

< 연구논문 >

고압 스퍼터링 방법에 의한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 박막의 a 축 방향 성장

송영조 · 한재원 · 최무용

성균관대학교 물리학과
(1995년 5월 15일 접수)

Preparation of a -axis Oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Thin-Film by High-Pressure Sputtering

Young-Jo Song, Jae-Won Han and Mu-yong Choi

Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received May 15, 1995)

요 약— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 박막을 c 축 방향으로 성장시키는데는 고압 스퍼터링 방법이 저압 스퍼터링 방법에 비해 효과적인 것으로 알려져 있다. 우리는 500 mtorr의 고압 스퍼터링 방법을 사용하여 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 박막을 a 축 방향으로 성장시키는 연구를 수행하였다. 저압 스퍼터링 방법을 사용할 때보다 낮은 기판온도에서 a 축 방향 성장이 이루어지며, 저압 스퍼터링 성장의 경우와는 달리 산소분압의 크기에 따라 성장 방향이 달라지지 않음을 발견하였다. 성장된 박막은 기대와 달리 매우 낮은 초전도 전이온도와 열등한 구조적 특성과 표면 특성을 보였다.

Abstract— The high-pressure sputtering deposition is known to be so effective for preparing c -axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films. We have studied on growth of a -axis oriented films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates under the high total pressure of 500 mtorr. It was found that the films grows a -axis oriented at lower substrate temperatures than for sputtering under low total pressures. The oxygen partial pressure which is known to influence the film growth orientation for low-pressure sputtering was not found to make any effect on the film orientation. The films exhibit lower transition temperatures and poorer structural coherence and surface morphology than expected.

1. 서 론

산화물 고온초전도체는 c 축 방향 격자상수가 크고 a, b 축 방향 격자상수는 거의 같은 tetragonal 구조에 가까운 orthorhombic 구조를 가진다. Cu-O 평면을 포함하는 a, b 방향으로 임계전류 밀도가 크고 이방성이 작기 때문에 고온초전도체의 박막 형태 응용에는 c 축 방향이 기판에 수직하도록 성장된 박막이 주로 사용되고 있다. 그러나 산화물 고온초전도체의 c 축 방향의 결맞음 길이(coherence length)는 불과 수 Å 정도로서 c 축 격자상수에도 미치지 못하기 때문에 c 축 방향으로 성장된 고온초전도 박막을 이용하여 적층구조의

샌드위치형 조셉슨 접합을 제작하는 것은 MBE (Molecular-Beam Epitaxy)와 같은 정교하고 까다로운 방법을 사용하지 않고서는 거의 불가능하다. 이 때문에 c 축 방향 박막을 이용한 조셉슨 접합의 제조에는 edge형[1]이나 grain boundary형[2, 3]과 같은 평면구조 제조 방법이 시도되고 있다. 그러나 이 방법 역시 접합 형성 과정에서 접합 부위가 화학 물질에 노출되는 등의 공정상의 문제점을 지니고 있어서 좋은 접합 제조가 쉽지 않다. 반면 a 또는 b 축 방향으로 성장된 박막은, 기판에 수직한 a 또는 b 방향이 간섭길이가 16~30Å으로 길고 임계전류도 훨씬 큰 방향이기 때문에 그리고 접합 형성이 별도의 공정을 기치지 않고 다층

박막 성장과 동시에 이루어지기 때문에 *c*축 방향 성장 박막과 달리 양질의 샌드위치형 조셉슨 접합 형성이 가능하다. 이러한 이유로 *c*축 방향 박막 성장에 관한 연구와 함께 *a*축 방향 박막 성장에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다.

지금까지의 *a*축 방향 박막 성장에 관한 연구는 laser ablation 방법에 의한 연구가 주종을 이루고 있고, 스퍼터링 등 전통적인 박막 성장 방법에 의한 연구는 상대적으로 그 수가 적고 연구 범위 또한 제한적이다. 그러나 전통적인 박막 성장 방식이 산업계에서 갖는 중요성과 laser ablation이 갖는 여러 가지 단점을 감안하면 전통적인 방식에 의한 *a*축 방향 박막 성장에 관한 좀더 체계적이고 폭넓은 연구가 필요하다고 믿어진다.

