

제 1 차년도
연차보고서

KSRI-91-136-IR

고온 초전도 기술 개발

Development of High Tc Superconductivity Technology

고온초전도 박막을 이용한 조셉슨 소자 개발

Development of High Tc Superconducting
Josephson Junctions

연 구 기 관

재단법인 한국표준연구소

과 학 기 술 처

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. 관리번호	2. 수행부서 고온초전도실 외 2부서	3. 발행일 1991. 10
4. 제목/부제 고온초전도 박막을 이용한 조셉슨 소자 개발			7. 주제분야 2003	
5. 저자(공저자) 박종철, 박용기, 문대원, 이규원, 허남희, 하동한, 이순걸, 유경화, 박근섭, 이상길, 김현우			8. 수행기관 보고서번호 KSRI-91-136-IR	
6. 수행기관 (KSRI 이외의 공동 혹은 위촉연구기관)			9. 계약번호	
			10. 자료내역	
11. 위탁기관 과학기술처				
12. 보증사항				
13. 초록 (주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다)				
<p>RF sputtering 방법을 이용하여 YBCO계 초전도 박막을 제작하였고, laser ablation용 chamber를 설계 제작하였다. YBCO 박막의 자기저항의 각도 의존성에 대한 연구를 수행하였고 산소이온빔으로 sputtering된 YBCO 초전도체의 표면특성에 대하여도 연구하였다.</p> <p>미세형상화 기술을 이용하여 microbridge를 만들었고 이것의 I-V 특성을 검사하였다. Ion milling을 이용해서 step edge junction을 제작하였고, 이러한 step edge junction 두개를 연결해서 YBCO 박막을 이용한 SQUID를 시험 제작하였다.</p>				
14. 키워드 (6~12개)				
고온초전도 박막, 조셉슨 접합, Ion beam, Rf Sputtering, SQUID, 마이크로 브릿지, Laser ablation				
15. 배포구분 01		16. 해제기간		17. 면수 196
				18. 가격

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET	1. REPORT NO.	2. PERFORMING LAB. HTSL, etc.	3. REPORT DATE Oct., 1991
4. TITLE/SUBTITLE Development of high Tc Superconducting Josephson Junctions		7. SUBJECT CATEGORY 2003	
5. AUTHOR(S) J.C. Park, Y.K. Park, D.W. Moon, K.W. Lee, N.H. Hur, D.H. Ha, S.G. Lee, K.H. Yoo, K.S. Park, S.K. Lee, H.W. Kim		8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. KSRI-91-136-IR	
6. PERFORMING ORGANIZATION NAME		9. CONTRACT OR GRANT NO.	
		10. TYPE OF REPORT	
11. SPONSORING ORGANIZATION			
12. SUPPLEMENTARY NOTES			
13. ABSTRACT Rf sputtering techniques were employed to prepare superconducting YBCO thin films and a vacuum chamber was designed to set up for Laser ablation. We investigated angular dependence of magnetoresistivity in YBCO thin films and analysed surface characteristics of the YBCO thin films which was sputtered by an oxygen ion beam. A microbridge was made by microfabrication techniques and was used for making step edge junctions. We made a SQUID by connecting two step edge junctions, which was in an experimental stage.			
14. KEYWORDS High temperature superconducting films, Josephson junctions, Ion beam, RF sputtering, SQUID, Microbridge, Laser ablation			
15. CLASSIFICATION 01	16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION	17. NO. OF PAGES 196	18. PRICE

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “고온초전도 박막을 이용한 조셉슨 소자 개발” 과제의
제 1 차년도 연차 보고서로 제출합니다.

1991. 10.

주관연구기관명 : 한국표준연구소

총괄연구책임자 : 박종철, 박용기

책임연구원 : 문 대 원

선임연구원 : 이규원, 허남희,

하동한, 이순걸,

유경화

연구원 : 박 근 섭

연구조원 : 이상길, 김현우

요 약 문

I. 연구제목

고온초전도 박막을 이용한 조셉슨 소자 개발

II. 연구의 목적 및 중요성

고온초전도체의 여러 응용분야중 가장 먼저 응용되며 또한 그 파급효과가 지대할 것으로 생각되는 분야는 박막초전도체를 이용한 전자공학에서 응용이라 할 수 있다. 그 중에서도 조셉슨 접합은 핵심적인 소자로 초전도체의 전자공학적인 응용의 기본이 되며 이를 이용한 초전도 양자간섭장치(SQUID)는 초정밀측정능력을 지닌 중요한 능동소자이다. 또한 이들을 개발하는 과정에서 파생되는 핵심기술들은 초전도체를 기타의 전자공학적으로 응용할 때에도 요구되는 기술들이다. 본 연구에서는 고온초전도 박막을 이용하여 조셉슨소자와 SQUID를 제작하는 기술을 개발하는 것을 목적으로 하고 있으며 이를 위하여 1차년도에는 양질의 박막제작과 미세형상화기술 개발을 위한 연구를 수행하였다.

III. 연구의 내용 및 범위

1. YBCO 초전도 박막의 in situ 제작

○ On axis rf sputtering 방법에 의한 제작기술 개발

— 공정변수에 따른 초전도특성 및 결정성 연구

- Off axis rf sputtering 방법에 의한 제작기술 개발
 - Off axis 장치 설계 및 제작
 - $T_c \sim 88K$ 의 c-축 박막 제작
 - Laser ablation 방법에 의한 제작기술 개발
 - Laser ablation chamber 설계 및 제작
2. YBCO 초전도 박막의 미세형상화 기술개발
- Microbridge 및 SQUID의 미세형상화
 - Microbridge 및 I-V 특성검사
 - SQUID의 patterning
 - Step edge junction 제작을 위한 기초연구
 - Ion milling을 이용한 step edge junction 기판($SrTiO_3$) 제작
 - Step edge junction 두개가 연결된 YBCO SQUID의 시험제작
3. YBCO 초전도박막 및 표면의 특성평가
- YBCO 박막의 자기저항의 각도의존성 연구
 - Lorentz force가 vortex motion에 미치는 영향조사
 - 산소이온빔으로 sputtering된 YBCO 초전도체 표면특성연구
 - 산소이온빔 sputtering에 의한 표면특성 변화의 XPS조사
 - 산소이온빔 sputtering deposition chamber 설계 제작중

IV. 연구의 결과 및 활용에 대한 건의

1. YBCO 초전도 박막의 in situ 제작

RF sputtering 방법을 이용하여 YBCO 박막을 in situ로 제작하는 연구를 수행하여 c-축 방향의 박막제작 조건을 도출하였다. 특히 off axis sputtering 장치를 설계 제작하여 임계온도가 88 K의 박막을 in situ로 제작하였다. 현재 off axis sputtering의 parameter를 변화시키면서 보다 양질의 박막제작 조건 도출을 위한 연구를 수행중이다.

Laser ablation용 chamber를 설계 제작하였으며 KrF excimer laser 및 진공펌프를 발주하여 2차년도부터 laser ablation에 의한 박막제작이 가능하도록 하였다.

2. YBCO 초전도 박막의 미세형상화 기술개발

박막을 이용하여 조셉슨 접합이나 SQUID를 제작하기 위해서는 μm 수준의 미세형상화기술이 필요하다. 일반적으로 사용되는 photo lithography와 화학 에칭 방법을 이용하여 micro bridge를 제작하는 조건을 도출하였다. 이를 이용하여 선폭 $5 \mu\text{m}$ 의 microbridge와 선폭 $2.5 \mu\text{m}$ 의 microbridge가 두개 연결된 SQUID를 patterning하였으며 microbridge의 I-V 특성을 조사하였다.

YBCO물질이 wet etching에 약한 단점을 보완하고 재현성있는 조셉슨 접합을 제작하기 위해 ion milling을 이용한 dry etching 기술을 연구하였다. $\text{SrTiO}_3(100)$ 을 ion milling하여 높이 5500 \AA 의 턱을 만들고 그 위에 YBCO 박막을 in situ로 제작하여 다시 photo lithography와 ion milling으로 step edge junction SQUID를 patterning하였다. 앞으로 지속적인 연구

를 통하여 우수한 특성의 조셉슨 접합과 SQUID를 제작할 계획이다.

3. YBCO 초전도 박막 및 표면의 특성평가

YBCO 박막의 magnetoresistivity의 각도 의존성을 조사하여 전이영역에서의 magnetoresistivity는 Lorentz force에 의한 flux의 움직임에 의한 것을 확인하였으며 자장이 grain boundary나 twin boundary에 평행하게 걸리면 flux가 이들에 의하여 pinning되는 것을 측정하였다. 이러한 실험을 통하여 임계전류밀도에 큰 영향을 미치는 flux pinning site의 pinning효과를 연구할 수 있다.

가속된 산소 이온빔에 의해 sputtering된 YBCO 표면의 산소조성비 변화와 오염물질의 상태를 XPS로 측정하였다. 불활성 기체로 sputtering할 때와는 달리 산소 sputtering후에는 CuO_2 면의 산소는 유지되면서 표면의 불순물은 모두 제거됨을 알았다. 이러한 결과를 토대로 보통의 가속 아르곤 이온에 의한 sputtering deposition과 etching과는 다른 새로운 특성의 고온초전도체 박막제작 및 에칭기술을 연구 개발할 예정이다.

SUMMARY

I. Title

Development of high T_c superconducting Josephson junctions.

II. Objectives

Initial application of the high T_c materials will be likely in the area of electronics using superconducting thin films, which is expected to give huge impacts on the related fields. The Josephson junctions are crucial elements for a variety of applications in electronics.

These junctions are used for SQUIDs which are the most sensitive detectors of magnetic fields available. The techniques resulted from the development of high T_c Josephson junctions will be useful for other categories of electronic applications. The main purpose of this research is the development of Josephson junctions and SQUIDs made from high T_c superconducting films. In the first year of this research we were focussed on the preparation of high quality thin films and the development of microfabrication techniques.

III. Contents and Scopes

1. In situ preparation of YBCO superconducting thin films
 - Development by on-axis rf sputtering techniques
 - Study on the superconducting properties and crystallinity of the films prepared by a variety of experimental conditions.
 - Development by off-axis rf sputtering techniques
 - Set-up for the off axis sputtering equipment
 - Preparation of aligned thin films ($T_c=88\text{K}$)
 - Development by Laser ablation methods.
 - Set-up for the Laser ablation chamber
2. Development of microfabrication techniques in YBCO superconducting thin films
 - Microfabrication of microbridge and SQUID
 - Fabrication of microbridge and its I-V characterization
 - Patterning of SQUID
 - Basic study for the fabrication of step edge junction
 - Preparation of the SrTiO_3 substrates for the step edge junctions using ion milling techniques
 - Preliminary test in YBCO SQUIDs connected with two step edge junctions
3. Characterization and surface analysis of YBCO thin films

- Angular dependence of the magnetoresistance in YBCO thin films
 - Investigation on the effects of Lorentz force on vortex motion
- Surface characterization of YBCO thin films sputtered by an oxygen ion beam.
 - XPS study on the YBCO films sputtered by an oxygen ion beam
 - Design of the deposition chamber for an oxygen ion beam

IV. Research Results and Recommendation for their Application

1. In situ preparation of YBCO thin film

We have prepared c-axis aligned YBCO thin films using in situ RF sputtering techniques. Moreover we set up an off-axis sputtering equipments, which utilized for the in situ preparation of YBCO thin films ($T_c = 88\text{K}$). Currently we are performing the off-axis sputtering techniques by changing a variety of parameters to obtain high quality thin films. We also designed a chamber for laser ablation. We are thus ready to start fabricating thin films by using the techniques whenever the KrF excimer laser and vacuum pump will be arrived.

2. Development of microfabrication techniques in YBCO superconducting films

For the preparation of Josephson junctions and SQUIDs, microfabrication techniques up to μm order would be required. We obtained the conditions for photolithography and chemical etching techniques which are generally

used for the production of micorbridges. With use of these techniques we made a SQUID which are connected a $2.5\ \mu\text{m}$ wide microbridge with a $5\ \mu\text{m}$ wide microbridge. We investigated I–V characteristics of the SQUID. In order to compensate for the deterioration of YBCO materials by wet etching and enhance reproducibility in fabrication of the Josephson junctions, dry etching techniques with use of ion milling were investigated. We obtained a step edge junction SQUID by using the ion milling and photolithography techniques. Continuing efforts to develop better Josephson junctions and SQUIDs will be performed.

3. Characterization and surface analysis of YBCO thin films

We have investigated angular dependence of the magnetoresistivity and effective pinning energy in YBCO thin films. Angular dependence of the magnetoresistivity was found to follow the Lorentz–force driven flux motion. We observed grain or twin boundaries act as pinning centers when the flux lines are aligned with them. We are able to investigate pinning effects in the flux pinning sites, which largely affected on the critical current density

We investigated oxygen stoichiometries on the YBCO surface which is sputtered by accelerated oxygen ion beams by using XPS. Unlike to the Ar–sputtered samples, oxygens on the CuO_2 layer were maintained and impurities were removed. On the bases of these experimental results, we will develop new techniques for the fabrication of high T_c thin films and etching methods.

