

펄토초 레이저를 이용한 나노 스케일 초전도 재료의 열전도율 평가

A Femtosecond Laser Metrology on the Thermal Conductivity of a Nanoscale Superconductor Material

김윤영

Yun Young Kim

초 록 본 연구에서는 펄토초의 펄스폭을 갖는 극초단 레이저를 이용하여 나노 스케일 초전도 재료의 열전도율을 측정하였다. 95 nm 두께의 이트륨바륨구리산화물($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)을 티탄산스트론튬($SrTiO_3$) 기판 위에 펄스레이저 증착법으로 적층하여 시편을 제작하였으며, 유한차분법으로 1차원 과도 열전도 방정식의 해를 구하여 측정결과와 비교하였다. 곡선맞춤을 통하여 1.2 W/mK의 열전도율을 얻었으며, 이는 동일 재료의 벌크(bulk) 물성치에 비하여 낮은 값으로 확인된다. 본 연구는 마이크로/나노소자의 열설계를 위한 초전도 나노재료의 특성을 규명한다.

주요용어: 열전도율, 초전도체, 나노재료, 레이저평가법

Abstract The present study investigates the thermal characteristics of a nanoscale superconductor material. A thin-film of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ was deposited on a $SrTiO_3$ substrate by using a pulsed-laser deposition technique and characterized using an ultrafast laser system. In order to extract a thermal conductivity value, a numerical solution for a transient one-dimensional heat conduction equation was obtained using a finite-difference method. The curve-fit shows a value 1.2 W/mK, which is relatively lower than those of bulk materials. This research provides a material property of superconductor thin-film required for the thermal design of micro or nanodevices.

Keywords: Ultrafast Laser Metrology, Thermal Conductivity, Superconductor, Thin-Film

1. 서 론

이트륨바륨구리산화물($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, YBCO)은 대표적인 고온 초전도체로서 한류기(fault current limiter)[1], 3상 동축형 초전도 케이블[2], 변압기[3], 전력망[4], 마이크로스트립 공진기[5], 나노와이어 방사선검출기[6] 등에 다양하게 이용된다. 이러한 응용에 있어서 기기의 열적 운용환경이 변할 때에 발생하는 성능 저하와 기계적 파손을 방지하기 위하여 열설계가 필요하며, 따라서 재료의 열물성을 정확히 알아야 한다.

하지만, 부피 대 표면적 비의 증가에 따른 크

기효과(scale effect)로 인하여 박막재료의 물성은 일반적으로 알려져 있는 문헌값과 일치하지 않는 경우가 많으며, 재료의 증착 방법에 따라서도 많은 변화를 보인다. 따라서, 나노 스케일 재료를 위한 평가법이 필요하며, 박막의 열물성을 측정하기 위한 방법으로는 미라지법(mirage method)[7], 열현미경(thermal microscopy)[8], 초전효과법(pyroelectric method)[9] 등이 있는데, 그 중에서 펄토초 레이저를 이용한 열반사율 측정법[10]은 위 방법들과는 달리 수 피코초에 달하는 높은 시간적 분해능으로 수 십 나노미터의 두께를 갖는 박막의 열확산도, 열전도율, 열발산도(thermal

effusivity), 카피차 전도계수(Kapitza conductance) 등의 다양한 열물성을 비접촉/비파괴적 방법으로 측정할 수 있기 때문에 나노재료의 열적 특성 평가에 적합하다.

본 연구에서는 펄스레이저 증착법으로 제작된 YBCO 초전도 나노재료의 열전도율을 구하였다. 펄스초의 펄스폭을 갖는 레이저광을 시편의 표면에 조사하고, 시간에 따른 열반사율의 변화를 측정하여 1차원 과도 열전도 방정식의 수치해석 해와 비교함으로써 열전도율을 평가하였다. 또한, 본 연구 결과를 다른 방법으로 제조된 벌크(bulk) 및 나노 스케일 초전도체의 열전도율과 비교하여 그 특징을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제작