지금까지 여러 연구자들에 의해 발표된 연구 결과 [4-7]에 의하면, 스퍼터링 방식으로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 박막을 제조할 때 박막의 성장 방향을 결정하는 가장 중요한 성장 변수는 기판온도와 산소분압이다. 기판온도가 낮고 산소분압이 높을 경우 *a*축 방향으로 성장되고 그 반대의 경우에는 *c*축 방향으로 박막이 성장된다. 이것은 스퍼터링 기체 압력이 90 mtorr 이하로 낮은 조건에서 수행된 실험의 결과이다. 그러나 이처럼 낮은 압력 하에서 스퍼터링하면 산화물 고온초전도체의 경우, 강한 산소 음이온 resputtering 효과 때문에 양질의 초전도 박막을 얻기 힘들다 [8-10]. 이 때문에 최근에는 다수의 연구자들이 YBCO 박막의 *c*축 방향 성장에 고압 스퍼터링 방식을 사용하고 있다 [9, 11]. 우리는 *c*축 방향 박막 성장에 효과적인 것으로 판명된 고압 스퍼터링 방식을 사용하여 YBCO 박막을 *a*축 방향으로 성장시키는 연구를 수행하였다. *c*축 방향 박막을 제조할 때와 같은 성장 조건에서 기판온도와 산소분압만 달리하여 박막을 제조하였다.

2. 실험방법

박막의 제조는 Kurt J. Lesker사의 2인치 평면형 마그네트론 스퍼터링 소스를 사용하여 기판과 타겟의 면이 마주보는 on-axis DC 스퍼터링 방법으로 수행하였다. 직경 2인치 YBCO 타겟은 99.9% 순도의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말을 물비로 섞은 다음 전기로내에서

고체상태반응법으로 직접 제조하였다. 기판은 5 mm × 5 mm × 1 mm 크기의 (100)면 $SrTiO_3$ 단결정을 사용하였다. 타겟으로부터 50 mm 떨어진 히터의 표면에 부착된 기판의 온도는 기판 바로 옆에 K 타입 열전대를 부착하여 측정하였다. 박막을 성장시키는 동안 박막 성장실내의 아르곤과 산소 기체의 총압력은 500 mtorr, 타겟에 인가된 전류와 bias 전압은 각각 500 mA, -100 V로 유지하였으며, 박막 성장 시간은 2시간이었다. 550 °C 이상의 높은 온도에서 성장된 박막은 물질내의 산소 함유량이 적어 초전도성이 좋지 않으므로 산소 함유량을 높이기 위해 박막 성장 후 기판 온도를 450 °C로 낮추고 20 torr의 산소 분위기에서 20분 동안 열처리하였다. 이와 같은(산소분압과 기판 온도를 제외한) 성장 조건은 같은 박막 성장실 내에서 고압 스퍼터링 방식으로 YBCO 박막을 *c*축 방향으로 성장시킬 때의 적정 성장 조건과 같은 것이다. 성장된 박막의 두께는 1200~1600 Å이다.

제조된 YBCO 박막의 *a*축 방향 성장 여부와 구조적 특성은 구리 $K\alpha$ 선 X선 회절 실험을 통하여 확인하였다. 초전도 전이 온도와 전기적 특성은 4단자 저주파 교류방식에 의한 저항 측정을 통하여 조사하였다. 저항 측정을 위해 진폭 1 mA, 진동수 103 Hz의 교류전류를 사용하였으며 시료에 걸리는 전위차는 lock-in 전압계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과와 고찰

먼저 *a*축 방향 성장에 적당한 기판온도를 찾기 위해 기체 총압력 500 mtorr, 산소분압 50 mtorr의 조건에서 650, 600, 550 °C 세 가지 다른 기판온도에서 YBCO 박막을 제조하였다. 그림 1은 제조된 YBCO 박막의 X선 회절 실험 결과이다. 650 °C에서 성장된 박막의 회절 패턴에는 *a*축 방향이 기판에 수직하게 성장되었음을 나타내는 (100), (200) 피크들과 *c*축 방향 성장을 나타내는 (00l) 피크들이 함께 나타나, *a*축 방향과 *c*축 방향 성장이 뒤섞여 이루어졌음을 보여준다. 반면 600 °C와 550 °C에서 성장된 박막의 회절 패턴에서는 (200) 피크만이 뚜렷할 뿐 (00l) 피크는 나타나지 않아 *a*축 방향으로 성장되었음을 알 수 있다. 그림 2는 600 °C와 550 °C에서 성장된 박막들의 저항 측정 결과이다. 600 °C에서 제조된 박막이, 저항이 사라

