

## TEM study on *a*-axis outgrowth formation in *c*-axis oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films

C. H. Kim\*<sup>a</sup>, T. S. Hahn<sup>a</sup>, K. S. Hong<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

<sup>b</sup> Seoul National University, Seoul, Korea

### Abstract

Using modified melt-textured grown targets, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films were prepared by pulsed laser deposition technique at the laser energy density from 1 J/cm<sup>2</sup> to 4 J/cm<sup>2</sup>. All the films showed *c*-axis preferred orientations, however, *a*-axis outgrowths on the film surface were considerably increased with an increase of the laser energy density. To examine the origin of the *a*-axis outgrowth formation, the microstructures of films deposited at 2 J/cm<sup>2</sup> and 4 J/cm<sup>2</sup> were investigated using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and high-resolution electron microscopy. It was shown that a significant number of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions were formed during the growth of *c*-axis oriented films at 4 J/cm<sup>2</sup>. These inclusions formed nucleation sites for the *a*-axis outgrowths. It is considered that, due to the unstable growth conditions with a high flux density of incident vapor species and the strain induced by the surrounding *c*-axis films, the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions would prefer the nucleation of *a*-axis grains.

### I. 서론

고온초전도 박막을 이용한 마이크로파 소자 및 디지털 소자 응용에 대한 연구가 최근 들어 활발히 이루어지고 있다. 이러한 소자 제작에 주로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) 박막이 이용되는데, 평탄한 표면과 우수한 초전도 특성이 요구된다. 따라서 박막 미세구조의 제어가 중요해지는데, 이를 위해서는 먼저 미세구조를 이해하는 것이 필요하다.

일반적으로 고품질의 YBCO 박막을 증착시킬 수 있는 조건의 범위는 다소 좁은 것으로 알려져 있다 [1], [2]. YBCO는 다성분계 물질이고 비합치 용융을 하기 때문에, 정확한 조성의 박막을 증착시키기 어렵고 이차상이나 결함이 쉽게 생성된다 [3]. 여러 결함 중에서 *a*-축 outgrowth는 *c*-축 배향된 YBCO 박막에서 흔히 발생하는 결함으로 초전도 특성에 영향을 미치

고 다층박막 제작에 장애요인이 된다. 이 *a*-축 outgrowth의 생성은 *c*-축 박막의 성장기구에 의한 구조적인 불안정성에 기인하는 것으로, 비평형적인 증착조건일수록 촉진되는 것으로 알려져 있다 [4]. *a*-축 입자의 생성원인에 대해서는 132 상을 포함한 여러 이차상이 제시되고 있는데 [5], [6], 아직까지 정확하게 밝혀져 있지 않다. 한편, Zhao 등은 박막 조성에 따른 표면 형상을 관찰한 결과, Y-과잉의 조성으로 갈수록 *a*-축 입자의 분율이 증가한다고 보고한 바 있다 [7].

본 연구에서는 YBCO 박막에서 관찰되는 *a*-축 outgrowth의 생성 원인을 밝히고자 하였다. 따라서 Y-과잉 상이 잘 형성되는 modified melt-textured growth (MTG) 법으로 YBCO 타겟을 제조하여 펄스레이저 증착 (PLD) 법으로 박막을 증착하였다. 증착된 박막의 미세구조를 X-ray와 전자현미경으로 분석하였고, 이 결과로부터

*c*-축 박막의 성장 시 발생하는 *a*-축 outgrowth의 생성 원인을 이해하고자 하였다.

## II. 실험방법

타겟과 박막의 제조과정은 이전의 논문에서 발표한 바와 같다 [8], [9]. 박막 증착 시 증착 온도는 760 °C, 산소압력은 100 mTorr로 하였고, 레이저 에너지밀도를 1~4 J/cm<sup>2</sup>의 범위에서 변화시켰다.

박막의 배향성은 XRD 회절 분석 (MacScience MPX18, Cu K<sub>α</sub>)을 통해 분석하였고, 특히 박막 내의 이차상의 존재를 관찰하기 위해 slow-step scan mode로 분석하였다. 박막 내부의 미세구조는 단면 Transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-200CX)로 관찰하였다. TEM 시편은 일반적인 기계적 연마 후 손상을 막기 위해 액체질소로 냉각시키면서 ion-milling하여 제작하였다. 또한 보다 정밀한 이미지 관찰과 회절 분석을 위해 High-resolution electron microscopy (HREM, Hitachi H9000-NAR)를 사용하여 가속전압 300 kV에서 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

레이저 에너지밀도가 증가함에 따라 박막 표면에는 *a*-축 outgrowth가 형성되었는데, 특히 4 J/cm<sup>2</sup>에서 그 밀도가 급격히 증가하였다. 그림 1에 4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착시킨 박막의 단면 TEM 사진을 나타내었다. 박막이 성장하기 시작



그림 1. 4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착시킨 박막의 단면 TEM 사진.

