

PLD 법에 의한 YBCO 박막의 증착 조건에 따른 특성

최소정, 정준기, 박유미, 고락길, 송규정, 박 찬, 유상임*
한국전기연구원 초전도응용연구그룹, 서울대학교 재료공학부 *

Study on deposition conditions of YBCO films grown by pulsed laser deposition

S.J. Choi, J.K. Jeong, Y.M. Park, R.K. Ko, K.J. Song, C. Park, S.I. Yu*
Applied Superconductivity Laboratory, Korea Electrotechnology Research Institute
School of Materials Science & Engineering, Seoul National University*

choisj@keri.re.kr

Abstract - The high temperature superconducting YBCO films were deposited on the SrTiO₃ (100) single crystals to find out the proper deposition conditions of YBCO on biaxially-textured metal substrates. Different sets of the substrate temperature, oxygen partial pressure and laser fluence were used to investigate the effect of deposition conditions on the superconducting properties. The new apparatuses for measuring critical temperature (T_c) and critical current (I_c) were designed and manufactured, which were used to obtain T_c's and I_c's of the deposited films. The accuracy of the new apparatus was confirmed by comparing the results with those from SQUID magnetometer. The results on the YBCO films deposited on single crystal substrates which will be used to get the optimum deposition conditions of YBCO films in the coated conductor, are summarized in this report

1. 서 론

Coated conductor 라고 알려져 있는 2세대 고온 초전도 선재 개발은 초전도 전력기기의 산업 응용을 위하여 필수적인 기반 기술이다. 대용량의 초전도 응용기기의 실용화를 선도할 수 있고 이와 동시에 응용기기의 소형화도 기대할 수 있다. 선행된 연구결과에 의하면 임의의 방향성을 가진 초전도체는 액체질소 온도에서 약 수백 A/cm² 이하의 전류밀도를 갖는 반면 단결정 기판에 성장된 일률적인 방향성을 가진 초전도체는 수백만 A/cm² 이상의 높은 전류밀도를 나타낸다. 현재 개발 중인 coated conductor 는 탄력성과 신축성을 지니는 금속 기판위에 2축 배향된 집합조직(biaxial texture)을 가지는 YBCO 박막을 증착하는 방법을 사용하여 제조된다. 2축배향 집합조직을 얻는 방법으로 RABiTS (rolling assisted

biaxially textured substrate)[1], IBAD (ionized beam assisted deposition)[2], ISD (inclined substrate deposition)[3] 등의 방법들이 이용되고 있으며, 다층의 산화물 박막으로 이루어진 coated conductor의 박막 증착방법으로는 pulsed laser deposition (PLD), sputtering, evaporation, metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), sol-gel, metal-organic decomposition (MOD) 등의 다양한 공정들이 사용되고 있다.

이중에서 PLD법은 증착하고자하는 조성의 박막을 쉽게 증착할 수 있고, 다양한 종류의 target 을 사용하여 빠른 시간 내에 다층의 박막을 증착시킬 수 있다는 장점이 있으며[4], 이로 인하여 현재까지 coated conductor의 초전도층 증착 방법으로 가장 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 SrTiO₃ 단결정 위에 PLD법으로 YBCO 박막을 증착시켰을 때 나타나는 초전도 물성 및 여러 가지 특성을 알아보려고 하였다. 기판과 target과의 거리는 고정시키고 기판의 온도, 산소 분압, 레이저 에너지 등을 변화시키면서 증착 조건에 따른 여러 가지 특성을 분석하였고, 고온 초전도 특성 평가를 위해 T_c 와 J_c를 4-probe 법으로 측정하였다. 또한, 금속 기판을 이용하여 coated conductor 제조시 최적의 초전도층 증착 조건을 찾기 위한 기초 자료로서 본 실험을 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 준비

