

PLD를 이용한 레이저 드롭릿 없는 고온 초전도 박막의 형성

황 의 현, 김 희 권, 문 병 무*
고려대학교 전기공학과

Laser-Droplet Free high- T_c Superconducting thin films by Pulsed Laser Deposition

Eui-Hyeon Hwang, Hui-Kwon Kim, Byung-Moo Moon*
Department of Electrical Engineering, Korea University.

Abstract

High quality $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ thin films have been fabricated by pulsed Nd:YAG laser deposition using an unusual 'off-axis' target-substrate geometry. Various properties of superconducting $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 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 geometry. In the 'off-axis' geometry, one can completely eliminate the so-called 'laser droplets' form the thin 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.

1. 서 론

최근 고온 초전도체의 발견과 동시에 초전도 물질의 개발 및 특성 향상에 대한 연구가 급속하게 진행되어 왔으며 많은 성과를 거두고 있다. 고온 초전도 재료는 우리가 원하는 형태의 선재나 모양을 얻기에는 너무 쉽게 부서지며(brittle) 임계 전류밀도가 너무 낮다. 따라서 이를 보완하기 위한 박막의 제조는 전자공학분야, 전력분야의 응용화 연구를 위해서는 필수적인 제조기술이다. 그런데 박막으로 제조하는 초전도재료는 세라믹스와 같은 산화물 고온초전도재료이므로 기존의 급속계와 다른 가공공정개발을 필요로 한다.

양질의 박막 형성을 위한 노력은 그 동안 여러 가지 방법으로 시도되었다. 스퍼터링, MBE, Evaporation, Sol-Gel, Laser Ablation 등이 다양한 조건에서 시도되었는데 그 중에서도 Laser Ablation 방법이 고온 초전도 박막 형성에서는 가장 좋은 기술로 각광받고 있다. 일반적으로 Laser Ablation 기법은 Pulsed Laser Deposition (PLD) 라고도 하는데 주로 고에너지의 엑시머 레이저 (Excimer Laser)를 많이 이용하고 있으며, 193-308nm (20-45 ns) 범위의 레이저 파장을 사용한다. Nd:YAG 레이저에서는 주기를 세 배로 한 355 nm 의 파장을 사용하여 엑시머 레이저에서와 같은 양질의 박막을 형성할 수 있었다.

그 동안 세계 여러 그룹에서 PLD를 사용하여 최고치의 임계 전류 ($10^6 A/cm^2$ 이상)를 갖는 박막을 얻을 수 있었지만, 한 가지 문제점은 고에너지를 이용하기 때문에 박막 표면에 형성되는 laser droplet을 피할 수 없었다는 데 있다. PLD에 있어서 공통적으로 제기되는 문제점인 laser droplet 은 고온 초전도 박막을 사용한 소자에 있어서나 또는 다층 구조의 경우에 있어서 초전도 특성을 저해하는데, 이러한 문제점을 해결하기 위한 시도가 행해졌으나 좋은 결과를 내기 힘들었다.

본 논문에서는 이러한 laser droplet을 없애기 위한 방법의 하나로 오프-엑시스 프로세스를 시도하였다. 이 방법을 통해 레이저 드롭릿이 없는 양질의 박막을 얻을 수 있었다. 이 새로운 기법을 통한 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 박막의 특성변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

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

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 에 대한 흡수계수와 반사율의 평가값을 보면 193nm, 248nm 그리고 308nm에서 큰 흡수계수와 작은 반사율이 나타나며 고온초전도 박막을 증착할 때 엑시머레이저가 좋은 선택임을 알 수 있다. Nd:YAG 레이저의 파장은 1064 nm 인데, 이번 실험에서는 주파수를 세 배로 한 355 nm 의 파장을 사용하여 엑시머레이저와 비슷하도록 하였으며, 이 파장에서의 레이저 빔 에너지는 각 펄스당 280 mJ 이고 주기는 10Hz 였다. 펄스 Nd:YAG 레이저의 중요한 장점은 유지보수가 단순하다는 것이다. 또한 엑시머레이저보다 상대적으로 값이 싸기 때문에 연구용으로 비교적 쉽게 접할 수 있게 된다.