한 후 약 50 nm 정도의 두께에서부터 *a*-축 outgrowth가 생성됨을 알 수 있다. 1 J/cm<sup>2</sup>에서 4 J/cm<sup>2</sup>의 레이저 에너지밀도 범위에서 증착시킨 박막들은 모두 *c*-축 배향성을 나타내었다. 2 J/cm<sup>2</sup>와 4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착시킨 박막의 XRD 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 표면에서 관찰되는 *a*-축 outgrowth에도 불구하고, 일반적인  $\theta$ - $2\theta$  scan에서는 박막의 (00 $l$ ) peak만 나타난다.

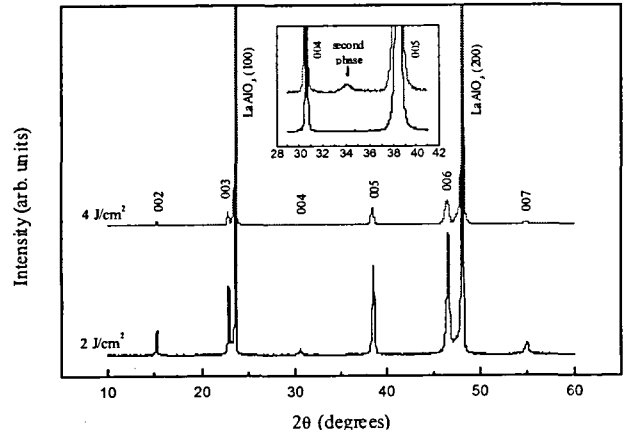
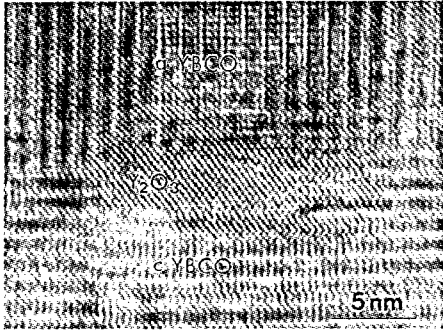


그림 2. 2 J/cm<sup>2</sup>와 4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착시킨 박막의 XRD 분석 결과.

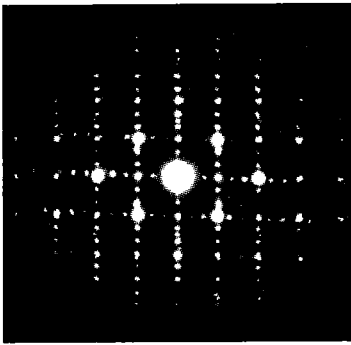
그러나, 기관의 (200) peak에 대해 normalize하여 비교한 결과, 2 J/cm<sup>2</sup>에 비해 4 J/cm<sup>2</sup>의 경우에는 박막 peak의 강도가 줄어들고 다소 broad해 지는데, 이는 *a*-축 outgrowth의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 한편, 0.02° step 간격으로 slow scan 한 결과 [그림 2의 inset], 4 J/cm<sup>2</sup>에서는 이차상의 약한 peak이 관찰되었다. 이 peak은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (004) 면에 해당하는 것으로 [10], [11], 4 J/cm<sup>2</sup>에서의 *a*-축 outgrowth의 급격한 증가와 관련 있을 것으로 생각된다. 이 outgrowth와 이차상의 좀더 구체적인 상호관계를 알아보기 위해 HREM 분석을 하였다.

4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착시킨 박막 내의 *a*-축 outgrowth가 생성되는 지점에 대한 HREM 이미지를 그림 3(a)에 나타내었다. *c*-축 박막이 성장하는 도중에 생성된 이차상으로부터 *a*-축 입자가 핵생성된 것이 관찰되고 있다. 이 영역에 대한 회절도형과 그 분석결과를 그림 3(b)와

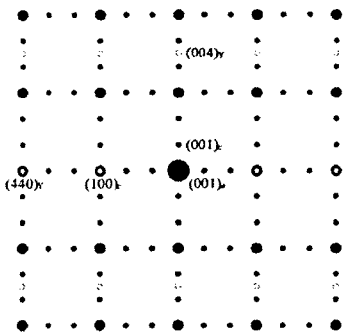
(c)에 나타내었다.  $c$ -축 기저박막과  $a$ -축 입자의 spot 외에 이차상의 spot 이 나타나는데, 이 spot



(a)



(b)



● YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>  
○ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(c)

그림 3. (a) 4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착시킨 박막의  $a$ -축 outgrowth 생성지점에 대한 HREM 이미지; (b)와 (c)는 (a)의 영역에 대한 회절패턴과 개략도를 나타냄, 아래첨자 Y, a, c는 각각 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $a$ -축 YBCO,  $c$ -축 YBCO를 나타냄.