CONTENTS

Chapter 1. General Overview	1
Section 1. Introduction	1
Section 2. Background and Importance	3
Section 3. Objectives	6
Section 4. Research Contents and Scope	7
Section 5. Publications and Seminars	8
Chapter 2. Preparation of High T_c Superconducting Thin Films	13
Section 1. Introduction	13
Section 2. Fabrication of YBCO Thin Films by Sputtering	36
Section 3. Fabrication of YBCO Thin Films by Laser Ablation	68
Section 4. Conclusion	80
Chapter 3. Microfabrication of Thin Films and Fabrication of Josephson Junctions	84
Section 1. Introduction	84
Section 2. Microfabrication by Chemical Etching	99
Section 3. Fabrication of Step Edge Junction by Ion Milling	111
Section 4. Conclusion	121

Chapter 4. Characterization and Surface Analysis of YBCO Thin films ...	123
Section 1. Angular Dependence of Magnetoresistivity	123
Section 2. Fundamental Study for the Fabrication of YBCO Thin Films by Ion Beam Sputtering	133
Section 3. Conclusion	146
Appendix. Reprints of Published Papers	151

목 차

제 1 장 개 관	1
제 1 절 서 설	1
제 2 절 연구의 배경 및 필요성	3
제 3 절 연구의 목표	6
제 4 절 연구의 내용 및 범위	7
제 5 절 연구결과의 발표	8
제 2 장 고온초전도 박막제작 연구	13
제 1 절 서 론	13
제 2 절 Sputtering에 의한 YBCO박막제작	36
제 3 절 Laser ablation에 의한 YBCO박막제작	68
제 4 절 결 론	80
제 3 장 박막의 미세형상화 및 조셉슨 접합 제작	84
제 1 절 서 론	84
제 2 절 Chemical etching에 의한 미세형상화	99
제 3 절 Ion milling에 의한 step edge junction 제작	111
제 4 절 결 론	121

제 4 장 YBCO박막 및 표면의 특성연구	123
제 1 절 Magnetoresistivity의 각도 의존성 연구	123
제 2 절 YBCO박막 제작 기술 개발을 위한 ion beam sputtering 효과 기초연구	133
제 3 절 결 론	146
 부록 : 출판논문	 151

제 1 장 개 관

제 1 절 서 설

1986년 Bednorz와 Müller가 기존의 금속계 초전도체의 초전도 전이온도의 기록을 깨는 30 K급의 산화물 초전도체를 발표하여 시작된 고온초전도체의 연구는 1987년 액체질소의 비등점(77 K)보다 높은 임계온도를 갖는 YBCO 물질의 출현으로 전세계적으로 가장 활발한 연구의 주제가 되었다. IBM 연구소의 Paul M. Grant는 고온초전도연구를 ‘Galileo와 함께 현대물리학이 시작된 이래 어떠한 연구주제보다 세계적으로 열렬히 진행되는 연구’라고 표현하고 있다.

그동안 미국, 일본 및 유럽제국 등 선진국과 중국, 인도, 대만 등 아시아 각국에서 대학, 연구소 및 기업 등의 1,400여 연구기관이 연구에 참여하여 현재까지 10,000여편 이상의 연구논문이 발표되었다.

고온초전도체가 발견된 직후 미국은 고온초전도체의 상업화 가능성을 크게 인정하고 국가적으로 대단히 빠른 대응을 하였다. 1987년 7월 28일 백악관 주관으로 “고온 초전도체의 상업화에 관한 회의”를 열고 Reagan대통령이 직접 기조연설을 하였으며, 첨단과학기술의 세계적 우위를 확보하기 위한 특별지원정책을 국가적인 차원에서 펴기로 하였다. 이러한 정책의 일환으로 기업과 대학 및 국립연구소간의 공동연구체제 (consortium)를 권장하고 있으며, 실제로 IBM, AT & T, MIT 및 Lincoln Laboratory는 초전도 전자공학기술개발을 위하여 박막, device 등

을 공동연구할 consortium을 출범시켰다.

일본도 고온초전도 기술을 21세기를 이끌어갈 첨단기술로 간주하여 국가적 차원의 연구지원을 하고 있다. 과기청 주관의 Multicore Project, 통산성이 지원하고 기업들이 공동 투자 및 연구에 참여하도록 한 ISTEK(International Superconductivity Technology Center)의 설립 등이 그 좋은 예라 할 수 있다.

그 밖의 국가들도 많은 연구비를 투자하고 있어 전세계적으로 연간 10억불의 연구비가 초전도체 연구에 쓰이고 있으며 무기재료 과학분야에서 반도체기술 다음으로 큰 연구분야로 급격한 성장세를 보이고 있다.

우리나라의 경우에도 고온 초전도체 개발연구의 중요성을 인식하여 1987년 한국표준연구소가 주관연구기관이 되어 국책연구사업이 시작되었으며 앞으로의 응용을 위한 기초확립을 위한 제 1 단계 연구에 이어 응용의 핵심기술을 개발하기 위한 제 2 단계 연구가 시작되었다. 그동안 본 연구팀은 고온초전도체의 합성, 성능향상 및 특성평가기술개발 등을 연구하였으며 박막제작 및 응용기술의 기초연구를 수행하였다.

제 2 단계의 제 1 차년도인 본 연구에서는 그동안 축적된 기초연구의 결과를 활용하여 고온초전도 박막을 제작하고 조셉슨 소자개발을 위한 박막의 미세형상화 기술개발 및 박막의 특성연구를 수행하였다.

제 2 절 연구의 배경 및 필요성

1. 연구개발의 배경

1986년 1월 IBM 주리히 연구소의 Bednorz와 Müller는 La-Ba-Cu-O 물질이 그때까지 알려진 어떤 초전도체보다도 높은 임계온도(~ 30 K)를 갖는다는 것을 발견하였다. 이들의 연구결과는 그후에 엄청난 파급효과를 낸 액체질소의 비등점(77 K)이상에서 초전도성을 갖는 고온초전도체의 출현을 선도하는 발견으로 평가되고 있으며 이로 인하여 Bednorz와 Müller는 1987년 노벨 물리학상을 수상하였다.

그러나 이들이 초전도성을 발견한 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ 물질의 모체가 되는 La_2CuO_4 물질의 상온 전기전도성 및 자기적 성질에 관한 연구는 1970년대에 이미 많이 발표되었다. La_2CuO_4 물질은 일반적으로 전기의 부도체이지만 냉각시키면 미량의 초전도 전이를 나타내므로 이전에 누군가 저온 전도실험을 하였다면 고온초전도체는 1986년보다 훨씬 이전에 발견되었을 것이다. 1979년 소련의 Shaplygin, Kakhan 및 Lazerev는 알카리-토륨금속이 도핑된 La_2CuO_4 를 합성하였지만 역시 상온에서의 특성만을 연구하였다. 1980년대 초반부터 중반까지 프랑스 Caen대학의 Raveau 그룹은 구리산화물에 대한 많은 연구를 발표하였는데 그들의 관심은 고온에서의 산소의 흡탈착 및 전기전도성이었기 때문에 저온에서의 특성은 연구하지 않았다. 그러나 그들의 연구결과는 Bednorz와 Müller의 연구에 직접적인 아이디어를 제공하였고 그후의 다른 구리산화물 초전도체의 모체로 사용되었다. Bednorz와 Müller는 니켈산화물에서 초전도성을

찾는 연구를 하고 있었으나 좋은 결과를 얻지 못하고 있던차 Raveau 그룹이 La-Ba-Cu-O 물질이 $-100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이에서 금속과 유사한 전기전도성을 나타낸다는 연구결과를 보고 이 물질을 시험하게 되었다고 한다.

La-Ba-Cu-O 물질이 발견된후 산화물 초전도체에 관한 연구가 활발히 진행되기 시작하여 1987년 2월에는 미국의 알라바마 대학의 Wu교수팀 등이 임계온도가 95 K($-178\text{ }^{\circ}\text{C}$)인 Y-Ba-Cu-O 초전도체를 발견하였다.

YBCO는 임계온도가 최초로 액체질소의 비등점(77 K)을 넘은 획기적인 물질로 액체 헬륨을 냉매로 사용해야만 하였던 기존의 금속계 초전도체에 비해 응용가능성이 대단히 크기 때문에 세계적으로 폭발적인 고온초전도연구가 시작되었다. 액체질소는 액체헬륨에 비해 가격이 수십분의 1 정도로 저렴할 뿐만 아니라 단위 열량을 냉각시키는데 소모되는 양도 액체헬륨의 약 100분의 1 정도로 적기 때문에 대단히 경제적이다. 또한 대단히 희귀한 헬륨에 비해 질소는 공기중에 무한정 존재하고 취급도 훨씬 용이한 장점이 있다.

1987년말에는 일본의 금속재료연구소의 마에다 박사팀이 임계온도가 110 K인 Bi-Sr-Ca-Cu-O 물질을 발견하였으며 1988년초에는 미국 Arkansas 대학의 Sheng 및 Hermann 교수팀이 임계온도가 125 K인 Tl-Ba-Ca-Cu-O 물질을 합성하는데 성공하였다.

그후 구리산화물이 아닌 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($T_c=30\text{ K}$) 물질과, 전하운반 물질이 다른 산화물 초전도체와 다르게 전자인 n-type의 Nd-Ce-Cu-O 물질 ($T_c=25\text{ K}$) 등이 발견되었으며 1991년초에는 C_{60} 에 K, Rb 등이 도

핑된 새로운 고온초전도체 등이 발견되는 등 현재까지 80여가지의 새로운 초전도물질이 합성되었다.

이러한 물질을 바탕으로 다양한 응용을 위한 연구 또한 활발히 진행되어 미국과 일본 등은 고온초전도체 응용에 관한 특허 경쟁을 벌이고 있다.

2. 연구개발의 필요성

초전도기술은 에너지저장장치, 발전 및 무손실 송전, 자기부상열차, 조셉슨 컴퓨터, MRI, SQUID, 모터, 센서, IR 감지기, 전자기포(Rail gun) 등 에너지, 교통, 정보통신, 의료, 전자 및 방위산업 등 거의 산업 전 분야에 걸쳐 21세기를 이끌어갈 혁신적인 기술이다. 2005년의 초전도 시장규모는 약 27억불로 예측되지만 만일 T_c 가 상온에 가까이 상승한다면 그 규모는 상상을 초월할 것이다.

고온초전도체의 여러 응용분야중에서 가장 먼저 응용되며 또한 그 파급효과가 지대할 것으로 생각되는 분야가 박막 초전도체를 이용한 전자공학에의 응용이다. 전자파센서, 초고속 스위칭소자, 초전도 양자간섭장치(SQUID) 등의 전자 소자 및 장치들은 현재 일부 시제품들이 개발되고 있으며 앞으로 5년내에 상당한 품목이 실용화될 전망이다. 이러한 초전도 전자공학 소자들은 대체로 기존의 소자나 장치보다 월등한 성능을 지니고 있는데 예를 들어 SQUID의 경우 지자기의 약 100억분의 1인 10^{-14} 테슬라의 자기장 측정뿐 아니라 10^{-18} V의 전압 및 10^{-18} A의 전류까지도 측정이 가능한 가장 정밀한 자기장 측정장치이다. 그러므로

SQUID를 이용하면 극미세의 자기장 변화를 용이하게 측정할 수 있어 뇌자기 측정장치(magnetoencephalography), 지하자원 탐사, 잠수함 탐사, 중력과 탐사 등에 이용할 수 있다.

여러가지의 전자공학 및 의료분야의 응용중 기본적인 소자는 조셉슨 소자이며 이를 이용한 SQUID 개발이 미국 등에서 활발히 진행되고 있다. 이는 SQUID 자체가 대단히 중요한 장치일 뿐만 아니라 이를 개발하는 과정에서 파생되는 양질의 박막제작 기술과 미세형상가공기술 등의 핵심기술들이 다른 전자공학적인 응용에도 요구되기 때문이다. 그러므로 이러한 핵심기술의 확보와 함께 실용화 가능한 장치의 개발을 위해서는 박막을 이용한 조셉슨소자 및 SQUID 개발이 가장 중요한 과제의 하나라 할 수 있다.

제 3 절 연구의 목표

본 연구의 최종목표는 임계온도가 90 K이상이고 77 K에서 임계전류밀도가 10^6 A/cm² 이상인 YBCO 박막을 in-situ로 재현성있게 제작하고 이 박막을 미세형상화하여 조셉슨소자와 77 K 이상에서 작동되는 SQUID 센서를 제작하는데 있다. 제 1 차년도 목표로는 rf sputtering 등을 이용하여 고온초전도 박막을 제작하는 기술을 개발하고 습식 식각 방식에 의한 microbridge 제작의 공정을 개발하는데 있다.