챔버는 직경 14"로 구형으로 진공 형성이 용이하도록 Turbo Molecular Pump 를 부착하였고 여섯개의 표적 고정대를 갖는 회전판을 설치하여 증착동안 각 레이저 펄스가 표적의 새로운 표면을 조사하도록 표적을 회전시킬 뿐만아니라 진공을 멈추지 않으면서 표적을 바꿀 수 있도록 해준다.

기판을 부착하는 가열대(Heating Block)는 직경이 약 1인치인 원통형으로 저항성 가열(Resistive Heating)방법을 사용

* corresponding Author

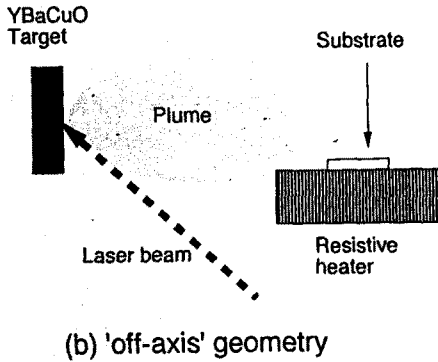
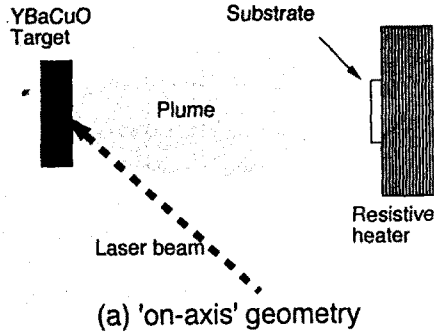


그림 1. 타겟과 기판의 위치에 따른 레이저 박막 형성
Fig. 1. Schematic diagram of the a) 'on-axis' and b) 'off-axis' target-substrate geometries.

하였다. 균일한 가열을 위해 실버 페인트(Silver Paint)를 사용하여 SrTiO_3 (100), LaAlO_3 (100) 등의 기판을 가열대에 부착하고, 150°C 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⁾, 본 실험에서는 그림 1(b)에서와 같이 플룸과 기판을 평행하게 설치하였다(오프-엑시스, Off-axis). $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 타겟 표면에 레이저 비입의 초점을 맞추고 45° 의 각도로 비입을 조사하면 레이저 플룸이 생기면서 박막 형성 과정이 시작된다.

그림 2에 초전도 박막을 증착하는 과정에 대한 개념도가 있다. 그림과 같은 과정을 통해 표적과 기판간의 거리를 8-10 cm로 하여 박막 형성을 끝냈다. 이 과정을 오프-엑시스 방법과 온-엑시스 방법으로 산소 부분 압력을 변화시키며 수회 반복하였다.

형성된 박막의 임계온도(T_c)와 임계전류밀도(J_c)를 측정하였으며, XRD, SEM 등으로 박막의 특성을 조사하였다.

3. 결 과

얻어진 초전도 박막의 두께는 2000 \AA 정도였으며 기판 SrTiO_3 (100), LaAlO_3 (100)의 박막을 측정된 결과, 거의 같은 결과를 얻었으며 특별한 차이점을 발견하지 못하였다. 본 논문에서 제시되는 결과는 SrTiO_3 기판을 사용한 것이다.

오프-엑시스 방법으로 박막을 형성한 경우, 정상적인 에너지 밀도 ($1-1.5 \text{ J/cm}^2$)에서는 레이저 드롭릿을 발견할 수 없으나 높은 에너지 밀도를 이용하면 이를 발견할 수 있다.

