같은 특성을 나타내는데, 그림의 R-T곡선을 $R(T) = R_0 + \alpha T$ 에 fitting시켜보면 온도 0 K에서의 잔류저항 즉 R_0 을 구할 수 있다. 그림에서와 같이 결정성이 좋은 박막의 경우 $R_0/R_{300\text{K}}$ 이 거의 0의 값을 나타내었고 최적의 조건에서 벗어난 박막의 경우 3% 이상의 값을 나타내었다.

최적의 조건에서 제작된 YBCO 박막을 photolithograph 작업으로 폭 $10 \mu\text{m}$, 길이 $5000 \mu\text{m}$ 및 두께 $0.15 \mu\text{m}$ 의 매우 긴 선으로 만들어 4단자법으로 실온에서 측정된 비저항은 $300 \mu\Omega\text{cm}$ 이었다. 또한 이 브릿지를 이용하여 액체질소온도(77 K)에서 임계전류밀도를 측정하였다. 전압단자에서 $1 \mu\text{V/cm}$ 가 유지 될 때 흐르는 전류를 임계전류로 하여 구한 값은 $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 이었다. 한편 열처리에 의해 초평탄화 가공이 이루어진 STO기판에 성장된 YBCO 박막에서는 임계전류 밀도가 $4.6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었다. 이러한 YBCO박막의 초전도 특성은 전자소자 제작을 위한 고품질 YBCO 박막의 특성상 요구되는 조건^(9,10), 즉 상온비저항 $150\text{-}300 \mu\Omega\text{cm}$, 임계온도 87-90 K, 전이폭 0.5-0.8 K, 임계전류 밀도 2-5 A/cm^2 , 잔류저항 0에 잘 부합되는 뛰어난 특성임을 알 수 있다.

5. 결 론

펄스레이저 증착법으로 양질의 고온초전도체 YBCO 박막을 STO 기판위에 증착시키는 방법을 연구하였다. STO 기판은 고온 산소 열처리 과정에서 표면의 재결정이 일어나 atomic-flat한 상태로 가공되었음을 알 수 있었다. X선 회절분석과 STM 표면분석을 통해 결정성이 우수한 박막을 제작할 수 있는 증착조건을 조사한 결과, 최적의 조건은 기판온도 $795 \pm 0.15^\circ\text{C}$, 산소분압 400 mTorr, 레이저에너지밀도 $1.11 \pm 0.06 \text{ J/cm}^2$ 임을 알 수 있었다. 이 조건에서 YBCO 박막은 atomic-flat한 STO 기판위에 c방향 원시세포단위로 적층성장됨을 알 수 있었으며, 이 박막의 초전도 특성은 임계온도 $\geq 90 \text{ K}$, 전이폭 $0.6 \leq \text{K}$, 상온비저항 $\sim 300 \mu\Omega\text{cm}$, 잔류저항 ~ 0 및 임계전류밀도 $4.6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 의 우수한 특성을 나타내었다.

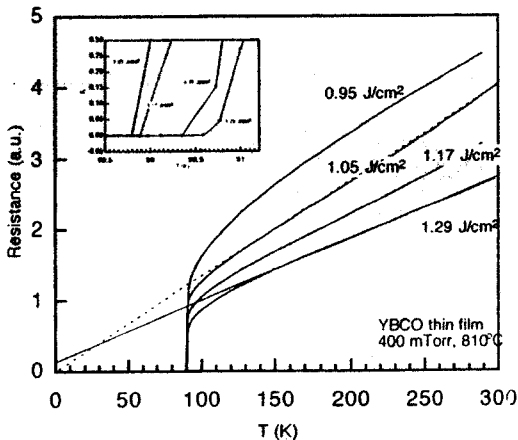


그림 5. 810°C , 400 mTorr에서 레이저에너지를 0.95-1.29 J/cm^2 로 변화시켜 제작한 YBCO 박막의 저항-온도 곡선.

Fig. 5. R-T curves of YBCO thin films prepared with different laser fluence of from 0.95 to 1.29 J/cm^2 at 810°C , 400 mTorr.

참 고 문 헌

- [1] A. Gupta, "Gas-Phase oxidation chemistry during pulsed laser deposition of YBCO films", J. Appl. Phys., vol 73, no.11, pp.7877-7886, 1993.
- [2] B. L. Low, S. Y. Xu, C. K. Ong, X. B. Wang, and Z. X. Shen, "Substrate temperature dependence of the texture quality in YBCO thin films fabricated by on-axis pulse-laser ablation", Supercond. Sci. Technol., vol. 10, pp.41-46, 1997.
- [3] T. Minamikawa, T. Suzuki, Y. Yonezawa, K. Segawa, A. Morimoto, and T. Shimizu, "Annealing temperature dependence of MgO substrate on the quality of YBCO films prepared by pulsed laser ablation", Jpn. J. Appl. Phys., vol.34, no.8A, pp.4038-4042, 1995.
- [4] Z. Trajanovic, S. Choopun, R. P. Sharma, and T. Venkatesan, "Stoichiometry and thickness variation of YBCO in pulsed laser deposition with shadow mask", Appl. Phys. Lett., vol.70, no.25, pp.3461-3463, 1997.
- [5] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface", Science, vol.266, no.2, pp.1540-1542, 1994.
- [6] Q. D. Jiang, and J. Zegenhagen, "SrTiO₃ (001) surfaces and growth of ultra thin GdBa₂Cu₃O₇ films studied by LEED/AES and UHV-STM", Surface Science, vol.338, pp.L882-L888, 1995.
- [7] G. Bertsche, W. Clauss, and D. P. Kern, "nanometer-scale surface modifications of YBCO thin films using a scanning tunneling microscope", Appl. Phys. Lett, vol.68, no.25, pp.3632-3634, 1996
- [8] M. Kawasaki, and M. Nantoh, "Crystal growth and atomic-level characterization of YBCO epitaxial films", MRS bulletin, September, pp.33-38, 1994.
- [9] M. Kawasaki, J. Gong, M. Nantoh, T. Hasegawa, K. Kitazawa, M. Kumagai, K. Hirai, K. Horiguchi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, "Preparation and nanoscale characterization of highly stable YBCO thin films", Jpn. J. Appl. Phys., vol.32, no.4, pp.1612-1616, 1993.
- [10] H. Weinstock, SQUID Sensors : Fundamentals, Fabrication and Applications, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, p237, 1996.

著 者 紹 介

김 인 선

『센서학회지 제6권 제4호』 논문97-6-4-02, p.264 참조
현재 한국표준과학연구원 초전도연구그룹, 책임연구원.



임 해 용

1969년 2월 25일생. 1994년 8월 영남대학교 물리학과 졸업(이학사), 1996년 영남대학교 물리학과 대학원 졸업(이학석사), 현재 한국표준과학연구원 연구생. 관심분야 : SQUID 제작 및 응용



김 동 호

1957년 1월 6일생. 1979년 2월 서울대학교 졸업(이학사), 1981년 2월 한국과학기술원 졸업(이학석사), 1989년 8월 University of Minnesota 졸업(Ph.D), 현재 영남대학교 물리학과 조교수.

박 용 기

『센서학회지 제6권 제4호』 논문97-6-4-02, p.264 참조
현재 한국표준과학연구원 양자연구부 부장, 책임연구원.

박 종 철

『센서학회지 제6권 제4호』 논문97-6-4-02, p.264 참조
현재 한국표준과학연구원 초전도연구그룹, 책임연구원