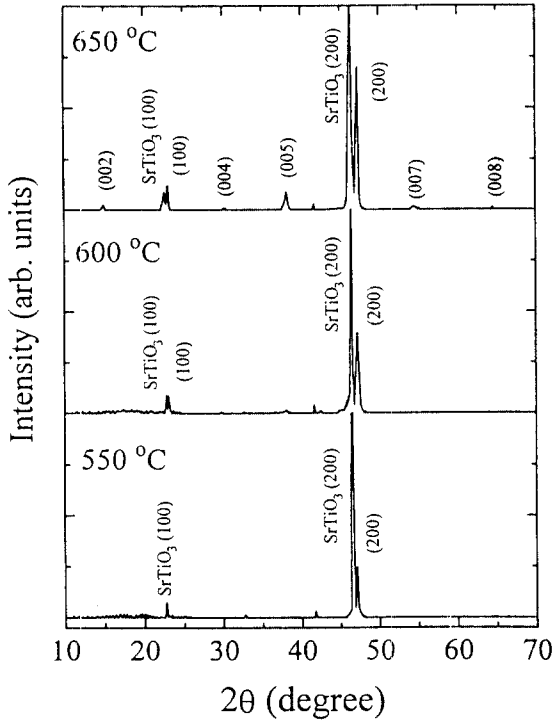


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of YBCO films deposited at different temperatures. The total pressure and the oxygen partial pressure during deposition were 500 mtorr and 50 mtorr respectively.

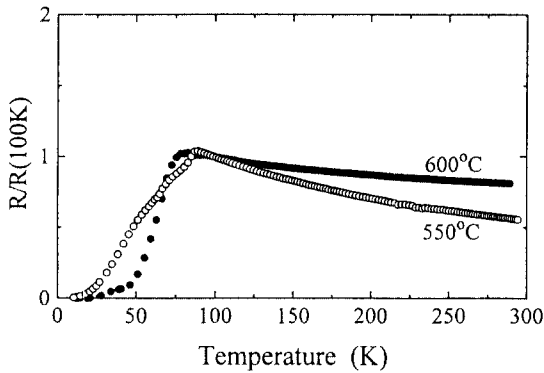


Fig. 2. Temperature dependences of the normalized resistance of the a -axis oriented YBCO films grown at 550 °C and 600 °C.

지는 초전도 전이온도 T_{c-zero} 가 10 K 정도 더 높고 전이온도 폭 ΔT_c 도 30 K 정도 더 작은 등, 보다 나은 초전도성을 보여준다. 600 °C 부근이 YBCO 초전도 박막을 a 축 방향으로 성장시키는데 보다 적합한 기판온도

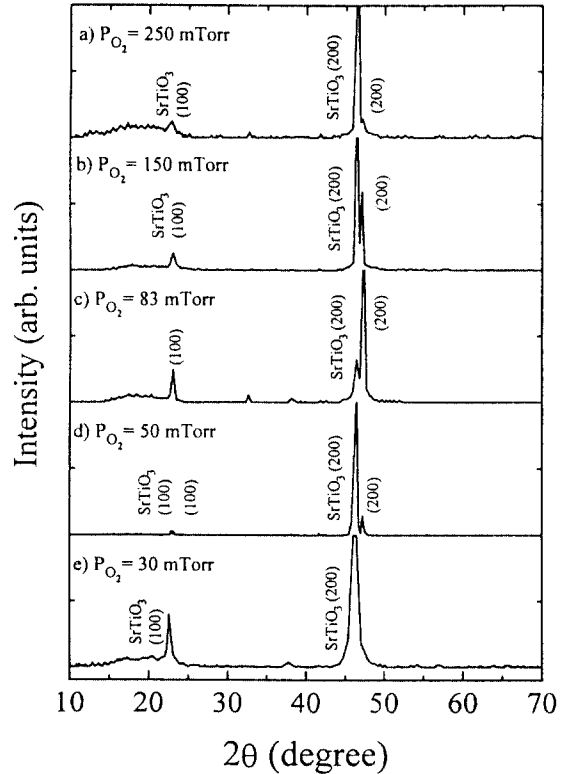


Fig. 3. XRD patterns of YBCO films deposited under different oxygen partial pressures. The total pressure and the substrate temperature during deposition were 500 mtorr and 600 °C.