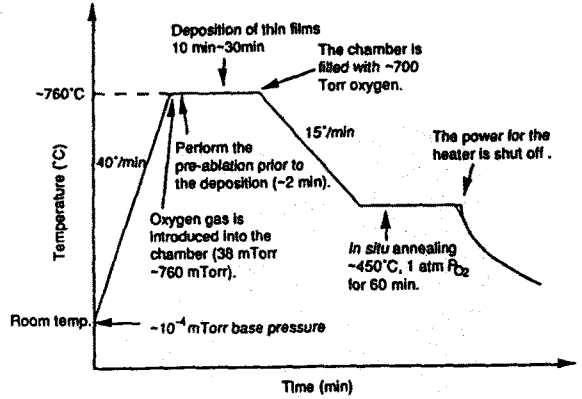


그림 2. 초전도 박막을 증착하는 과정에 대한 개념도
Fig. 2. Schematic diagram of the deposition process of superconducting thin films.

오프-엑시스에 의한 박막 형성의 영향을 보다 더 효과적으로 관찰하기 위해 높은 에너지 밀도 ($>10 \text{ J/cm}^2$)를 이용하여 얻은 박막의 SEM 사진을 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)의 온-엑시스에 의한 박막의 경우 원형의 짧은 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_c 와 J_c 측정 결과 알 수 있었다.

Quantum design의 SQUID 자력계를 사용하여 임계전류

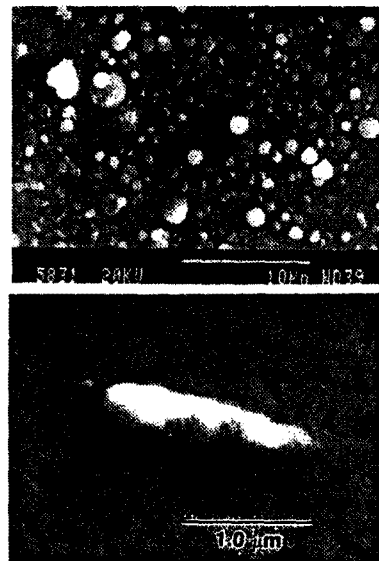


그림 3. 고에너지를 이용하여 제조된 박막의 SEM사진
a) 온-엑시스 방법, b) 오프-엑시스 방법
Fig. 3. SEM micrographs of the film deposited using high laser intensity, a) 'on-axis' deposited film, b) 'off-axis' deposited film.

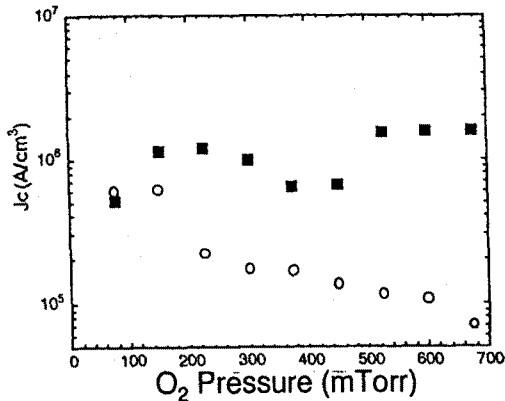


그림 4. 산소의 부분압력에 관한 함수로서의 임계 전류밀도. (원은 오프-엑시스 방법, 네모는 온-엑시스 방법에 의한 박막임)

Fig. 4. 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.)

밀도(J_c)를 자기 루프 측정 방법으로 계산하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온-엑시스 방법에서는 J_c 가 산소의 부분압력과는 무관하게 거의 일정하였으나, 오프-엑시스 방법에서는 산소의 부분압력이 약 100-150 mTorr 일 때 박막의 최대 J_c 가 나타나는 등 산소의 낮은 부분압력에서 J_c 가 높게 나타나고 있다.

XRD 에 의해 격자의 결정 방향 및 결정 구조를 측정 한 결과, 예상대로 c축 방향의 박막이 형성되어 XRD 패턴상에서 (001) 피이크만을 관측할 수 있었다. 이미 알려진 바와 같이 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 물질에서 c축의 격자상수는 산소 함량과 밀접한 관계가 있으며⁵⁾, 이를 확인할 수 있었다.