제 4 절 연구의 내용 및 범위

본 연구에서는 고온초전도체의 전자공학적인 응용에 있어 가장 핵심기술인 고온초전도 박막제작기술과 이의 미세형상화 기술개발의 기반을 확립하기 위한 연구를 수행하였으며 박막 및 표면의 특성평가연구도 수행하였다.

- YBCO 초전도 박막의 in situ 제작
 - On axis rf sputtering 방법에 의한 제작기술 개발
 - 공정변수에 따른 초전도 특성 및 결정성 연구
 - Off axis rf sputtering 방법에 의한 제작기술 개발
 - Off axis 장치 설계 및 제작
 - $T_c \sim 88$ K의 c-축 박막 제작
 - Laser ablation 방법에 의한 제작기술 개발
 - Laser ablation chamber 설계 및 제작
- YBCO 초전도 박막의 미세형상화 기술개발
 - Microbridge 및 SQUID의 미세형상화
 - Microbridge 및 I-V 특성검사
 - SQUID의 patterning
 - Step edge junction 제작을 위한 기초연구
 - Ion milling을 이용한 step edge junction 기판(SrTiO_3) 제작
 - Step edge junction 두개가 연결된 YBCO SQUID의 시험제작
- YBCO 초전도박막 및 표면의 특성평가
 - YBCO 박막의 자기저항의 각도의존성 연구

- Lorentz force가 vortex motion에 미치는 영향조사
- 산소이온빔으로 sputtering된 YBCO 초전도체 표면특성연구
 - 산소이온빔 sputtering에 의한 표면특성 변화의 XPS조사
 - 산소이온빔 sputtering deposition chamber 설계 제작중

제 5 절 연구결과의 발표 및 특허 출원

본 연구를 수행하면서 얻은 결과를 다음과 같이 논문, 학회, workshop에 발표 및 특허출원을 하였다.

1. 논 문

- (1) N.H. Hur, W.K. Oh, Y.K. Park, Y.S. Moon, and J.C. Park, "Growth of Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Films by an Ultrasonic Spray Pyrolysis Method", *Solid State Commun.* 76(2), 149~151 (1990).
- (2) Y.K. Park, K.W. Lee, N.H. Hur, W.K. Oh, D.H. Ha, K. Park and J. C. Park, "Microstructural Changes during the Decomposition of $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ Superconductors", *J. Mater. Sci Lett.* (in press).
- (3) K.H. Yoo and J.C. Park, "Low Frequency Noise Measurement in $YBa_2Cu_3O_x$ Thick Films", *Physica B* 165 & 166, 1405(1990).
- (4) K.H. Yoo, J.C. Park and H.G. Lee, "Angular Dependence of Magnetoresistance in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films" accepted to be

published in *Solid State Commun.*

- (5) K.W. Lee, I.K. Jeong, Y.K. Park and J.C. Park, "Magnetization and Flux Creep in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor Prepared by Infiltration-Reaction Process", accepted to be published in *Physica C*.
- (6) I.K. Jeong, D.Y. Kim, Y.K. Park, K.W. Lee and J.C. Park, "Infiltration-Reaction Process for Fabricating $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor" accepted to be published in *Physica C*.
- (7) S.G. Lee and J.C. Park, "Thermal Phase Fluctuations in Superconducting Wires", accepted to be published in *Physica C*.
- (8) K.W. Lee, Y.K. Park and J.C. Park, "Flux Pinning Effect in Decomposed $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ Superconductor" *New physics* 31(4), 412~416 (1991).

2. 학술회의 Proceedings 게재논문

- (1) S.G. Lee, C.C. Chi, G. Koren, A. Gupta and A. Segmüller, "Study of Epitaxial $YBa_2Cu_3O_x$ Films", *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering (San Diego)*, 30~36 (1990).
- (2) 박종철, 박용기, 이규원, 허남희, 하동한, 박근섭, 오원근, 유경화, 이호근, 방건웅, 황농문, "고온 초전도 박막 및 조셉슨 소자 특성 연구", 제14차 고온초전도 워크샵 (한국표준연구소), 3~14 (1990).
- (3) Y.K. Park, N.H. Hur, K.W. Lee, D.H. Ha, W.K. Oh, K. Park and J.

- C. Park, "Physical and Materials Properties of $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ Superconductor", Proceedings of the 7th Korea-Japan Seminar on New Ceramics, 245~250 (1990).
- (4) 허남희, 오원근, 박용기, 박종철, "Chemical Approaches to Prepare Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Film and Bulk Materials", 제 2 회 화학물성연구센터 연구발표회 (서울대학교), 1 (1990).
- (5) 박종철, 이순걸, "고온초전도체 대규모 응용가능성" 플라즈마 및 가속기 연구 합동 workshop (포항공과대학), (1991).
- (6) 이순걸, "Recent Development of High T_c SQUIDS", 제15차 고온초전도 워크샵 (한국표준연구소), 25~29 (1991).
- (7) 박근섭, 이순걸, 박용기, 박종철, "RF Sputtering에 의한 in-situ $YB_2Cu_3O_x$ 박막제작", 제15차 고온초전도 워크샵 (한국표준연구소), 154~158 (1991).
- (8) 하동한, 이용호, 박용기, 박종철, 성대진, 이상석, 염도준, "Coevaporation 및 CVD 법으로 제작한 YBCO 박막 특성연구", 제15차 고온초전도 워크샵 (한국표준연구소), 189~193 (1991).
- (9) S.G. Lee, C.C. Chi, G. Koren, A. Gupta and A. Segmuller, "Acoustic Response of $YBa_2Cu_3O_x$ Films", Superconductivity and Applications, 241-248 (1990).
- (10) P.V. Huong, J.P. Chaminade, J.C. Frison, Y.K. Park, J.C. Park, K.H. Kim and J.S. Park, "Structural Conversion in High T_c Superconductors", Proceedings of International Conference on Advanced Materials (Strasbourg, France) (1991).

- (11) N.H. Hur, D.H. Ha, Y.K. Park and J.C. Park, "Effect of Na Substitution in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Oxide Superconductors", 제16차 고온 초전도 워크샵(용평), 111-121 (1991).
- (12) 이호근, 박근섭, 하동한, "열처리 온도 및 분위기에 따른 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 초전도체의 고온상 안정도 연구", 제16차 고온초전도워크샵(용평), 160~162 (1991).

3. 학회 및 Workshop 발표

- (1) 허남희, 하동한, 박용기, 박종철, "Substitutional Effects of Na in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Oxide Superconductor", 제67회 대한화학회(건국대학교) (1991).
- (2) 박근섭, 이순걸, 박용기, 박종철, "RF Sputtering방법에 의한 in-situ YBCO 박막제작 조건", 제62회 한국물리학회(서강대학교) (1991).
- (3) 유경화, 김현경, 박종철, 이희균, "Effects of Ion Implantation on the Resistive of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films in Magnetic Fields", 제62회 한국물리학회(서강대학교) (1991).
- (4) 유경화, 박종철, 이희균, "Angular Dependence of the Magnetoresistance in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films" 제62회 한국물리학회(서강대학교) (1991)
- (5) 하동한, 박용기, 박종철, 유정선, 김종진, " $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R=Y, Eu, Pr)계의 라만스펙트럼의 온도의존성", 제62회 한국물리학회(서강대학

교) (1991).

- (6) 이규원, 정인권, 박용기, 박종철, “용침반응법으로 제작한 Y123 초전도체의 Flux Pinning효과 연구” 제62회 한국물리학회 (서강대학교) (1991).
- (7) 이순걸, 박종철, “미세선재 초전도체에서의 전류 Fluctuations” 제62회 한국물리학회 (1991).
- (8) 박용기, 박근섭, 박종철, “Sputtering 방법에 의한 Y-Ba-Cu-O 고온초전도체 박막제작 연구”, 제 6 회 응용물리학 심포지움 (전남대학교) (1991).

4. 특허출원

- (1) 정인권, 박용기, 김도연, 박종철, “용침반응법을 이용한 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도체의 제조방법”, 대한민국 1990년 특허출원 제20699호.
- (2) I.K. Jeong, Y.K. Park, D.Y. Kim and J.C. Park, “Process for Manufacturing a $YBa_2Cu_3O_x$ Superconductor using Infiltration-Reaction Technique”, U.S. Patent Application No.071739, 243.

제 2 장 고온초전도 박막제작연구

제 1 절 서 론

고온초전도체의 여러 응용 가능성이 실현되기 위해서는 고온초전도체가 실용 가능한 형태로 제작되어야 하며 원하는 특성을 지녀야만 한다. 전자공학적 응용을 위해서는 대부분 박막 형태로 제작되어 패터닝 등의 과정을 거쳐 필요한 형태로 가공되기 때문에 양질의 고온초전도체 박막제작 기술이 가장 핵심적인 기술이다.

1987년부터 현재까지 고온초전도체 박막 제작에 관한 연구가 고온초전도 연구분야 중 가장 활발하여 2,000여편의 논문이 발표되었으며¹⁾ 그동안 연구에 많은 진전이 있어 박막을 이용한 전자공학적 응용이 더욱 가까와 졌다. 그러나 고온초전도 물질은 3가지 이상의 금속원소와 산소가 층상을 이루는 복잡한 구조이며 결정구조나 산호의 농도 등에 의해 특성이 민감하게 변하기 때문에 양질의 박막을 만들기 위해서는 여러가지 원소가 결정구조의 제자리로 적절히 이동하여 정확한 결정구조를 형성할 뿐만 아니라 산소가 충분히 채워져 초전도 상을 만들어야 하므로 대단히 복잡한 제작 조건을 만족하여야 한다. 그러므로 다양한 방법과 제작 조건들이 연구되고 있다.

제작된 박막은 실용화에 적합한 특성을 지녀야 하는데 전자공학적 응용을 위한 박막은 일반적으로 다음과 같은 사항들이 요구되고 있다.

- 임계온도 : ~90K
- 임계전류밀도 : 77K 에서 10^6 A/cm² 이상
- 박막의 결정성 : epitaxial 박막(박막의 c 축 또는 a축이 기판에 수직)
- 성장방법 : 표면상태를 양호하게 하기 위해 *in situ* 성장이 바람직
- 성장온도 : Si 등 반도체와 hybrid 제작이 가능하도록 500 °C 이하에서 성장
- 기타 : 넓은 면적에 균일한 다층 박막성장이 가능하여야 하며, 저렴하고 간단한 제작과정 및 재현성이 높은 제작기술

현재는 상당히 높은 수준의 박막 제작이 가능하여 임계온도나 임계전류 밀도의 요구사항을 충분히 만족시키고 있으며 미국의 Conductus사 등에서는 이미 YBCO 박막을 시판하고 있다. 그러나 아직도 박막을 이용하여 응용소자를 만들기 위해서는 결정방향의 조절, epitaxial 박막을 저온에서 *in situ*로 제작하는 기술, 다층박막의 성장, 미세형상화(patterning) 기술 등 해결해야 할 문제점이 많다. 본 절에서는 이러한 박막 응용연구의 세계적인 동향을 분석하고 이에대한 대응 방향을 도출함으로써 본 연구의 연구 추진 전략을 제시하고자 한다.

1. 선진국의 연구개발 동향

1987년 2월 YBCO 초전도 물질이 발표된 직후인 3월에 미국 IBM Watson 연구소의 Laibowitz 등은²⁾ 진공증착 방법을 이용하여 Tc가 87 K 정도의 YBCO 초전도 박막을 최초로 제작하였다. 그들은 Y, Ba

및 Cu 금속을 세계의 10-kV 전자선 가열장치로 가열하여 진공중에서 사파이어 및 MgO 단결정 위에 증착시킨 후 900~950 °C의 산소 분위기에서 열처리하여 초전도 박막을 얻었다. 이때의 박막 조성은 $Y_{0.87}Ba_{1.57}Cu_3O_y$, 두께는 400 nm이었으며 임계전류밀도는 77 K에서 약 300 A/cm²로 대단히 낮았다. 그러나 이들은 약 2개월 뒤 [100] SrTiO₃ 기판을 사용하여 T_c가 90 K, J_c가 77 K에서 1.5×10^5 A/cm² 정도로 향상된 YBCO 초전도 박막을 제작하였다.³⁾

1987년 4월에 열린 MRS spring meeting에서도 Stanford 대학의 R.H. Hammond 등⁴⁾이 electron-beam deposition 방법을 이용한 YBCO 박막 제작 결과 (T_{c0} = 80 K)를 발표하였으며 영국의 케임브리지 대학의 J.E. Evetts⁵⁾ 등은 dc-magnetron sputtering 방법을 이용한 YBCO 박막을 제작할 수 있음을 발표하였다. 같은 달의 American Ceramic Society의 특별 session에는 ion beam sputtering⁶⁾과 dc-magnetron sputtering⁷⁾에 의해 제작된 La-Sr-Cu-O 및 YBCO 박막결과가 발표되어 박막제작 연구가 서서히 확산되기 시작하였다.