펄스레이저 증착법을 사용하여 *c*-축 배향된 YBCO 박막을 티탄산스트론튬(SrTiO_3 , STO) 기판 위에 성장시켰다. 광원은 248 nm의 파장과 5 Hz의 반복율을 갖는 KrF 엑시머 레이저(excimer laser, Lambda Physik 305)이며, 증착시 압력과 온도는 각각 200 mTorr와 760 °C로 유지되었다. 박막의 성장이 완료되면 상압에서 550 °C의 온도로 30분간 풀림처리를 하였다. 증착이 완료된 후 표면 프로파일러(surface profiler, Veeco Dektak 150)를 이용하여 박막의 두께가 95 nm임을 확인한 후, 열반사율 측정을 위하여 110 nm의 알루미늄 박막을 추가적으로 성장시켰다. 전자빔 증착기(e-beam evaporator, Edwards Auto 306)의 챔버 압력은 3×10^{-6} Torr로 유지되었으며, 텅스텐 필라멘트에 4.7 kV의 직류 전압과 4.5 mA의 전류를 가하여 0.16 nm/s의 증착속도를 얻었다. 이와 동시에 실리콘 기판 위에도 동일한 알루미늄 박막을 증착시켜 표준시편을 제작하였다. Fig. 1은 표준시편과 시험시편의 전자주사현미경(scanning electron microscopy) 사진을 보여준다.

2.2. 열반사율 측정

Fig. 2는 실험장치의 모식도를 나타낸다. 5W 출력의 532 nm 연속발진 레이저(continuous wave laser, Spectra-physics Millennia Pro)를 여기광원으로

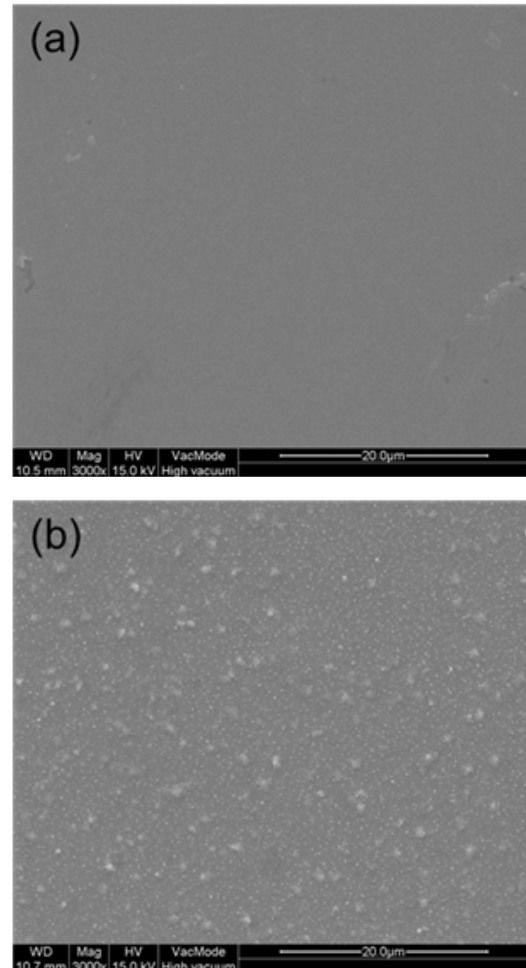


Fig. 1 Scanning electron micrographs of the thin-film surfaces: (a) the reference sample(Al/Si); (b) the test sample(YBCO/STO)

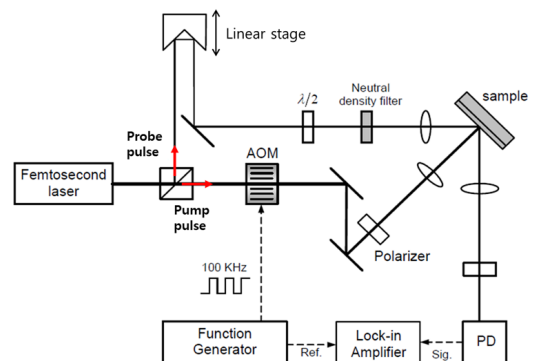


Fig. 2 A schematic of the femtosecond laser measurement system. AOM: acousto-optic modulator; PD: photodetector

하는 Ti:Sapphire 펄초 레이저(femtosecond laser, Spectra-physics Tsunami)를 사용하여 시편의 열반사율 변화를 측정하였다. 레이저의 파장과 펄스폭 및 반복율은 각각 780 nm, 120 fs, 80 MHz이다. 레이저로부터 발생하는 펄스는 광선 분할기에서 10:1의 강도비로 분배되어 박막을 가열시키는 펌프 펄스(pump pulse)와 열반사율을 측정하는 프로브 펄스(probe pulse)로 나뉜다. 펌프 펄스가 시편에 가해지는 시점 대비 프로브 펄스가 도달하는 시간의 차이는 역반사거울이 부착되어 있는 선형 스테이지(linear stage)를 구동함으로써 조절할 수 있다. 펄스는 렌즈를 통하여 시편에 집속 조사되며, 알루미늄 표면으로부터 반사된 프로브 펄스의 강도 변화는 락인증폭기(lock-in amplifier)가 연결된 광검출기에 입력되어 전압값으로 환산된다. 10 ps/pt의 분해능으로 700 ps까지의 변화를 측정하였으며, 일련의 측정 과정은 LabVIEW 기반의 컴퓨터 프로그램으로 자동화되어 진행된다.