은 (004)<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>에 해당된다. 따라서 이 이차상은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 [110]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> || [100]<sub>YBCO</sub>, [001]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> || [001]<sub>YBCO</sub>의 방향관계를 가지고 있음을 알 수 있는데, 단면 HREM에서 관찰된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 크기는 약 3~20 nm였고, 밀도는 10<sup>16</sup>~10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>로 추정되었다. 이상의 결과로부터 성장하는  $c$ -축 박막 내에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이차상이 기저박막에 대해 epitaxial한 방향관계를 갖고 생성되고, 이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터  $a$ -축 입자가 핵생성되어 성장하였음을 알 수 있다.

modified MTG 법으로 제조한 타겟은 stoichiometric 조성에 비해 Y-과잉의 조성을 갖는다. 따라서 레이저 에너지밀도의 증가는 높은 ablation threshold를 갖는 Y-과잉 성분 [12]을 타겟으로부터 방출시켜 기판에 도달하는 기상입자 내의 Y 조성을 증가시킨다. PLD는 비평형 공정이므로 박막 내에 준안정상이 쉽게 형성될 수 있는데, 이때 준안정상은 쉽게 핵생성될 수 있는 간단한 구조이거나 먼 거리의 확산이 필요하지 않은 polymorphic 구조가 되는 경향이 있다. 스퍼터링 법으로 성장시킨  $c$ -축 박막에 대해 박막 성장면에서 증착입자의 확산에 의한 segregation으로 인해 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다는 model이 제시되어 있다 [11]. 따라서 박막 증착조건에서 열역학적으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 안정한 상은 아니지만 [2], [3], 스퍼터링보다 더 비평형적인 PLD의 특성과 타겟의 Y-과잉 조성으로 인해 높은 레이저 에너지밀도에서는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성이 보다 용이해질 것으로 생각된다.

박막이 증착되는 600 °C 이상의 온도에서 YBCO는 정방정 구조, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 입방정 구조를 갖는데, 이때 각각의 격자상수는  $a_{\text{YBCO}}=0.387$  nm,  $a_{\text{Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>}}=1.06$  nm이다. 따라서 각각의 기저 벡터의 linear combination으로 구해지는 supercell을 고려하면 [100]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>와 [220]<sub>YBCO</sub> 간의 mismatch는 3.1%의 작은 값을 가지므로 [110]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> || [100]<sub>YBCO</sub>, [001]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> || [001]<sub>YBCO</sub>의 방향관계가 가능하다. 또한 [110]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> || [001]<sub>YBCO</sub>, [001]<sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> || [010]<sub>YBCO</sub>의 방향관계도 보고되어 있는데 [11], YBCO가 3개의 perovskite block의 stack이라는 점을 고려하면 위 두 방향관계는 실제 별 차이가 없게 된다. 4 J/cm<sup>2</sup>에서 증착한 박막의 HREM 분석에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 위에 YBCO의  $c$ -축 입자와  $a$ -축 입자가 동시에 성장한 경

우도 관찰되었는데, 이를 그림 4에 나타내었다. 이는 결국  $Y_2O_3$  (001) 면에 대해  $c$ -축 입자나  $a$ -축 입자가 모두 잘 matching 될 수 있음을 의미한다.

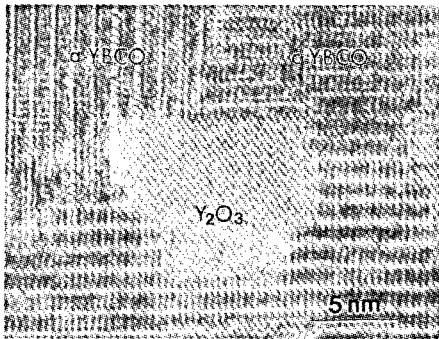


그림 4.  $Y_2O_3$  입자 위로  $a$ -축 YBCO와  $c$ -축 YBCO 입자가 동시에 성장한 영역에 대한 HREM 이미지.