한편 일본에서는 1987년 4월에 발간된 Japanese Journal of Applied Physics의 special issue에 동경대학, ETL 및 NTT 연구소에서 4편의 La-Sr-Cu-O 초전도 박막제작 결과를 발표하였는데⁸⁾ 모두 sputtering 방법을 사용하였다. 또 같은 Journal 5월호의 special issue에는 Y-Ca-Cu-O 및 Yb-Ba-Cu-O 박막에 관한 논문이 4편 발표되었는데 역시 모두 sputtering 방법을 사용하고 있는 것이 특이하다.⁹⁾ 특히 동경대학의 M. Kawasaki 등은 Yb-Ba-Cu-O 박막을 580~700 °C로 가열된 YSZ 기판위에 50 Hz ac sputtering 방법을 이용하여 *in situ*로 제작하였다. 1987년 초

기의 고온초전도 박막 제작 연구의 진행 상황을 정리하면 Table 2-1-1과 같다.

초기에 미국 등에서는 진공증착(vacuum evaporation)이 많이 사용되었고 일본에서는 sputtering 방법이 많이 시도되었지만 점차 다양한 방법들이 도입되어 연구되었으며 현재 많이 사용되는 방법으로는 sputtering, laser ablation, electron beam evaporation, MOCVD 등이 있으며 MBE나 spray pyrolysis 등의 방법도 사용되고 있다.

먼저 박막으로 제작되는 주요 산화물 초전도물질과 박막제작에서 대단히 중요한 역할을 하는 기판의 특성을 검토하고 현재 전자공학적인 응용에서 가장 많이 쓰이는 sputtering 및 laser ablation 방법을 분석하기로 한다.

2. 박막 제작 대상의 초전도 물질

1986년 이후 현재까지 알려진 초전도 물질은 80여가지 이상인 데 이중 대표적인 것들을 정리해 보면 Table 2-1-2와 같다.

Table 2-1-2의 물질중 77 K 이상에서 전자공학적인 응용에 적합한 물질로는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO 123상), Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO 2223상) 및 Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO 2223상)가 있는데 YBCO 박막 제작 연구가 미국 등지에서 가장 활발하다. 이는 YBCO 물질이 Bi계나 Tl계 물질에 비해 단일상의 박막제작이 용이할 뿐만 아니라, 현재는 YBCO 박막만이 *in situ*로 제작이 가능하기 때문이다.

일본에서는 Bi계 박막연구도 하고 있는데 Bi계 물질은 고온상 (110 K

Table 2-1-1. Progress in research on high T_c superconducting thin film fabrication in early 1987

Date	Achievement	Preparation Method	Reference
87/3	first YBCO Film $T_c=87$ K, $J_c= 300$ A/cm ²	e-beam evaporation Sapphire, MgO post-deposition annealing	R.B.Laibowitz <i>et al.</i> <i>Phys. Rev.</i> B35 , 8821(1987)
87/4	film by sputtering YBCO	dc-magnetron sputtering	J.E.Evetts <i>et al.</i> <i>Extended Abstract of 1987 MRS Spring Meeting</i> p.169
87/4	La-Sr-Cu-O film by sputtering	rf-sputtering post-deposition annealing	N.Terada <i>et al.</i> <i>JJAP</i> 26 , L508(1987)
87/5	High J_c film $T_c=90$ K $J_c=1.5 \times 10^5$ A/cm ² at 77 K	e-beam evaporation SrTiO ₃ post-deposition annealing	P.Chaudhari <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.Lett.</i> 58 , 2684(1987)
87/5	first in-situ film Yb-Ba-Cu-O, $T_c=66$ K	ac sputtering(50 Hz) YSZ $T_s=600 \sim 700$ °C	M.Kawasaki <i>et al.</i> <i>JJAP</i> 26 , L738 (1987)
87/5	first laser ablated film YBCO, $T_c=85$ K	KrF excimer laser ablation SrTiO ₃ post-deposition annealing	D.Dijikkamp <i>et al.</i> <i>APL</i> 51 , 619 (1987)
87/6	J_c reached 10^6 A/cm ² YBCO, $T_c=84$ K $J_c=1.8 \times 10^6$ A/cm ² (at 77 K)	magnetron sputtering SrTiO ₃ $T_s=700$ °C <i>in-situ</i> growing	Y.Enomoto <i>et al.</i> <i>JJAP</i> 26 , L1248(1987)

Table 2-1-2. Typical Oxide Superconductors

Materials	Tc (K)	The First Paper
$(La_{1-x}A_x)_2CuO_4$ A=Ba, Sr, Ca	35	J.G.Bednorz and K.A.Müller <i>Z.Phys.</i> B64 , 189 (1986)
$RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ R=Y, La, Eu, Gd	98	M.K.Wu <i>et al.</i> <i>Phys. Rev. Lett.</i> 58 , 908 (1987)
$Ba_{1-x}K_xBiO_3$	30	L.F.Mattheiss <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.</i> B37 , 3745 (1988)
$RBa_2Cu_4O_8$ R=Y, Eu, Gd	80	A.F.Marshall <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.</i> B37 , 9353 (1988)
Bi-Ca-Sr-Cu-O 2021, 2122, 2223	115	H.Maeda <i>et al.</i> <i>Jap.J.Appl.Phys.</i> 27 , L206(1988)
Tl-Ca-Ba-Cu-O 2021, 2122, 2223 1021, 1122, 1223 1324	125	Z.Z.Sheng and A.M.Hermann <i>Nature</i> 332 , 55 (1988)
$(R_{1-x}M_x)_2CuO_{4-y}$ R=Pr, Nd, Sm, Eu M=Ce, Th	25	Y.Tokura <i>et al.</i> <i>Phys. Rev. Lett.</i> 62 , 1197 (1989)

상) 생성이 *in situ*로 어렵고 박막생성후 높은 온도에서 열처리를 하여야 하는 번거로움이 있다. 그러므로 전자공학적 응용을 위한 박막제작은 YBCO 물질이 주류를 이루고 있는데 최근에는 다층박막 제작을 위하여 YBCO와 결정구조는 거의 유사하면서 초전도계가 아닌 Pr-Ba-Cu-O (PBCO) 박막제작 등도 연구되고 있으며 이를 이용해 YBCO/PBCO/YBCO 구조의 3층박막이 제작되었다.¹⁰⁾ 또한 T_c는 낮지만 이방성이 없는 BaKBiO₃ 박막을 이용한 tunnel junction 제작에도 관심을 갖고 연구가 진행되고 있다.¹¹⁾

3. 기 판

고온초전도체를 박막으로 제작하여 응용하기 위해서는 극히 얇은 박막 (수백~수천 Å 정도)을 기계적으로 지탱해 주는 기판이 필요하다. 그러나 기판은 단순한 지지의 역할 이외에 박막의 결정성 및 방향에 큰 영향을 미치기 때문에 이에 대한 연구가 큰 비중을 차지하고 있으며 현재로서는 고온초전도 박막제작 비용의 큰 몫을 차지하고 있다.

좋은 기판이 되기 위해서는 다음과 같은 조건들을 만족해야 한다.

- 박막이 되는 고온초전도체와의 양호한 lattice matching
- 고온초전도체와 박막제작 온도에서 무반응
- 저유전상수, 저유전손실
- 저렴한 가격
- 2~4" 정도의 큰 기판제작이 용이

고온초전도 박막을 전자공학적으로 응용하기 위해서는 epitaxial 박막 제작이 필수적이며 이를 위해서 YBCO와 격자구조 및 격자상수가 유사한 기판을 선택하는 것이 중요하다. Table 2-1-3은 YBCO 박막 제작에 사용되는 대표적인 기판의 결정구조와 격자상수를 정리한 것이다. SrTiO₃의 경우 YBCO와 격자상수가 유사하여 YBCO 물질을 SrTiO₃ 기판 위에 epitaxial하게 성장시키기가 유리하여 연구의 초기부터 많이 사용되고 있으나, 유전상수가 크기 때문에 microwave용 장치에는 적합하지 않을 뿐 아니라 가격이 비싸고 큰 단결정을 만들기가 용이하지 않는 등의 단점을 가지고 있어 새로운 기판들이 개발되고 있다.

Epitaxial 박막 성장을 위해서는 초전도 물질과 기판과의 lattice mis-

Table 2-1-3. Crystal structures and lattice parameters of YBCO 123 and some substrates

materials	structure	lattice parameter (Å)	remarks
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	orthorhombic	$a=3.818, b=3.884, c=11.683$	
SrTiO_3	cubic	$a=3.905$	high dielectric constant
LaAlO_3	rhombohedral	$a=5.377, \alpha=60.13^\circ$	phase transition at $\sim 500^\circ\text{C}$, a lot of twins
YAlO_3	orthorhombic	$a=5.719, b=5.329, c=7.370$	no twin
LaGaO_3	orthorhombic	$a=5.485, b=5.521, c=7.771$	phase transition at $\sim 140^\circ\text{C}$
NdGaO_3	orthorhombic	$a=5.417, b=5.499, c=7.717$	
PrGaO_3	orthorhombic	$a=5.449, b=5.487, c=7.719$	
CaNdAlO_4	tetragonal	$a=b=3.69, c=12.15$	
MgO	cubic	$a=b=c=4.21$	

matching이 작아야 한다. Fig.2-1-1은 LaGaO_3 기판위에 YBCO 박막이 epitaxial하게 성장할 때 두 물질의 결정구조의 관계를 나타낸 것이다.¹²⁾ YBCO 박막의 a-b면은 LaGaO_3 의 a-b면상에서 45° 회전하여 적층되어 원래의 LaGaO_3 의 unit cell 보다 작은 sub unit cell과 YBCO의 격자상수가 유사하다. Table 2-1-4에는 여러가지 기판의 상온에서의 equivalent lattice parameter와 YBCO의 lattice parameter의 mismatching을 a축 및 c/3축에 대해 계산한 값이다. 여기서 lattice mismatching은 기판의 격자상수에서 YBCO의 a축과는 LaAlO_3 나 NdGaO_3 등의 격자상수가 유사하며, c축과는 LaGaO_3 와 SrTiO_3 등의 lattice mismatching이 작음을 알 수 있다. 그러나 실제로 박막이 성장하는 온도에서의 lattice mismatching이 더욱 중요하다 할 수 있다.

Fig.2-1-2에는 YBCO의 a축 및 c/3축과 몇가지 기판의 lattice mismatching을 온도에따라 나타낸 것이다.¹³⁾ 실제로 박막이 증착되는 700°C 부근에서도 LaGaO_3 와 SrTiO_3 등은 lattice mismatching이 작아 YBCO의 epitaxial 박막 제작에 유리한 기판임을 알 수 있다.

이 외에 현재의 전자공학소자와 hybrid 형태로의 응용을 위하여 Si 이나 GaAs등을 사용하기도 한다. 그러나 Si 등은 기판으로서의 조건이 나빠 직접 기판으로 사용되지 못하고 그 위에 산화물의 완충층(buffer layer)을 입혀 사용하고 있으나 산화물 단결정에 비해 성능이 우수하지 못하다.