3. 수치해석

박막 표면의 열반사율 변화는 온도변화에 비례하므로[11], 측정결과로부터 열전도율을 추출하기 위하여 과도 열전도 방정식의 수치해석 해를 구하였다. Fig. 3은 수치해석 조건에 대한 모식도를 나타낸다. 표면에 조사되는 펌프 펄스의 지름은 50 μm 이며, 이는 프로브 펄스의 지름(30 μm)보다 크기 때문에 1차원 가정을 적용할 수 있다. 따라서, 지배방정식은 다음과 같이 기술된다:

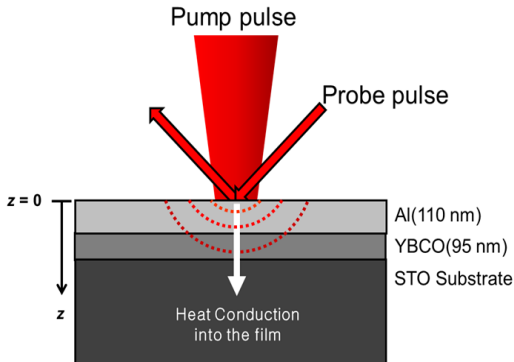


Fig. 3 A schematic of the numerical analysis domain. A one-dimensional approximation is applied since the spot size of pump pulse is larger than that of the probe pulse.

$$\rho C_v \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} + W(z,t) \quad (1)$$

식(1)에서 ρ 는 밀도를, C_v 는 비열을, T 는 온도를, κ 는 열전도율을 뜻하며, z 는 박막의 깊이방향으로의 좌표를 나타낸다. 알루미늄 박막에서 흡수되는 레이저 펄스의 에너지를 열원 $W(z,t)$ 라고 할 때에, 아래의 함수로 표현된다:

$$W(z,t) = \frac{\beta(1-R)}{2} e^{-\beta z} I(t) \quad (2)$$

식(2)에서 $\beta = 4\pi k_0/\lambda$ 는 레이저광의 흡수 깊이를 나타내며, k_0 는 흡광계수를, λ 는 레이저 파장을 뜻한다. R 은 알루미늄 표면의 반사도이며, $I(t)$ 는 시간에 따른 레이저 펄스의 강도를 표현한다. 이는 펄스의 반복치 τ 에 따라 다음과 같이 기술된다:

$$I(t) = \begin{cases} I_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{\tau}\right), & 0 < t < \tau \\ 0, & t < 0 \text{ or } t > \tau \end{cases} \quad (3)$$

이 때, I_0 는 레이저광의 강도 뜻한다. 수치해석을 위하여 Crank-Nicolson 유한차분법을 사용하였으며, 알루미늄 박막과 YBCO의 경계에서는 연속적인 온도분포를 갖기 때문에 경계조건을 아래와 같이 정의하였다:

$$T^{Al}|_{z=d_1} = T^{YBCO}|_{z=d_1} \quad (4)$$

식(4)에서 d_1 은 알루미늄 박막의 두께(110 nm)를 나타낸다. 마찬가지로, YBCO 박막과 STO 기판의 경계에서도 연속적인 온도분포를 갖는다:

$$T^{YBCO}|_{z=d_2} = T^{STO}|_{z=d_2} \quad (5)$$

d_2 는 d_1 과 YBCO 박막의 두께(95 nm)를 더한 값이다. 또한, Paddock과 Eesley[12]에 의하면 박막 표면에서 공기 중으로의 복사-대류 열전달은 무시할 수 있을 정도로 작으므로 경계조건은 다음과 같다:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z=0} = 0 \quad (6)$$

마지막으로, 레이저 펄스가 조사되기 전의 박막

은 초기휴지(initially at rest) 상태에 있기 때문에 아래와 같은 초기조건을 얻는다:

$$T|_{t=0} = \frac{\partial T}{\partial t}|_{t=0} = 0 \quad (7)$$

이로부터 지배방정식의 해를 수치해석으로 구하고, 그 결과를 측정치와 곡선맞춤(curve-fitting)함으로써 초전도체 박막의 열전도율을 평가할 수 있다.