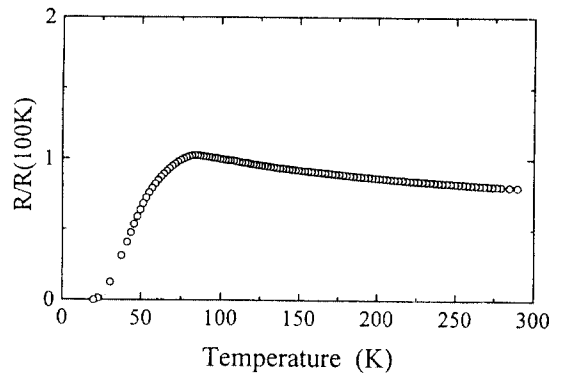


Fig. 4. Temperature versus normalized resistance of the film deposited at the oxygen partial pressure of 83 mtorr.

로 판단된다.

기판온도 600 °C는 기체 압력을 90 mtorr로 낮추어 저압 스퍼터링 방식으로 a 축 방향으로 박막을 성장시

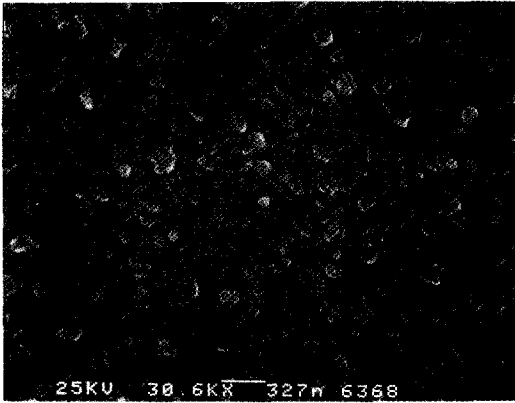


Fig. 5. SEM photograph of the surface of the film deposited at the oxygen partial pressure of 83 mtorr.

킬 때[7] 보다도 100 °C 더 낮은 온도이다. *c*축 방향 YBCO 박막 성장에 관한 연구 결과들[6, 12~15]을 종합해 보면 박막 성장속도가 낮아지면 적정 기판온도도 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 우리의 경우 500 mtorr, 600 °C에서의 평균 박막 성장속도는 0.20 Å/s로서 저압 스퍼터링 박막 성장속도 1 Å/s[7]의 1/5에 불과하다. 500 mtorr 고압 스퍼터링 성장의 경우 적정 기판온도가 저압 스퍼터링 경우보다 낮은 것은 상대적으로 낮은 성장속도 때문으로 생각된다.

*a*축 방향 성장의 산소분압에 대한 의존성을 알아보기 위해 기판온도를 앞서 구한 600 °C에, 기체 총압력을 500 mtorr에 고정하고서 아르곤 대 산소의 분압비를 달리하여 YBCO 박막을 제조하였다. 그림 3은 성장된 박막들의 X선 회절 실험 결과이다. 산소분압이 30 mtorr (아르곤-산소 분압비 $P_{Ar} : P_{O_2} = 16 : 1$)로 낮은 경우 YBCO 박막의 에피 성장이 전혀 이루어지지 않은 반면, 산소분압이 50 mtorr 이상인 조건에서는 *a*축 방향으로 에피 성장이 이루어졌음을 보여준다. 이는 기체 총압력 90 mtorr의 저압 스퍼터링의 경우 15 mtorr를 경계로 낮은 산소분압에서는 *c*축 성장이 이루어지고 높은 산소분압에서는 *a*축 성장이 이루어진다는 실험결과[7]와는 다른 결과이다. 이처럼 *c*축 성장이 낮은 산소분압에서 이루어지지 않는 것은 기체 총압력 증가로 인하여 산화물 고온초전도체 형성의 관건이 되는 구리 원자와 산소 기체 분자의 반응 단면적 [16, 17]이 감소한 데다 기판온도가 600 °C로 너무 낮아서 상대적으로 높은 기판온도를 필요로 하는 *c*축 방

향 성장이 불가능해진 때문으로 생각된다.