고온초전도체 박막을 전자공학분야에 보다 널리 응용하기 위해서는 저렴하고 큰 크기의 새로운 기판개발과 함께 Si 등 위에 buffer layer를 형성시킨 후 초전도 박막을 성장시키는 방법 개발이 필요하다.¹⁴⁾

Table 2-1-4. Equivalent lattice parameters of various substrates at room temperature and lattice mismatching with YBCO

substrate	equivalent lattice parameter (Å)	lattice mismatching with YBCO (%)	
		with a axis	with c/3 axis
SrTiO ₃	3.905	2.28	0.28
LaAlO ₃	3.792	- 0.68	- 2.62
YAlO ₃	3.716	- 2.67	- 4.57
LaGaO ₃	3.891	1.91	- 0.08
NdGaO ₃	3.859	1.07	- 0.90
PrGaO ₃	3.866	1.26	- 0.72
CaNdAlO ₄	3.69	- 3.35	- 5.24
MgO	4.21	10.27	8.11

* lattice mismatch = $(L_{\text{substrate}} - L_{\text{YBCO}}) / L_{\text{YBCO}}$

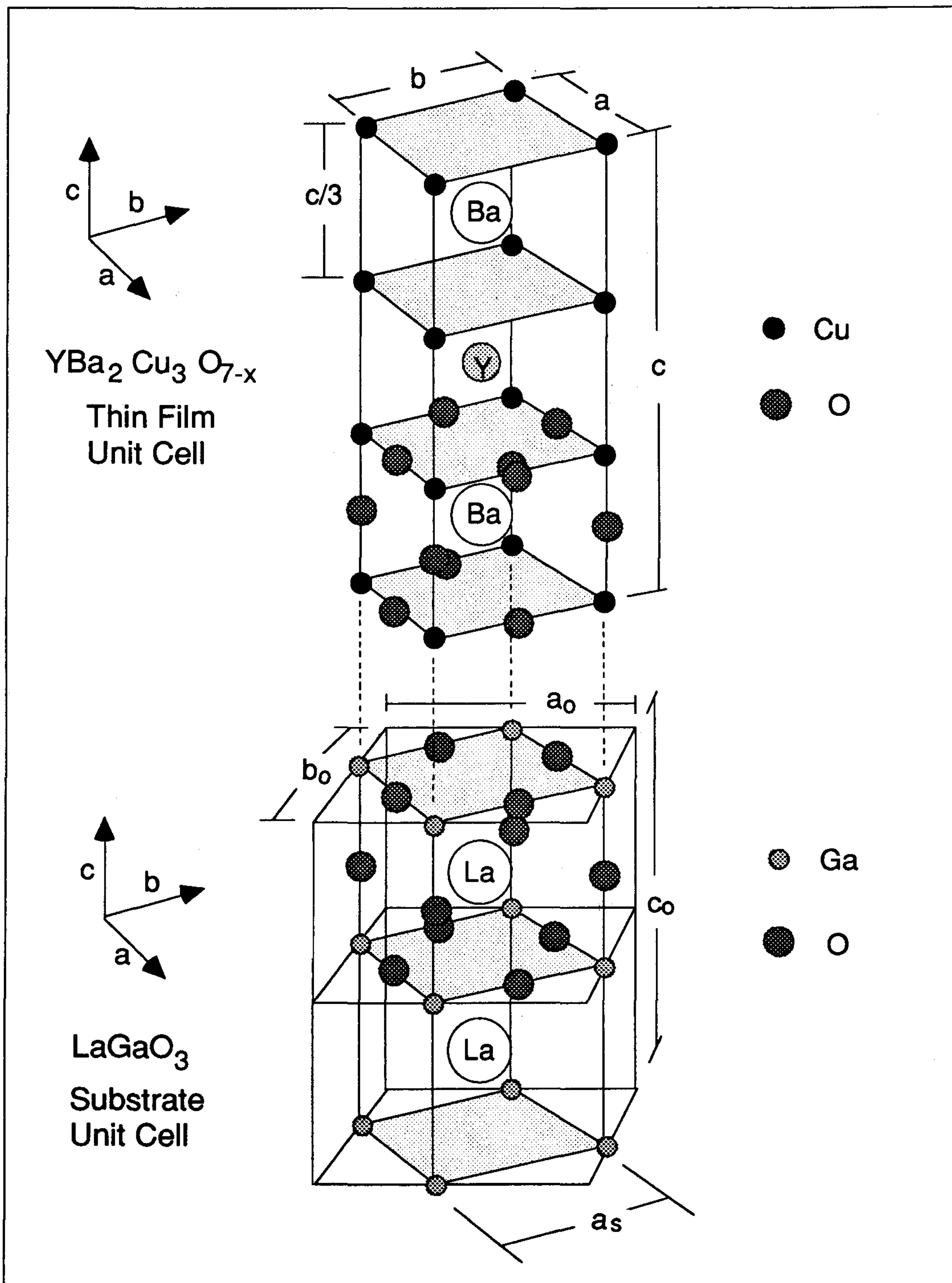


Fig. 2-1-1. Epitaxial orientation of YBa₂Cu₃O_{7.8} film on LaGaO₃ substrate ¹²⁾

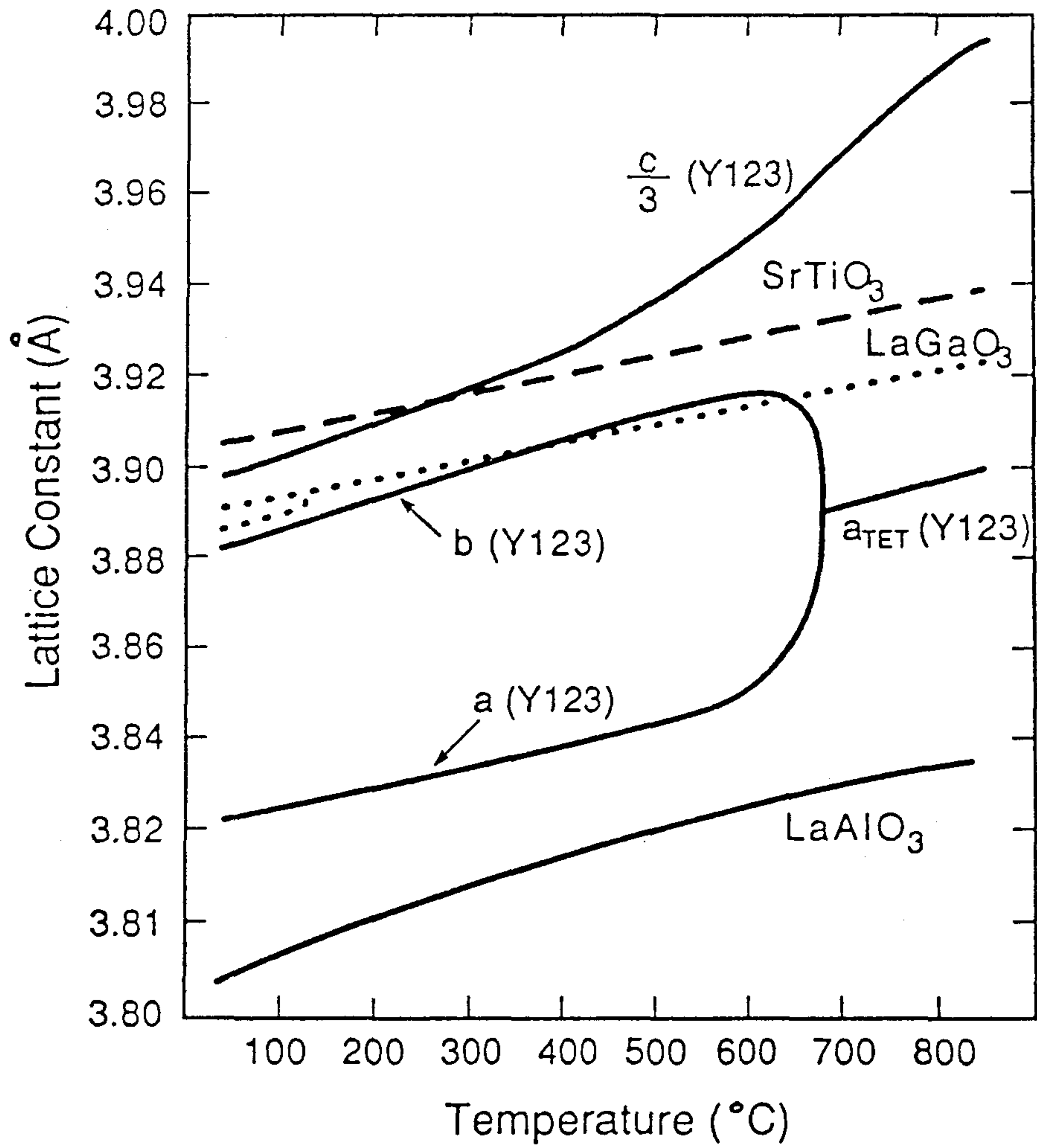


Fig. 2-1-2. Lattice mismatching between YBCO 123 phase and several substrates¹³⁾.

4. Sputtering에 의한 박막제작

Sputtering 방법은 반도체 등의 박막제작에 많이 쓰여오던 방법으로 고온초전도 물질이 발견되자 곧 이 방법을 이용한 박막이 제작되었다. 최초의 sputtering에 의한 산화물초전도 박막은 La-Sr-Cu-O 물질이었지만 현재는 대부분이 YBCO 초전도체를 대상으로 하고 있다. dc magnetron, rf magnetron, dc diode, dc triode, rf diode 및 ion beam 등 다양한 sputtering 방식이 이용되고 있지만 rf magnetron sputtering이 가장 많이 쓰이고 있다.

초기에는 주로 target과 substrate가 마주보는 형태의 on axis 장치를 사용하였으나 박막과 target의 조성이 일치하지 않아 박막의 초전도성이 bulk에 비해 나빠지는 경향을 보였다. 이는 sputtering gas로 Ar과 함께 O₂를 혼합하여 사용하는데 sputtering중 전자는 O⁻ 이온이 박막을 resputtering하여 sputtering yield가 높은 Cu를 다시 떼어내기 때문으로 생각하고 있다. 이러한 resputtering을 방지하기 위해서 시도된 방법으로는 (i) gas 압력을 높여 음이온의 평균자유행로(mean free path)를 줄여주는 방법, (ii) discharge voltage를 낮추는 방법 및 (iii) target과 substrate가 마주보지 않도록 배치시키는 off axis 방법들이 시도되고 있다. 이 중 IBM의 R.I.Sandstrom¹⁵⁾ Stanford의 C.B.Eom (엄창범)¹⁶⁾이 사용하여 좋은 결과를 발표한 off axis 방식이 가장 많이 쓰이고 있다. Sandstrom 등은 target과 60° 경사진 SrTiO₃ 기판에 off axis sputtering에 의해 deposition 된 YBCO 박막을 산소분기에서 post de-

position annealing 하여 T_c 가 86~89 K, J_c 가 77 K에서 $10^4 \sim 8 \times 10^5$ A/cm² 정도의 초전도 박막을 제작 하였다. C.B. Eom 등은 90° off axis로 배열된 MgO, SrTiO₃, LaAlO₃, YSZ 및 Al₂O₃ 등의 기판을 630~700 °C로 가열하여 *in situ*로 YBCO 박막을 제작하였는데 T_c 는 82~87 K, J_c 는 4.2 K에서 $2 \times 10^6 \sim 6 \times 10^7$ A/cm²의 대단히 우수한 박막을 얻었다. Fig.2-1-3은 on axis sputtering 과 off axis sputtering의 target 과 substrate의 상대적 위치를 보여주고 있다.

초기에는 대부분 낮은 온도의 기판에 비결정 박막을 deposition 시킨 후 높은 온도(~900 °C)의 산소분기위에서 초전도상을 형성시키는 post-deposition annealing 방식을 사용하였지만 결정화 되면서 표면이 거칠어지고 결정방향이 잘 배열된 epitaxial 박막을 얻기가 어렵기 때문에 현재는 대부분 기판을 500~750 °C 정도로 가열하여 deposition과 동시에 초전도 결정이 형성되도록 하는 *in situ* 박막 제작 방법이 사용되고 있다. 이러한 방식으로 제작되는 YBCO 박막은 $T_c \sim 90$ K 및 77 K에서의 $J_c \sim 10^6$ A/cm² 이상을 비교적 용이하게 얻고 있다.

현재는 보다 완벽한 epitaxial 박막을 얻기 위한 연구가 진행되고 있는데 일반적으로 c축이 기판에 수직인 박막 제작은 용이하나 a축 또는 b축이 기판에 수직인 epitaxial 박막제작은 어려운 편이다. a축 수직인 박막은 일반적으로 낮은 온도, 높은 sputtering gas 압력 및 낮은 deposition rate 하에서 제작할 때 제작이 용이한 것으로 알려져 있으나 낮은 온도에서는 박막이 비결정상태가 되기 쉬워 적정조건을 찾기 어렵다. a축 방향의 박막의 경우 a축 방향으로의 초전도 coherence length가 c축 방향에 비해 10배정도 크기 때문에 SNS junction 제작이

보다 가능해질 것으로 기대하고 있다.

Sputtering 방법은 비교적 넓은 면적을 균일하게 deposition 할 수 있는 장점과 함께 반도체 재료나 부도체 등을 용이하게 deposition 할 수 있어 device 제작을 위한 multilayer 박막 제작시에도 좋은 방법으로 평가되고 있으므로 전자공학적인 응용을 위한 박막제작에는 앞으로도 많이 쓰일 것으로 전망된다.