$c$ -축 박막의 성장 도중에 생성되는  $Y_2O_3$ 는 in-plane lattice matching이 잘 이루어지는  $(001)_{Y_2O_3} \parallel (001)_{YBCO}$ 의 방향관계를 갖는다. 이때  $Y_2O_3$ 와 YBCO는  $[001]$  방향으로 9.8%의 mismatch를 갖기 때문에  $Y_2O_3$ 의 성장은 축적되는 strain으로 인해 제약을 받게 되고,  $9a_{Y_2O_3} \sim 8c_{YBCO}$ 이므로 약 9 nm 정도 성장한  $Y_2O_3$  위로는 다시  $c$ -축 YBCO layer가 overgrowth하게 된다고 알려져 있다 [11]. 그림 4에서도 약 9 nm로 성장한  $Y_2O_3$  위에서는 다시  $c$ -축 입자가 성장할 수 있음을 알 수 있다. 레이저 에너지 밀도의 증가는 기판에 입사하는 기상입자들의 밀도를 증가시키므로 동시에 입사하는 Y과 Ba 양이온들이  $c$ -축 박막 위에서 정확한 위치를 찾아가기가 어렵게 된다. 이러한 불안정한 성장조건은  $a$ -축 입자의 생성 가능성을 높이고, 이때  $Y_2O_3$  이차상이 이중핵생성 site의 역할을 할 수 있다. 그림 4와 같이  $Y_2O_3$  입자가 9 nm 정도의 두께까지 성장할 수 있다면 그 위로  $c$ -축 입자나  $a$ -축 입자가 모두 성장할 수 있지만, 높은 밀도로  $Y_2O_3$ 가 생성되고 입사하는 기상입자의 밀도가 큰 경우에는  $Y_2O_3$  입자가 충분히 성장하지 못한 상태에서 YBCO가 overgrowth하게 되고, 이 경우 불안정한 성장조건과 주위  $c$ -축 박막과의 strain으로 인해  $c$ -축 입자보다는  $a$ -축 입자의 생성이 더 유리해

질 것으로 생각된다.

#### IV. 결론

modified MTG 법으로 제조한 타겟을 사용하여 PLD 법으로 YBCO 박막을 증착하였다.  $1 J/cm^2$ 에서  $4 J/cm^2$ 의 레이저 에너지밀도 범위에서 증착된 박막은  $c$ -축 배향성을 나타내었지만 레이저 에너지밀도의 증가에 따라 박막 표면에  $a$ -축 outgrowth가 형성되었다. 특히  $4 J/cm^2$ 에서 증착한 박막에서는  $a$ -축 outgrowth가 현저히 증가하였는데, 이  $a$ -축 outgrowth의 생성원인을 조사하기 위해 박막의 미세구조를 분석하였다. X-ray와 HREM 분석 결과로부터  $c$ -축 박막의 성장 도중에 생성된  $Y_2O_3$  이차상이  $a$ -축 outgrowth를 핵생성시킴을 확인하였다. 이는 비평형적인 PLD 특성과 레이저 에너지밀도의 증가에 의한 입사 입자밀도의 증가에 따라 생성된  $Y_2O_3$  입자가 충분히 성장하지 못하고, 주위  $c$ -축 박막과의 strain으로 인해 overgrowth하는 YBCO의  $a$ -축 입자의 생성을 유발하기 때문인 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- [1] N. G. Chew, S. W. Goodyear, J. A. Edwards, J. S. Satchell, S. E. Blenkinsop, and R. G. Humphreys, Appl. Phys. Lett., 57, 2016 (1990).
- [2] R. H. Hammond and R. Bormann, Physica C, 162-164, 703 (1989).
- [3] B. T. Ann, V. Y. Lee, R. Beyers, T. M. Gur, and R. A. Huggins, Physica C, 167, 529 (1990).
- [4] R. Ramesh, C. C. Chang, T. S. Ravi, D. M. Hwang, A. Inam, X. X. Xi, Q. Li, X. D. Wu, and T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett., 57, 1064 (1990).
- [5] R. Ramesh, A. Inam, D. M. Hwang, T. D. Sands, C. C. Chang, and D. L. Hart, Appl. Phys. Lett., 58, 1557 (1991).
- [6] C. C. Chang, X. D. Wu, R. Ramesh, X. X. Xi, T. S. Ravi, T. Venkatesan, D. M. Hwang, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, and N. S. Nogar, Appl. Phys. Lett., 57, 1814 (1990).
- [7] J. Zhao, C. S. Chern, Y. Q. Li, P. Norris, B. Gallois, B. Kear, X. D. Wu, and R. E. Muenchausen, Appl. Phys.

- Lett., 58, 2839 (1991).
- [8] C. H. Kim, I. T. Kim, K. S. Hong, T. S. Hahn, and S. S. Choi, *Thin Solid Films*, 358, 223 (2000).
- [9] C. H. Kim, K. S. Hong, I. T. Kim, T. S. Hahn, and S. S. Choi, *Physica C*, 325, 127 (1999).
- [10] B. Schulte, M. Maul, P. Haussler, and H. Adrian, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 633 (1993).
- [11] T. I. Selinder, U. Helmersson, Z. Han, and L. R. Wallenberg, *Thin Solid Films*, 229, 237 (1993).
- [12] S. R. Foltyn, R. C. Dye, K. C. Ott, E. Peterson, K. M. Hubbard, W. Hutchinson, R. E. Muenchausen, R. C. Estler, and X. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 594 (1991).