SrTiO₃ 기판의 (200) 피크의 세기에 대한 YBCO 박막의 (200) 피크의 상대적 세기를 비교해 보면, 산소분압 83 mtorr에서 제조된 박막의 상대 세기가 가장 높다. 산소분압 83 mtorr(분압비 5 : 1)일 때 *a*축 방향 성장이 가장 잘 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 0.5°가 넘는 매우 큰 (200) 피크 FWHM(Full Width at Half Maximum)은 이 박막이 구성 원자 배열의 규칙성이 좋지 못한 구조적으로 열등한 박막임을 나타낸다(양질의 YBCO 박막의 (200) 피크 FWHM은 0.2° 정도이다). 고압 스퍼터링 방식으로 제조한 박막의 특성상 열등함은 표면 조사 결과와 저항 측정 결과에서도 확인할 수 있었다. 그림 4는 83 mtorr 산소분압 하에서 제조된 박막의 표면 사진이다. 굴곡이 심한 돌기 형태의 거친 표면을 볼 수 있다. 그림 5는 산소분압 83 mtorr에서 제조한 YBCO 박막의 저항 측정 결과이다. $T_{c-zero} = 22$ K, $R(300$ K)/ $R(100$ K)=0.8로서 저압 스퍼터링 방식으로 제조한 박막($T_{c-zero} = 85$ K, $R(300$ K)/ $R(100$ K)=1.2)[18]에 비해 훨씬 저열한 초전도 및 전기적 특성을 나타낸다. 이처럼 고압 스퍼터링 방식이 *c*축 방향 성장의 경우와는 달리 YBCO 박막의 *a*축 방향 성장에 성공적이지 못한 주된 이유는 낮은 기판온도 때문으로 판단된다. Laser ablation 방법으로 YBCO 박막을 *a*축 방향으로 성장시킬 때 낮은 온도에서 박막을 얇게 성장시킨 다음 기판온도를 100 °C 정도 올려서 박막을 성장시키는 2단계 방법을 사용하면 박막의 초전도 및 구조적 특성을 현저히 향상시킬 수 있다는 연구 결과[19]는 이러한 판단을 뒷받침한다.

4. 결 론

500 mtorr의 고압 스퍼터링 방법을 사용하여 YBCO 박막 성장을 연구한 결과, 저압 스퍼터링 방식을 사용할 때보다 낮은 기판온도에서 *a*축 방향으로 성장이 이루어지며, 성장된 박막은 낮은 기판온도로 인하여 열등한 초전도 및 구조적 특성을 가짐을 발견하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발 사업비 지원

에 힘입어 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. J. Gao, Y. Boguslavskij, B. B. G. Klopman, D. Terpstra, G. J. Gerritsma and H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2754 (1991).
2. D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, *Phys. Rev.* **B41**, 4038 (1990).
3. K. P. Daly, W. D. Dozier, J. F. Burch, S. B. Coons, R. Hu, C. E. Platt and R. W. Simon, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 543 (1991).
4. Y. Terashima, M. Sagoi, K. Kubo, Y. Mizutani, T. Miura, J. Yoshida and K. Mizushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L653 (1989).
5. H. Asano, M. Asahi and O. Michikami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L981 (1989).
6. R. Y. Tsai, J. J. Chu, M. R. Tseng, L. P. Wang, W. C. Teng and P. T. Wu, *J. Appl. Phys.* **69**, 2731 (1991).
7. S. Williams, J. Q. Zheng, M. C. Shin, X. K. Wang, S. J. Lee, E. D. Rippert, S. Maglic, H. Kajiyama, D. Segel, P. Dutta, R. P. H. Chang, J. B. Ketterson, T. Roberts, Y. Lin, R. T. Kampwirth and K. Gray, *J. Appl. Phys.* **72**, 4798 (1992).
8. S. I. Shan and R. F. Carcia, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2146 (1987).
9. C. Blue and P. Boolchand, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2036 (1991).
10. T. I. Selinder, G. Larsson, U. Helmersson and S. Rudner, *J. Appl. Phys.* **69**, 390 (1991).
11. Y. Z. Zhang, L. Li, Y. Y. Zhao, B. R. Zhao, J. W. Li, J. R. Sun, Q. X. Su and P. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 348 (1992).
12. H. Tsuge, S. Matsui, N. Matukura, Y. Kojima and Y. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2237 (1988).
13. O. Michikami, M. Asahi and H. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L448 (1989).
14. Y. Shirakawa and M. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1405 (1989).
15. C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, T. H. Geballe and S. S. Laderman, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 595 (1989).
16. S. P. Tang, B. G. Wicke and J. Friichtenicht, *J. Chem. Phys.* **68**, 5471 (1978).
17. C. E. Otis and R. W. Dreyfus, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2102 (1991).
18. C. B. Eom, A. F. Marshall, Y. Suzuki, T. H. Geballe, B. Boyer, R. F. W. Pease, P. B. van Dover and J. M. Phillips, *Phys. Rev.* **B46**, 11902 (1992).
19. M. Mukaida and S. Miyazawa, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 999 (1993).