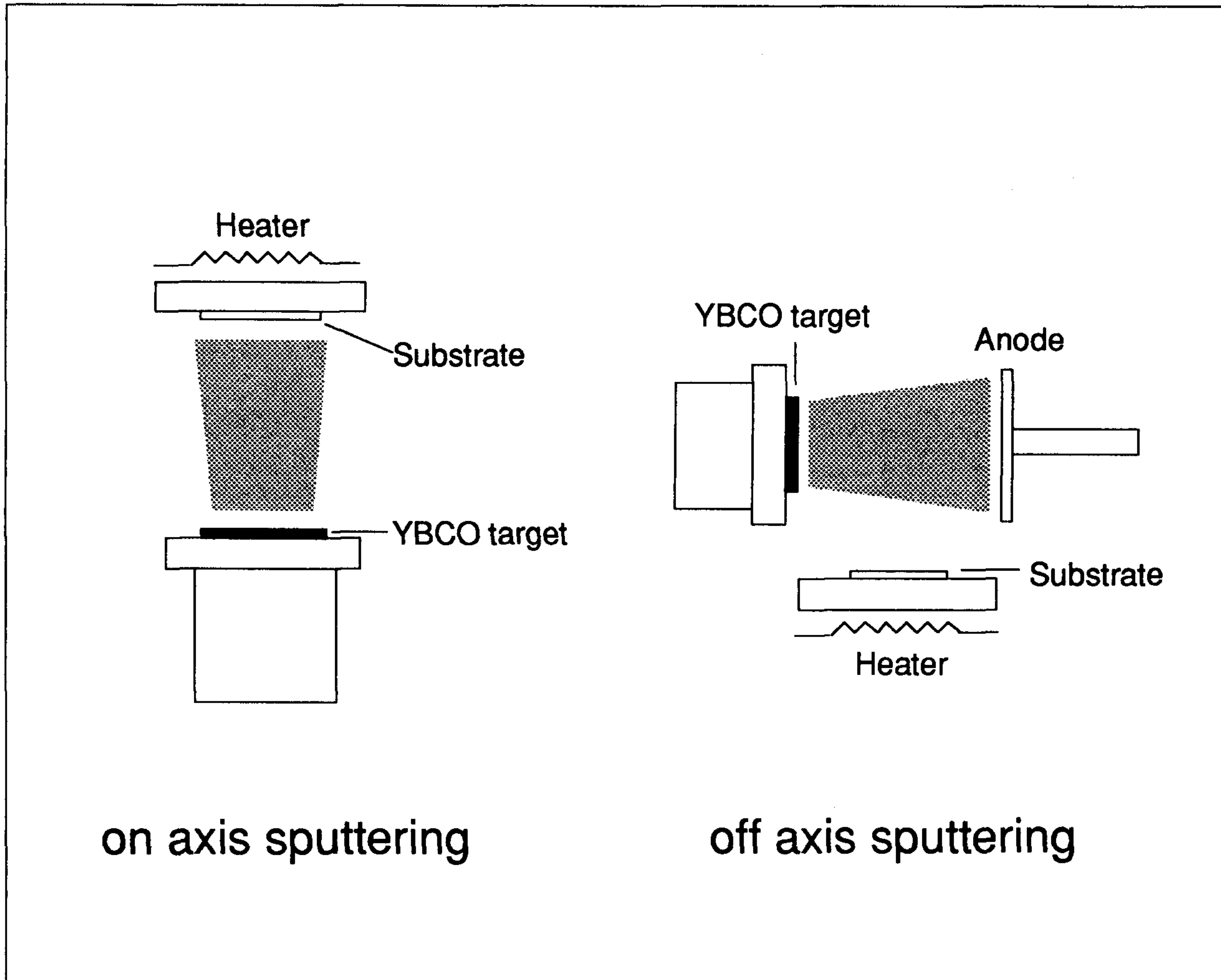


Fig. 2-1-3. Configuration of target and substrate in on-axis and off-axis sputtering

5. Laser Ablation에 의한 고온초전도체 박막 제작

최근에 들어서 고출력 펄스레이저를 이용한 증착방법이 반도체나 유전체 등 여러가지 물질의 박막을 만드는데 응용되고 있다.^{17,18)} 레이저를 이용한 고온초전도체 박막제조는 1987년 Bellcore의 Venkatesan 등에 의하여 처음으로 시도된후¹⁹⁾, 그 방법이 갖는 여러가지 장점으로 말미암아 급속히 번져나가 현재는 여러 고온초전도체 박막제조 방법 중 가장 용이하게 고질의 박막을 제조할 수 있는 수단으로 각광을 받고 있다. 또한 박막소자를 제작하는데 필요한 패터닝의 한 수단으로도 많이 이용되고 있다.

고온초전도체의 역사가 짧은 만큼 레이저를 이용한 고온초전도체 박막제조역의 역사도 짧다. 이 방법을 최초로 시도한 Venkatesan 등은 KrF Excimer laser를 이용하여 YBaCuO *in-situ* 박막을 처음으로 만들었는데, 단숨에 onset Tc가 95K이고 85K에서 전기저항이 없어지는 박막을 제작하기에 이르렀다.¹⁸⁾ 그 후 IBM Watson 연구소의 Koren 등은 Nd:YAG laser의 2nd와 3rd harmonics (각각 파장이 532 nm, 355 nm)를 이용하여 전기저항이 0이 되는 온도가 92 K, 또한 77 K에서 임계전류밀도가 10^6 A/cm²인 YBaCuO 박막을 만들었으며²⁰⁾, 레이저의 파장이 짧을수록 질이 더욱 높고 표면상태가 좋아지는 경향을 발견하였다. 이때부터 laser ablation방법은 코넬대학의 Buhrmann, 버클리대의 Clarke 교수들을 위시한 초전도박막 전문가들에 의해 우선적인 고온초전도 박막제작방법의 선택 대상이 되었으며 전세계적으로 보급되어 사용되고 있다. Y-계 뿐만 아니라, Bi-계²¹⁾, TI-계²¹⁾등의 초전도체 박막도 거

의 동일한 조건에서 증착이 되고 있다.

초전도체 이외에도 절연막으로 사용될 수 있는 SrTiO_3 , MgO , LaAlO_3 , YSZ 등 epitaxial 초전도 박막성장에 사용되는 기판물질이나 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 등도 똑같은 조건에서 증착이 성공적으로 되고 있는데²³⁻²⁵⁾, 이는 고온초전도 박막이 epitaxial 성장을 필수조건으로 하고 있는 점과 대부분의 박막소자 제작에 다층구조를 필요로 하고 있는 점을 상기하면 그 중요성을 쉽게 알 수 있다. 실제로 Clarke 교수 등은 SrTiO_3 을 절연막으로 사용하여 SQUID의 input coil을 제작하였다.²⁶⁾

현재 고온초전도 박막제작에 사용되고 있는 펄스레이저는 할로젠 (F, Cl)과 불활성 원소(Ar, Kr, Xe)의 혼합기체를 사용한 Excimer laser나 또는 Nd:Yttrium Aluminum Garnet (YAG) 레이저이며, YAG laser의 경우에는 단파장의 2nd나 3rd harmonics를 쓴다. 이들은 파장이 대략 200~500 nm, 펄스의 폭이 10~30 ns이고, 알맞은 에너지밀도가 1~2J/cm² 정도이다. 고출력 continuous wave (CW) 레이저도 시도되었으나 아직까지 성공했다는 보고는 없다. 증착시의 주요조건으로는 기판의 온도가 약 700 °C, 산소분압은 100~200 mTorr로서 비교적 허용범위가 넓다. 증착된 박막의 특성을 살펴보면 T_c가 90~92 K로 기판에 따른 차이가 조금씩 있으며, 임계전류밀도는 77 K에서 약 10⁶ A/cm², 4.2 K에서 10⁷ A/cm²에 쉽사리 이르고 단결정 기판의 절단면과 기판의 온도에 따라 결정축이 다른 박막을 제작할 수도 있다.

현재까지의 연구결과를 토대로 펄스레이저를 이용한 고온초전도 박막 제조 방법의 특성을 살펴보면 다음과 같다. 장점으로는 크게 3가지를 꼽을 수 있는데, 물질에 상관없이 타겟의 조성비를 그대로 박막에 옮

겨 놓을 수 있는 점이 가장 큰 장점이고, 둘째, 산화물초전도체의 초전도상을 형성하는데 결정적인 요소인 산소기체의 분압을 아주 높게 유지할 수 있으며, 마지막으로 박막증착이 여타 어느 방법보다도 용이하고 속도가 빠르다는 점이다. 이 중 마지막에 든 특징은, 반드시 거쳐야 하는 600℃ 이상의 고온처리 과정에서 박막과 기판 사이에 일어나는 상호물질의 확산 등 박막의 질을 저하시킬 수 있는 여러가지 복잡한 물리화학적 반응을 최소화하고, 또한 일련의 다른 물질을 한번에 차례로 증착할 수 있게 함으로써 다층박막구조 제작, 나아가 장차 집적소자를 개발하는데 아주 중요하다. 단점으로는, 소자제작에 걸림돌이 되는 수 내지 수십 마이크로미터 크기의 입자가 종종 박막에서 발견되고 균일한 두께를 갖는 박막의 면적이 현재 약 지금 1/2인치 정도의 원의 내부로 좁아 대량생산에 불리한 점이다. 이 중 박막에서 발견되는 입자는 타겟의 밀도를 높이고 짧은 파장의 빛을 쏘으로써 그 밀도를 낮출 수 있음이 밝혀져 현재는 SQUID 등과 같은 단일소자 제작에 있어서는 문제가 되지 않으나 복잡한 집적소자 제작을 위해서는 더욱 그 밀도를 줄여야 하는 문제로 남아 있다.

Table 2-1-5에는 여러가지 기판에 제작된 YBCO박막의 T_c 및 J_c 의 기록들을 정리하였다.

6. 국내연구개발동향

국내의 고온초전도 박막 연구는 아직도 초기단계라 할 수 있다. 현재 고온초전도 박막 제작에 참여하고 있는 연구그룹을 출연기관으로

Table 2-1-5. High J_c films fabricated on various substrates.

substrate	T_c (K)	J_c (A/cm ² at 77 K)	YBCO deposition	reference
SrTiO ₃	90	5×10^6	laser ablation	X.D.Wu <i>et al.</i> <i>APL</i> 57,523(1990)
	89	1×10^7	laser ablation (YBCO/NdCeCuO multilayer)	R.Gross <i>et al.</i> <i>APL</i> 57, 203(1990)
LaAlO ₃	92	6×10^6	laser ablation	A.H.Carim <i>et al.</i> <i>APL</i> 58, 871(1991)
NdGaO ₃	89	1.2×10^6	laser ablation	K.H.Young <i>et al.</i> <i>preprint</i> (1991)
CaNdAlO ₄	88	1×10^6	laser ablation	K.H.Young <i>et al.</i> <i>preprint</i> (1991)
YSZ/ Sapphire	88	4.6×10^6	laser ablation	D.K.Fork <i>et al.</i> <i>APL</i> 58,2432(1991)
YSZ	88	8×10^6	sputtering (10 nm thick)	J.Gao <i>et al.</i> <i>JAP</i> 67,2512(1990)
	90	2×10^6	sputtering	Q.Li <i>et al.</i> <i>APL</i> 55,1792(1989)
YSZ/Si	86	2.2×10^6	laser ablation	D.K.Fork <i>et al.</i> <i>APL</i> 57,1161(1990)
Y ₂ O ₃ /YSZ/ Si	84	1×10^6	sputtering	H.Myoren <i>et al.</i> <i>JJAP</i> 29.L955(1990)
MgO	82	2×10^6	sputtering	K.Enpuku <i>et al.</i> <i>JJAP</i> 30,L1121(1991)
	~87			

KIST, 전자통신연구소, 원자력연구소, 화학연구소 및 표준연구소가 있으며 대학으로는 서울대, 과학원, 포항공대 등이 있다.

제작되는 박막도 대체적으로 미국이나 일본에 비해 특성이 떨어지고 있으며 재형성이 있는 연구결과가 적은 편이다. 특히 *in situ* 방식에 의한 epitaxial 박막 성장연구와 이를 이용한 device 제작 연구는 아주 초보적인 단계로 이제 장비를 갖춰가는 중이다.

7. 대응방안

표준연구소에서는 1987년 4월에 YBCO 초전도체를 합성하고 물성측정 연구를 시작하였으며 1988년까지는 Bi 계 초전도체의 합성 및 물성연구등을 수행하였다.

1989년 초에는 rf magnetron sputtering장치를 설치하여 임계온도가 YBCO 보다 높고 공기중에서 보다 안정한 Bi계 초전도체 박막제작을 시작하였다. 그러나 Bi계 초전도체는 고온상(임계온도 110 K)만을 분리하여 성장시키기가 매우 어려워 대부분 Tc가 80 K 부근의 박막이 제작되었으며 PbO분위기하에서 열처리할 경우 Tc가 100 K 정도의 박막제작이 가능하였으나 재현성이 낮았다.