4. 결과 및 토의

4.1. 표준시편 측정 결과

Fig. 4는 실리콘 기판 위에 적층된 110 nm 알루미늄 박막의 온도변화를 계산한 결과이다. 수치해석을 위하여 실리콘의 물성치로 $\rho_{Si} = 2331 \text{ kg/m}^3$, $C_{v,Si} = 700 \text{ J/kgK}$, $\kappa_{Si} = 148 \text{ W/mK}$ 을 대입하였으며, 알루미늄의 물성치는 $\rho_{Al} = 2700 \text{ kg/m}^3$ 과 $C_{v,Al} = 900 \text{ J/kgK}$ 를 적용하였다. 또한, $\tau = 120 \text{ fs}$, $R = 0.88$, $\beta = 138 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ 값을 사용하였다. 결과는 레이저 펄스로부터 흡수된 열이 시간의 흐름에 따라 박막 내부로 전파되는 과정을 보여주며, 알루미늄 표면에서 온도가 감소하는 현상을 재현하고 있다. 이처럼 수치해석을 통해 표준시편의 열반사율 측정 결과로부터 알루미늄 박막의 열전도율 값을 확인하였다. Fig. 5는 $\kappa_{Al} = 240 \text{ W/mK}$ 에 대하여 곡선맞춤한 결과를 보여주며, 이는 문헌값(237 W/mK)[13]에 거의 가까운 것을 알 수 있다.

4.2. YBCO 측정 결과

Fig. 6은 알루미늄 박막이 적층된 YBCO 시편에 대한 열반사율 측정 결과를 보여준다. 초전도 재료의 열전도율이 다르기 때문에 Fig. 5에 나타난 표준시편의 열반사율 감소 기울기와는 다른 것을 알 수 있다. $\rho_{YBCO} = 6370 \text{ kg/m}^3$ [14]와 $C_{v,YBCO} = 430 \text{ J/kgK}$ [15]의 값을 참조하여 수치해석 해와 곡선맞춤한 결과 $\kappa_{YBCO} = 1.2 \text{ W/mK}$ 의 중심값을 얻었으며, 신호 대 잡음비로 인한 측정치의 산포를 고려했을 때에 최대 2.0 W/mK와 최소 0.4 W/mK의 값을 얻었다. 이처럼 측정 편차가 발생하는 이유는 Fig. 1에서 보이는 YBCO 표

면의 거칠기로 인하여 시편의 표면에서 산란반사된 펄프 펄스가 신호 대 잡음비를 감소시키기 때문으로 판단된다.

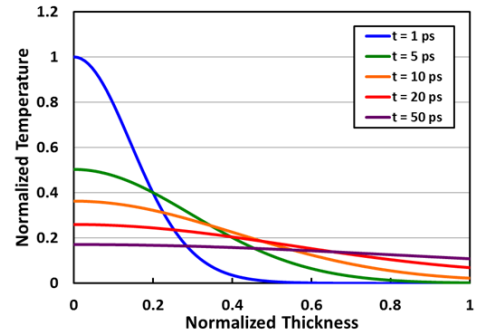


Fig. 4 A temperature decay plot with respect to time in the 110-nm thick aluminum film on a silicon substrate

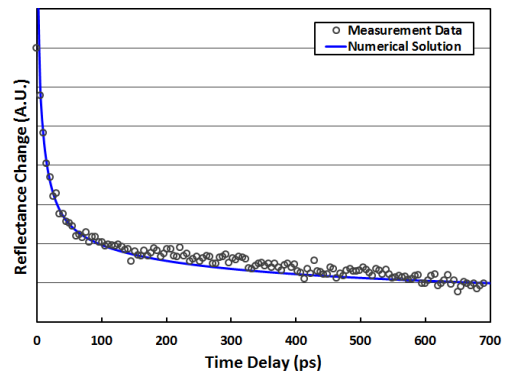


Fig. 5 A thermoreflectance decay plot with respect to the time delay for the 110-nm Al film on a Si(100) substrate

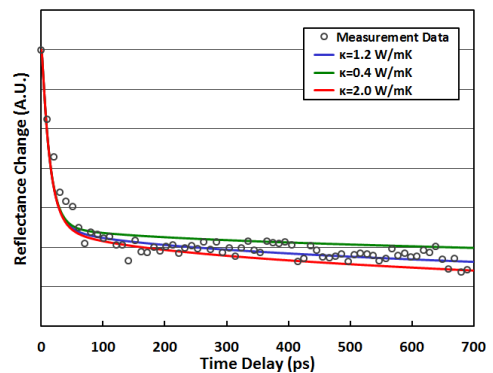


Fig. 6 A curve-fit on the thermoreflectance decay of the Al-coated YBCO thin-film. The best fit gives thermal conductivity of 1.2 W/mK.