YBCO박막 증착을 위해 사용된 PLD system 은 Fig. 1 과 같다. KrF excimer laser ($\lambda = 248\text{nm}$)를 사용하고 target과 기판사이의 거리 (dTS)는 6.5cm로 고정하였다. 기판은 SrTiO₃ (100)단결정을 사용하였고, 기판의 크기는 3 mm × 10 mm, 3 mm × 20 mm의 두 종류를 사용하였다. 카트리지형 heater 에 silver paste로 기판을 부착한 후 진공 chamber 에 장착하였다. ~

5×10^{-6} Torr의 진공에서 200, 300mTorr의 산소를 주입한 뒤 750~830°C의 기판온도에서, 100~300mJ의 pulse 에너지를 가지는 레이저를 이용하여 박막을 증착하였다. 10Hz의 pulse repetition rate를 이용하여 약 17분간 (10,000 shot) 증착하였다. 증착이 끝난 후 냉각 중에 chamber 내에서 산소를 500torr 까지 채운 후 20분간 in-situ 로 열처리하였다.

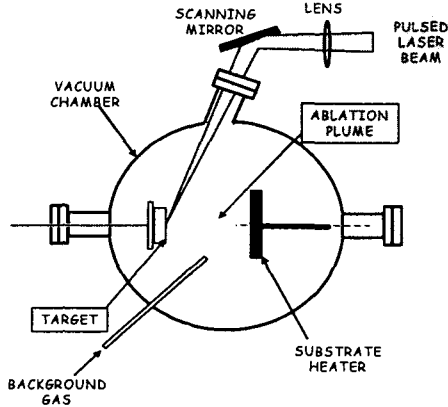


Fig. 1. Schematic diagram of Pulsed Laser Deposition system

2.2 특성 평가

증착된 시료는 약 $1.2\mu\text{m}$ 두께의 Ag 층을 sputtering을 이용하여 증착한 후 초전도 특성을 측정하였다. YBCO 박막의 두께는 Tencor사의 Alpha-step 500을 이용하여 측정하였다. I_c 와 T_c 는 자체 제작한 별도의 장비(Fig. 2)를 이용하여 4-probe 법으로 측정하였다. T_c 측정은 온도 증가에 따른 저항의 변화를 토대로 측정하였는데 LakeShore 218 temperature monitor와 KEITHLEY 2182 nanovoltmeter를 사용하였다. 측정 장치에 시료를 장착한 후 액체 질소 안에 장입하고 temperature monitor를 통해 77K임을 확인한 뒤, 50mA 전류를 인가하였다. 전류가 operate 되기 시작하면 시료 홀더를 액체 질소로부터 들어올려 자연스럽게 온도가 올라가도록 하고 이때 온도증가에 따라 나타나는 저항값의 변화를 통해 T_c 를 측정하였다.

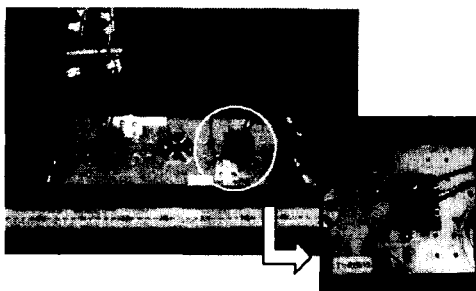


Fig. 2. The Photo of apparatus to measure T_c & J_c .

3. 결과 및 고찰

산소 분압과 증착온도의 영향을 알아보기 위해 YBCO 박막의 두께 및 임계 전류 밀도 J_c 를 측정하였다. Fig. 3은 산소 분압이 200mTorr와 300mTorr일 경우의 증착온도에 따른 두께의 변화를 나타내고 있다. Laser pulse 에너지 150mJ와 $dTS=6.5\text{cm}$ 이 사용되었으며 증착률은 약 0.1 Å/shot 이었다. 산소 분압이 높을수록 증착된 YBCO 박막의 두께가 더 두꺼움을 알 수 있다. 이는 증착시 발생하는 Plume의 크기에 따른 것으로 증착 과정에서 산소 분압이 높을수록 Plume의 크기가 증가하는 것을 확인하였다.