미국등의 선진국들의 연구경향을 분석하여 1989년 말부터는 YBCO로 초전도 물질을 바꾸고 기판을 가열하여 *in situ* sputtering에 의한 박막 제작연구를 국내에서는 처음으로 시작하였다. 현재 사용하고 있는 on axis 방식은 resputtering에 의해 박막의 stoichiometry가 123 조성으로부터 벗어나는 문제점이 있다. 이를 보상하기 위한 target의 최적 조성

을 실험적으로 찾는 동시에 선진국에서 많이 사용하고 있는 off axis *in situ* 방식의 rf magnetron sputtering 장치를 제작하여 가동중에 있다.

앞으로 3개의 target을 이용하는 co-sputtering 장치가 도입될 예정이어서 지금까지 축적된 rf sputtering deposition에 의한 YBCO박막제작기술을 바탕으로 device 제작을 위한 multi layer박막 제작 연구를 본격적으로 수행할 예정이다. 또한 laser ablation 장치를 현재 제작중으로 이 장치가 완성되는 1992년 중반부터는 sputtering 및 laser ablation에 의한 고온초전도 박막제작 기술을 세계적인 수준으로 끌어 올릴 계획이다. 또한 표면과학 연구팀과 공동연구를 통하여 sputtering 박막의 *in situ*분석 연구등을 병행하고 박막성장 mechanism연구도 수행하여 epitaxial 박막의 orientation을 조절할 수 있는 기술을 개발할 예정이다.

제 2 절 Sputtering에 의한 YBCO박막제작

1. On-axis RF Sputtering에 의한 in-situ 박막제작

In-situ YBCO 박막을 제작하기 위해 기존에 제작한 rf sputtering system의 일부를 개조하였다. 고온 초전도 박막을 제조하기 위해서는 일반적인 반도체 박막과는 다른 몇 가지 요소들이 추가적으로 필요한데 그 중 가장 중요한 부분은 산소 분위기에서 substrate의 온도를 700°C이상 유지할 수 있어야 한다. Heater로 500W용 halogen lamp를 2개 병렬로 연결하여 110 V에서 1kW가 되게 하였다.

이때 직접적으로 substrate표면의 온도를 읽을 수는 없고 substrate가 붙어있는 stainless anode에 직경 2mm의 구멍을 뚫고 이곳에 shield 선으로 된 K-type thermocouple을 집어 넣고 그 온도를 읽고 있다. 따라서 실제 substrate 표면온도와는 많은 차이를 보일 것으로 생각된다. Sputtering을 하게 되면 ion들이 substrate 표면을 심하게 때림으로써 표면온도를 급격하게 낮추게 되는데, 뒷쪽에서 공급되는 heater power가 이속도를 따르지 못하므로 온도차가 생기게 된다. 실제로 sputtering을 시작하면 시작하기 전과 같은 온도를 유지하기 위해 heater power를 증가시켜야 한다.

Fig.2-2-1은 우리가 사용한 system의 개요를 나타낸다. 박막을 제작하기 위해 target과 substrate를 마주 바라보게 하는 on-axis rf sputtering 방법을 사용하였으며 조성비가 123인 YBCO target을 sputter하였다. 이때 사용한 target은 직경이 4inch 였으며 substrate는 MgO(100)과 SrTiO₃(100) single Crystal을 이용하였다.

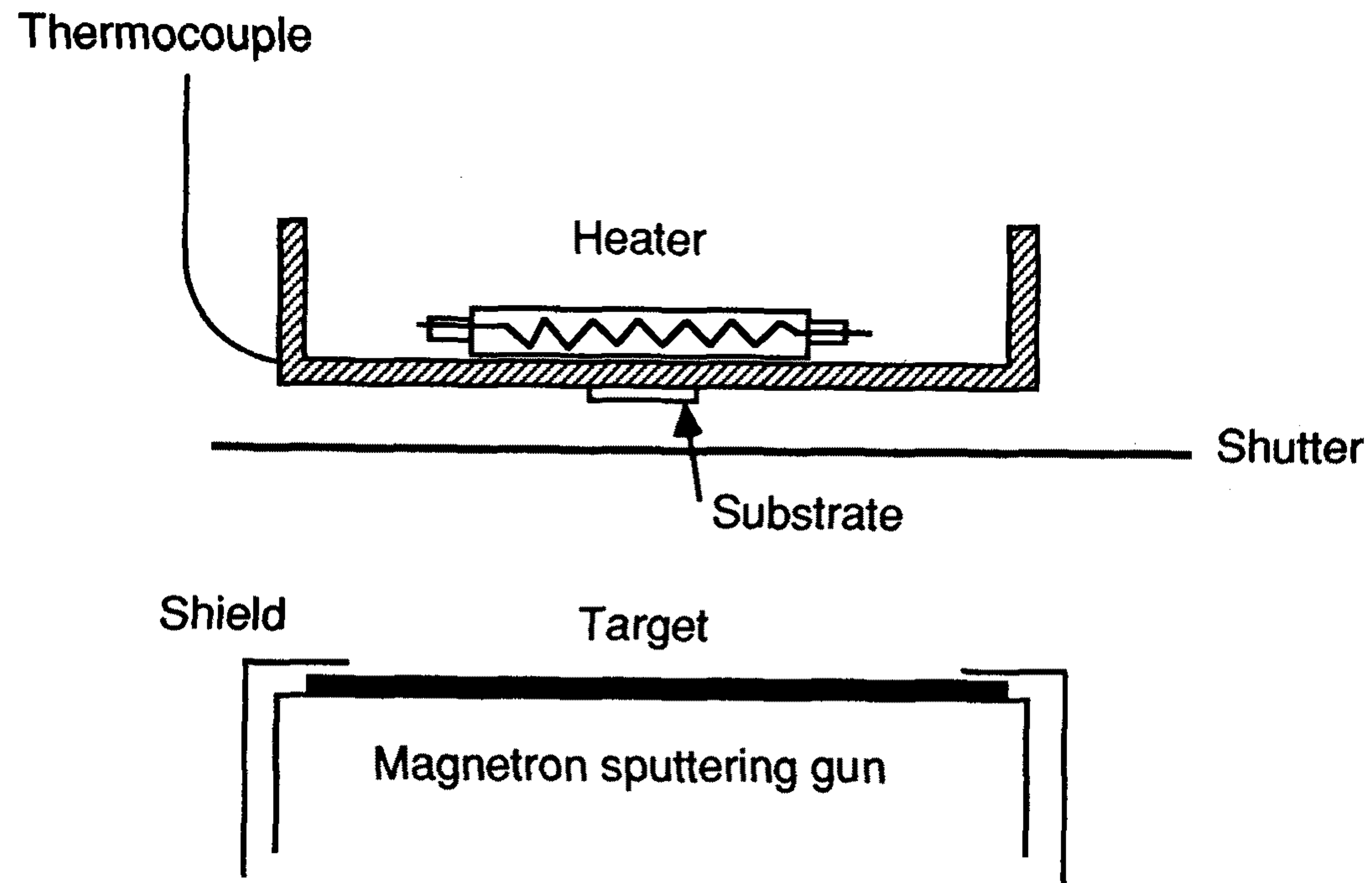


Fig. 2-2-1. Schematic of rf sputtering system showing anode, shutter and target

Sputter하기 전 base vacuum은 5×10^{-6} Torr였으며 sputter할 때 Ar 과 O₂를 혼합한 gas를 넣어 전체 압력이 10~80 mTorr에서 자동으로 조절되게 하였다. RF power는 100~150W, substrate 온도 600~800°C에서 1~7시간 sputter 한 뒤, 500°C에서 O₂ gas를 약 0.5기압 채워 1~2시간 annealing하였다. Chamber에서 꺼낸 각각의 박막은 x-ray data로부터 YBCO 결정 형성 정도를 확인하였으며 저항곡선으로부터 Tc를 측정하고 EDX로부터 조성비를 계산하였다.

Table 2-2-1은 여러가지 실험조건들과 결과들을 정리한 것이다. Gap은 sputter할때 target과 substrate사이의 간격을 말하며 O₂ percent는 전체 압력에서 O₂ gas가 차지하는 압력비의 백분율이다. 여기서 substrate는 MgO만을 사용하였으며 약 7시간 sputter하여 박막의 두께가 약 1 μ m정도로 비교적 두꺼운 편이다. #3에서 #9까지 7가지 실험조건에 대해 정리하였는데 각각 substrate를 붙이는 anode center로부터 거리에 따라 3가지의 박막이 제작되었다. Table 2-2-1에서 composition은 이러한 위치에 따른 조성비의 차이가 가장 작은 경우와 가장 큰 경우를 타나낸 것이다.

Sample #3~#5를 비교해 보면 O₂가 차지하는 partial pressure가 작을 수록 박막의 조성비는 target에 가까와지지만 (Fig.2-2-2 (a) and (b)) x-ray data를 통한 결정구조 형성이나 Tc는 오히려 나빠지고 있다. 또한 Sample #5와 #9를 비교하면 substrate와 target사이의 간격이 멀어짐에 따라 Ba와 Cu가 Y에 비해 상대적으로 resputter되는 양이 많다는 것을 알 수 있다. Sample #9의 경우 x-ray data상에 c축으로 배열된 결정구조가 아주 조금 나타났으며 저항 곡선은 semiconductor

Table. 2-2-1. Sputtering conditions and results of in-situ YBCO films prepared by rf sputtering system. (Target: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 4 inch, substrate: MgO (100) single crystal 750°C , rf power: 100–150W, cooling condition: annealing at 500°C about 0.5 atm. of O_2 for 2 hours.)

Sample		# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9
Gap (inch)		0.75	0.75	0.75	1.0	0.75	1.1	1.6
Total pressure (mtorr)		20	20	20	80	60	10	20
O_2 percent (%)		0	7.3	50	50	30	50	50
Tc		—	40 K	66 K	—	52 K	48 K	—
Orientation		c axis (small)	c axis (small)	c axis	—	c axis	c axis	c axis (small)
Composition	Ba/Y	1.17–1.83	1.58–1.77	1.42–1.77	1.01–1.13	1.22–1.61	0.97–1.51	0.93–
	Cu/Y	1.54–3.15	1.99–2.63	1.41–1.87	0.44–0.84	1.42–2.17	0.17–1.43	0.87–

양상을 보였다. Sample #5, #6, #9를 동시에 비교할 때 total gas 압력이 높으면 Ba과 Cu가 많이 resputter된다는 것을 알 수 있다.

Sample #8의 경우 #9에 비해 박막의 조성은 나쁘지만 저항 곡선과 x-ray data가 좋은데 그 이유는 total pressure가 낮고 substrate와 target사이의 간격이 작기 때문이다. 이는 sample #7과 비교함으로써 명백해진다. 즉 #7의 경우 total pressure는 높고 O₂ percent는 낮지만 gap이 작으며 이때 저항곡선과 x-ray data는 #8, #9에 비해 좋은 결과를 보이고 있다.

Sputter할 때 anode center로 부터 떨어진 거리에 따른 Y에 대한 Ba과 Cu의 조성비를 Fig.2-2-2에 나타내었다. (a)와 (b)는 substrate 온도를 750°C로 하고 O₂ percent를 0%, 7.3%, 50%로 한 경우이고, (c)와 (d)는 O₂ percent가 50%이고 substrate 온도를 600°C, 700°C, 750°C로 한 경우이다. (a)~(d) 모두 total pressure는 20 mTorr이며 gap은 19.1mm이다.

Ba이 resputter되는 정도는 O₂ percent에 별로 영향을 받지 않으며 anode center로부터 멀리 떨어진 경우 substrate의 온도가 낮을 때 덜 resputter됨을 알 수 있다. Cu의 경우는 O₂ percent가 클수록 resputter되는 정도가 크며 anode center에 가깝고 O₂ percent가 작을 때 박막의 조성은 target조성에 가까워진다. Anode center에서 substrate온도와 큰 관계없이 Cu의 상당량이 resputter되며 Center로부터 멀어지면 온도가 높을수록 resputter되는 양이 커진다. Substrate의 온도가 높고 (700°C 또는 750°C) O₂ percent가 50%인 경우 anode 위치에 따른 박막의 조성이 비교적 고른 것으로 나타냈다.