Table 1 A comparison of thermal conductivity values of bulk and nanoscale YBCO materials fabricated with different deposition methods[9,16~19]

Ref.	Sample	Deposition method	Thermal characterization technique	Measurement temperature [K]	Thermal conductivity [W/mK]
[9]	Bulk polycrystalline	Solid state reaction	Polyvinylidene difluoride (PVDF) transducer	77~300	7.6~15.2
[16]	Bulk $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and Y_2BaCuO_5 mixture (ratio of 1:0.4)	Modified melt texture growth	Steady state heat flow method	20~200	2.5~4.0
[17]	Bulk single-crystalline	Flux method	Low-frequency pulsed-current technique	10~330	0.7~2.5
[18]	250~1000 nm thin film on a MgO substrate	Reactive thermal co-evaporation	Photothermal radiometry	87.9	0.905~1.78
[19]	800 nm thin film on a MgO substrate	Manufacturer provided (Theva Co.)	Thermal microscope	Room temperature	1.1*
	800 nm thin film on a STO substrate				0.7*

* $\rho=6370 \text{ kg/m}^3$ and $C_v=430 \text{ J/kgK}$ were used to deduce thermal conductivity values

Table 1은 본 연구에서 펄스레이저 증착법으로 제작된 YBCO 박막의 열전도율을 다른 기법으로 만들어진 동일재료의 측정값과 비교한 결과를 보여준다. Aravind와 Fung[9]은 고상반응법으로 제조한 다결정 YBCO에 대하여 PVDF 탐촉자로 열전도율을 측정한 결과 7.6~15.2 W/mK의 값을 얻었으며, 문헌에 따르면 300K에서의 벌크 YBCO 재료의 열확산도(α)는 일반적으로 0.013~0.025 cm^2/s 의 범위에 있다고 보고하였다. 이를 $\rho_{YBCO} = 6370 \text{ kg/m}^3$ 와 $C_{v,YBCO} = 430 \text{ J/kgK}$ 를 대입하여 열전도율로 환산할 경우($\kappa = \alpha\rho C_v$) 3.5~6.8 W/mK에 상응한다. Ikebe 등[16]은 용융성장법(melt texture growth method)를 이용하여 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 와 Y_2BaCuO_5 의 혼합결정을 제작하였으며, 정상상태법을 이용하여 20~200K 온도 범위의 열전도율을 측정한 결과 2.5~4.0 W/mK의 값을 얻었다. Hagen 등[17] 또한 단결정 벌크 YBCO에 대하여 0.7~2.5 W/mK의 측정결과를 보고하였다.

위의 벌크 YBCO의 열전도율에 비하여 박막의 측정값은 이보다 다소 낮은 것으로 알려져 있다. Ikeda 등[18]은 반응성 동시증발 증착법으로 MgO 기판 위에 250~1000 nm 두께의 YBCO를 성장시켰으며, 광열복사법으로 측정한 결과 $\kappa = 0.905$

~1.78 W/mK의 값을 얻었다. Yagi 등[19]은 열현미경으로 MgO와 STO 기판 위에 증착한 800 nm의 YBCO 박막의 열발산도를 측정하였으며, 열전도율로 환산시 상온에서 각각 1.1 W/mK와 0.7 W/mK의 값을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 점에서 본 연구는 기존에 보고된 결과와 일관된 경향을 보이며, Fig. 6의 결과는 벌크 재료의 열전도율과 비교하여 최대 10배 이상 작은 것을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저를 이용하여 나노스케일 초전도 재료의 열전도율을 평가하였다. 0~700 ps의 시간영역 범위에서 알루미늄이 증착된 95 nm $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 표면의 열반사율 변화를 측정하였으며, 1차원 과도 열전도 방정식의 수치 해석 해와 곡선맞춤하여 $\kappa = 1.2 \text{ W/mK}$ 의 값을 구하였다. 이는 벌크 YBCO의 열전도율과 비교하여 최대 10배 이상 낮으며, 기존 연구에서 보고된 YBCO 박막의 특성과 일관된 경향을 갖는 것을 확인하였다. 본 연구는 초전도 마이크로/나노소자의 열설계를 위한 박막 재료의 열적 특성을 규명한다.