4. 고 찰

오프-엑시스에서는 금속이온, 중성자, 작은 클러스터 및 산소분자 등의 기체입자가 반복적으로 충돌함으로써 박막이 형성되는 반면에⁴⁾, 온-엑시스에서는 타겟으로부터 나온 입자들이 챔버 내에 주입된 산소 분자들과 함께 레이저 플룸과 평행한 방향으로 이동하면서 이동 방향에 수직으로 놓인 기관에 충돌하게 되며 가열된 기관의 온도에 의해 박막 형성이 촉진된다⁶⁾. 이러한 관점에서 볼 때, 오프-엑시스 방법에서는 박막 형성 속도가 매우 느릴 것으로 예상되나, 온-엑시스에 비해 약 70% 정도의 속도로 증가됨을 알 수 있었다. 오프-엑시스의 경우 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.

그림 5에 Tallystep으로 측정된 박막의 표면에 대한 단면의 모습이 '온-엑시스'의 경우와 '오프-엑시스'의 경우가 나타나 있다. 그림에서도 나타나지만 '오프-엑시스'의 경우가 표면이 매우 평탄하며 박막 두께에 대한 피크치의 크기가 작음을 알 수 있다.

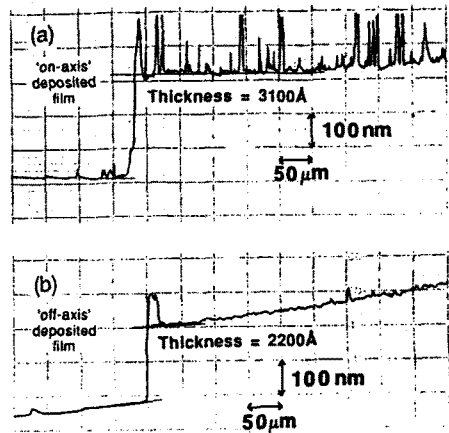


그림 5. Tallystep으로 측정된 (a) 온-엑시스($P_{O_2}=600\text{mTorr}$)와 (b) 오프-엑시스($P_{O_2}=225\text{mTorr}$)로 형성된 박막의 단면의 모습.

Fig. 5. Surface profiles of (a) 'on-axis' deposited film ($P_{O_2}=600\text{mTorr}$) and (b) 'off-axis' deposited film ($P_{O_2}=225\text{mTorr}$) measured by means of Tallystep.

5. 결 론

오프-엑시스 방법으로 형성된 초전도 박막의 특성을 산소의 부분압력에 따라 살펴본 결과, 오프-엑시스 방법에서는 산소의 부분압력이 증가함에 따라 박막 형성 속도가 선형적으로 증가하였으며 산소의 최적 부분압력이 매우 낮은 압력 범위에서 나타나고 있음을 알 수 있었다.

오프-엑시스 레이저 기법의 개발로 인해 고온 초전도 박막을 사용한 소자에 있어서나 또는 다층구조의 경우에 있어서 초전도 특성을 저해하는 요소인 레이저 드롭릿이 생기지 않는 박막을 만들 수 있음을 보여주었다.

참고 문헌

- 1) T. Venkatesan, X. D. Wu, R. Muenchausen and A. Pique, 'Pulsed Laser Deposition: Future Direction,' MRS Bulletin, vol. 17, No.2, pp.54-58, Feb. 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, Oct. 1991.
- 3) G. Koren, A. Gupta, and R. J. Baseman, 'Role of atomic oxygen in the low-temperature growth of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 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 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films,' Appl. Phys. Lett., vol. 61, pp. 3178-3180, Dec. 1992.
- 5) Akira Ono and Yoshio Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1042, 1987.
- 6) J. P. Zheng, Z. Q. Haung, D. T. Shaw, and H. S. Kwok, 'Generation of high-energy atomic beams in laser-superconducting target interaction,' Appl. Phys. Lett., vol. 54, pp.280-282, Jan. 1989.