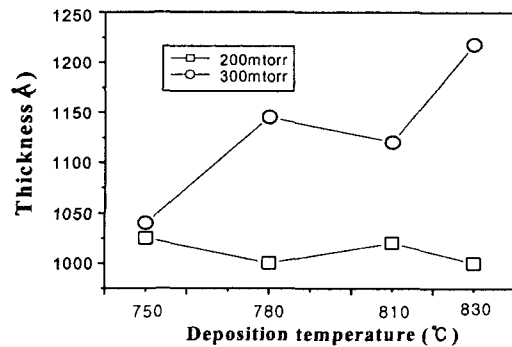


Fig. 3. The thickness of YBCO thin films versus the substrate temperature according to two kinds of partial oxygen pressure

산소 압력이 200mtorr와 300mtorr 일 경우에 각각 증착 온도에 따른 임계전류밀도 J_c 의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 따르면 산소 압력이 300mtorr일 경우에는 증착 온도가 증가할수록 J_c 값이 증가하는 반면, 산소가 200mtorr 일 경우에는 온도가 증가할수록 점차적으로 증가하다가 810°C이상에서는 J_c 가 감소하는 것을 알 수 있다.

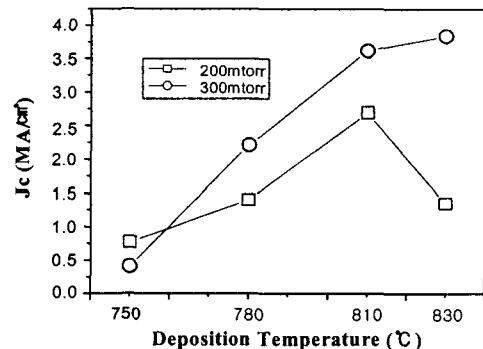


Fig. 4. The critical current densities of YBCO thin films versus the substrate temperature at two different oxygen pressure.

초전도 물성 중 J_c 는 박막의 구조적인 결함 또는 weak link 에 의해서 영향을 받는다. 일반적으로 고온초전도체는 상관길이가 짧기 때문에

입자(grain)와 입자 사이의 입계(grain boundary)에서 weak link 효과가 나타나는 입상 성질을 나타낸다고 알려져 있다. 박막의 균일성과 박막 내에 존재하는 입자 및 입자간 경계의 특성은 Jc의 절대값은 물론 온도 및 자장 의존성을 결정짓게 된다(5).

일반적으로 기판온도는 증착 입자들의 확산 속도 즉, 표면 이동도에 영향을 미치는데 이는 박막의 성장 양상 및 증착된 박막의 결정성에 영향을 미친다(6). 한 단위격자 두께의 박막이 성장하기 위해서는 먼 거리로의 표면 이동성이 필요하게 되는데 기판 온도가 높을수록 증착 입자의 확산 계수가 증가하여 표면 이동도가 커지므로 c-축 방향으로의 성장이 유리하게 된다. 반면에 기판 온도가 낮을 경우에는 증착 입자들의 확산 계수가 감소하기 때문에 표면 이동도가 작아져서 a-축 방향으로 성장하게 된다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 200mtorr 산소 압력보다 300mtorr 일때 Jc가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 c-축 격자상수가 산소 압력의 영향을 많이 받기 때문이다(7). YBCO의 구조에서 초전도 전류를 수송하는 conductive plane은 CuO2면으로 알려져 있다(5). 따라서, 산소압력이 증가할수록 c-축 방향으로 CuO2층의 생성이 용이해 지기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 사료된다.

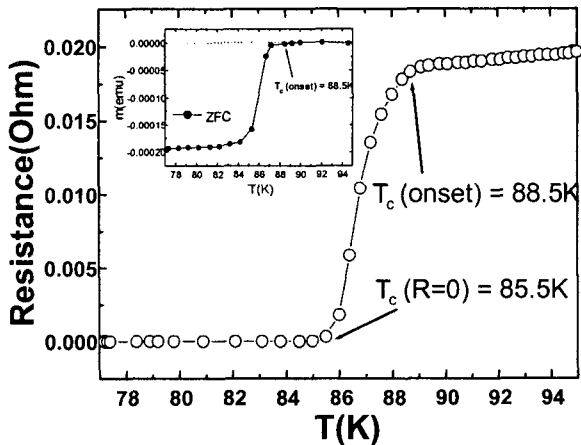


Fig. 5. R-T characteristics for YBCO film on STO. Inset shows the zfc curve of the same sample by MPMS.