후 기

이 논문은 2015학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2015AA120).

참고문헌

- [1] H. Takashima, K. Sasaki and T. Onishi, "Thermal stress analysis for the meander-shape YBCO fault current limiter," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 411, Issues 1-2, pp. 25-31 (2004)
- [2] N. Hu, K. Cao, D. Wang, M. Song, D. Miyagi, M. Tsuda and T. Hamajima, "Transient thermal analysis of a tri-axial HTS cable on fault current condition," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 494, pp. 276-279 (2013)
- [3] M. Song, Y. Tang, J. Li, Y. Zhou, L. Chen and L. Ren, "Thermal analysis of HTS air-core transformer used in voltage compensation type active SFCL," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 470, Issue 20, pp. 1657-1661 (2010)
- [4] Y. Shiohara, M. Yoshizumi, Y. Takagi and T. Izumi, "Future prospects of high Tc superconductors-coated conductors and their applications," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 484, pp. 1-5 (2013)
- [5] T. Nurgaliev, B. Blagoev, E. Mateev, L. Neshkov, V. Strbik, L. Uspenskaya, I. Nedkov and S. Chromik, "Investigation of DC current injection effect on the microwave characteristics of HTS YBCO microstrip resonators," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 498, pp. 1-4 (2014)
- [6] D. Golubev, F. Lombardi and T. Bauch, "Effect of heating on critical current of YBCO nanowires," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 506, pp. 174-177 (2014)
- [7] P. K. Wong, P. C. W. Fung, H. L. Tam and J. Gao, "Thermal-diffusivity measurements of an oriented superconducting-film-substrate composite using the mirage technique," *Physical Review B*, Vol. 51, Issue 1, pp. 523-533 (1995)
- [8] T. Yagi, N. Taketoshi and H. Kato, "Distribution analysis of thermal effusivity for sub-micrometer YBCO thin films using thermal microscope," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 412-414, Part 2, pp. 1337-1342 (2004)
- [9] M. Aravind and P. C. W. Fung, "Thermal parameter measurements of bulk YBCO superconductor using PVDF transducer," *Measurement Science and Technology*, Vol. 10, No. 11, pp. 979-985 (1999)
- [10] Y. Y. Kim and S. Krishnaswamy, "Non-destructive evaluation of material properties of nanoscale thin-films using ultrafast optical pump-probe methods," *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 32, No. 2, pp. 115-121 (2012)
- [11] W. S. Capinski, H. J. Maris, E. Bauser, I. Silier, M. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona and E. Gmelin, "Thermal conductivity of isotopically enriched Si," *Applied Physics Letters*, Vol. 71, No. 15, pp. 2109-2111 (1997)
- [12] C. A. Paddock and G. L. Eesley, "Transient thermorefectance from thin metal films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 60, No. 1, pp. 285-290 (1986)
- [13] G. Grimvall, "Thermophysical Properties of Materials," North Holland, Amsterdam (1999)
- [14] A. Knizhnik, G. E. Shter, G. S. Grader, G. M. Reisner and Y. Eckstein, "Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 400, Issues 1-2, pp. 25-35 (2003)
- [15] T. Naito, H. Fujishiro, Y. Yamamura, K. Saito, H. Okamoto, H. Hayashi, Y. Goshō, T. Ohkuma and Y. Shiohara, "Specific heat and thermal diffusivity of YBCO coated conductors," *Physica Procedia*, Vol. 36, pp. 1609-1613 (2012)
- [16] M. Ikebe, H. Fujishiro, T. Naito, K. Noto, S.

- Kohayashi and S. Yoshizawa, "Thermal conductivity of YBCO(123) and YBCO(211) mixed crystals prepared by MMTG," *Cryogenics*, Vol. 34, No. 1, pp. 57-61 (1994)
- [17] S. J. Hagen, Z. Z. Wang and N. P. Ong, "Anisotropy of the thermal conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$," *Physical Review B*, Vol. 40, No. 13, pp. 9389-9392 (1989)
- [18] T. Ikeda, T. Ando, Y. Taguchi and Y. Nagasaka, "Size effect of out-of-plane thermal conductivity of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ thin films at room temperature measured by photothermal radiometry," *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, Issue 18, p. 183517 (2013)
- [19] T. Yagi, N. Taketoshi and H. Kato, "Distribution analysis of thermal effusivity for sub-micrometer YBCO thin films using thermal microscope," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Vol. 412-414, pp. 1337-1342 (2004)