Fig. 2에서 보여준 것처럼 실험실에서 자체 제작한 장치를 이용하여, 77K부터 100K 정도까지 온도 상승을 모니터링하면서 온도 상승에 따른 저항을 4-단자법에 의해 측정하였다. Fig. 5은 기판온도 780oC, 산소분압 300mtorr, 레이저 pulse 에너지 150mJ 등의 조건에서 STO 기판위에 성장한 YBCO film의 R-T 실험결과를 보여주고 있다. 실험에 사용된 시료의 임계전류밀도 Jc = 2.21 MA/cm2 이고 YBCO 두께가 115 nm 정도이며, 그림에서 나타냈듯이 Tc(R=0)은 85.5K이고, Tc(onset)은 88.5K이다. 또한, 본 실험실에서

자체 제작한 Tc 측정 장비의 정확성을 확인하기 위하여, 미국 Quantum Design사의 MPMS XL SQUID Magnetometer를 이용하여 인가 자장의 세기를 10G로 하고, zero field cooled (ZFC) 실험을 수행한 결과를 Fig. 5의 inset으로 나타내었다. SQUID 실험결과와 4-단자법의 실험결과와는 큰 차이가 없고 실험 오차범위 내에서 일치함을 알 수 있어, 본 실험실에서 자체 제작한 Tc 측정 장비가 정확하게 작동하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

금속기판을 이용하여 coated conductor 초전도 선재를 제조하기 위한 전단계의 실험으로, 단결정 기판을 이용하여 YBCO 초전도 박막 증착조건을 알아내기 위한 실험을 행하였다. pulsed laser deposition법과 SrTiO3 (100) 단결정이 사용되었다. 기판온도, 산소분압, 레이저 pulse 에너지 등을 변수로 하여 coated conductor 제조에 이용할 수 있는 적합한 YBCO 증착조건을 알아내었다. 산소 분압이 높을수록 YBCO 박막의 증착율과 임계전류밀도 (Jc) 가 증가하는 경향을 나타내었으며, 기판온도가 높을수록 Jc가 증가하는 것을 발견하였다.

본 연구는 21세기 프론티어 연구 개발 사업인 차세대 초전도 응용기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

(참 고 문 헌)

- [1] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, Science 274, 755 (1996)
- [2] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. 60, 769 (1992); Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. 74, 1905 (1993).
- [3] K. Fujino, N. Yoshida, S. Okuda, T. Hara, T. Ohkuma, and H. Ishii, Advances in Superconductivity VII, p.629, Springer, Tokyo (1995); K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, and Y. Iwata, Applied Superconductivity, 4, 487 (1996).
- [4] 강신충, 이재찬, "펄스레이저를 이용한 박막의 성장", 세라미스트, 제3권 제1호, 2000
- [5] Chang-Hoon Kim, Kug-Sun Hong, In-Tae Kim, Taek-Sang Hahn, Sang-Sam Choi, "Comparison of microstructures of pulsed laser deposited YBa2Cu3O7-δ thin films using solid-state sintered and modified melt-textured

grown targets" *Physica C*, 325, 127-135, 1999
[6] A. Berenov, A. Purnell, A. Zhukov, N. Malde, Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, J.L. MacManus-Driscoll, S.J. Foltyn, P. DoWden, "Microstructural characterisation of high J_c YBCO thick films grown at very high rates and high temperatures by PLD", *Physica C*, 372-376, 683-686, 2002

[7] S. Duhalde, A. Lamagna, M. Villafuerte, A. Schwartzman, L. Corraera, G. Quintana, "Influence of the deposition parameters on the structural and transport properties of YBaCuO thin films prepared by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, 127-129, 520-524, 1998