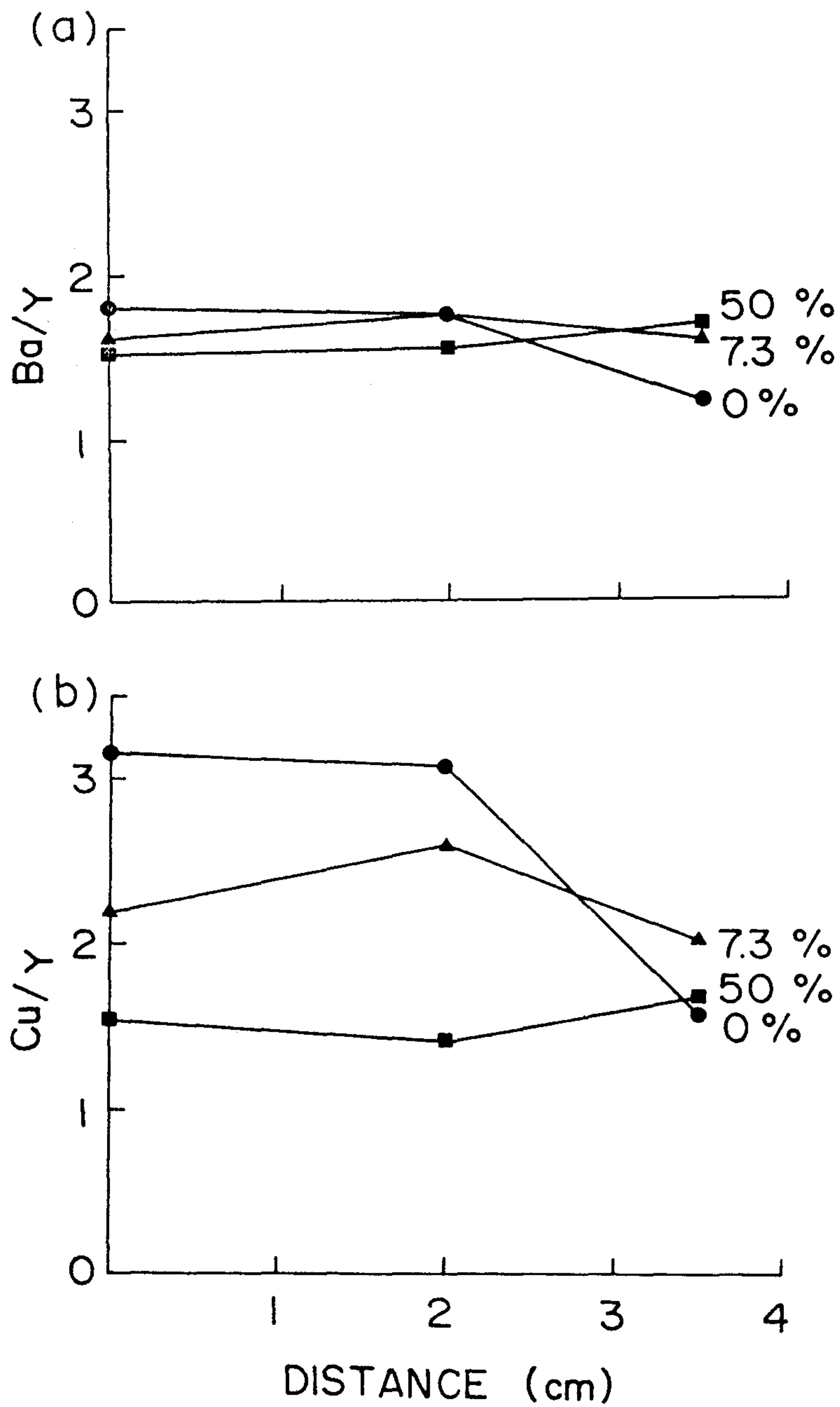


Fig. 2-2-2. (a),(b) Mole composition of Ba and Cu Compared with Y, depending on the distance from the anode center, for as sputtered films at total pressure 20mTorr, gap 19.1mm, substrate temperature 750°C, and each O₂ percent 0, 7.3 and 50%.

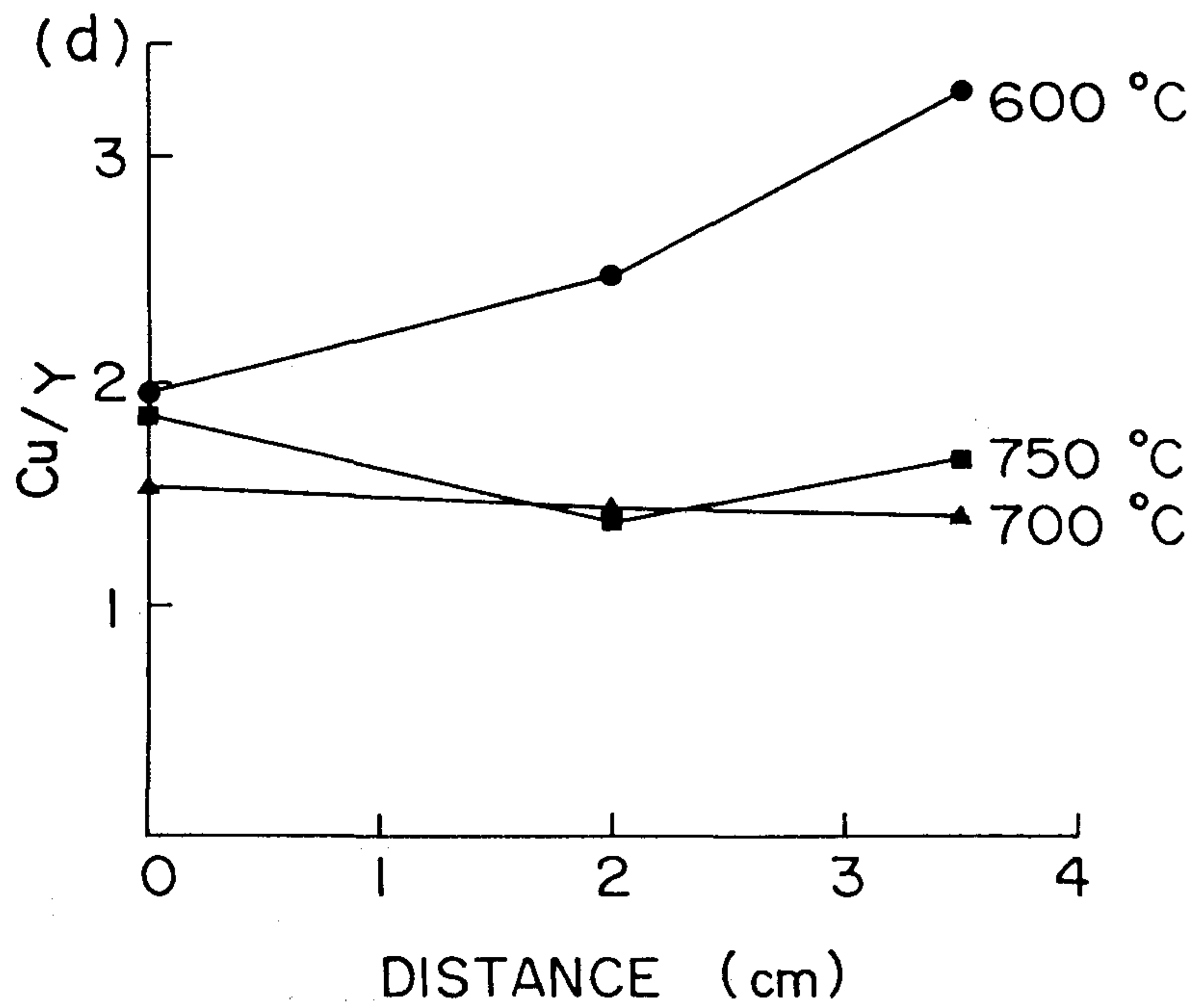
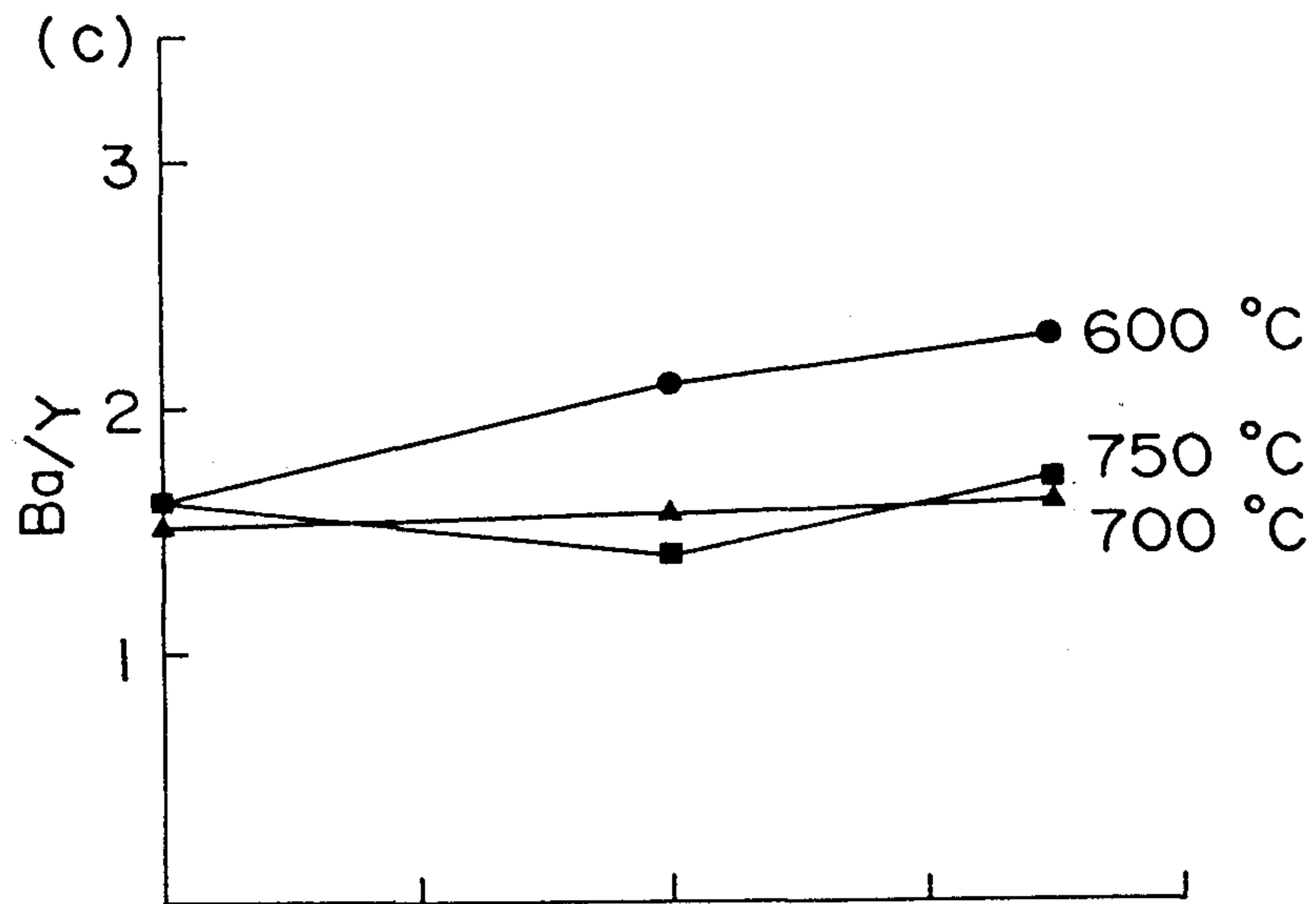


Fig. 2-2-2. (c),(d) Mole composition of Ba and Cu Compared with Y, depending on the distance from the anode center, for as sputtered films at total pressure 20mTorr, gap 19.1mm, O₂ percent 50% and each substrate temperature 600, 700 and 750°C

Fig. 2-2-3과 Fig. 2-2-4는 in-situ로 제작된 YBCO 박막의 대표적인 x-ray pattern과 저항곡선을 나타낸다.

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 즉 양질의 박막을 얻기 위해서는 O_2 percent를 크게하고 total pressure를 가능한 낮게하며 substrate와 target 사이의 간격을 좁게 해 주어야 한다. 그런데 total pressure를 작게하면 darkspace의 존재 때문에 substrate와 target사이의 간격을 좁히는데 한계가 있다.

Substrate와 target사이의 간격이 좁거나 total pressure가 낮을수록 박막의 조성은 target조성에 가까워지며 O_2 percent가 크면 Cu가 resputter되는 정도가 Y에 비해 커진다. 초전도 결정을 형성시키기 위해서 substrate온도를 $750^{\circ}C$ 이상 유지시켜야 하는데 온도가 높을수록 Ba과 Cu가 resputter되는 정도는 커지지만 비교적 넓은 영역에서 박막이 고른 조성을 갖게 된다.

여기까지의 결과로부터 더 높고 안정적인 T_c 를 갖는 박막을 얻기 위해 해결해야 할 문제점들을 다음과 같이 정리할 수 있다. 즉.

1. Thin film composition
2. Oxygen content
3. Lattice matching

123 target을 sputter하여 기관위에 입혀진 박막은 대략 $Y_1Ba_1Cu_1O_x$ 로 Ba과 Cu가 현저하게 부족한데 박막의 조성비를 123로 하기 위해서 $YBa_2Cu_3O_x$ target위에 직경 약 10 mm의 CuO와 $BaCuO_2$ pellet을 몇 개 놓고 sputter를 하였다. 그러나 제작된 박막의 표면상태가 매우 거칠어지면서 T_c 도 더 낮아지는 경향을 보여주었다.

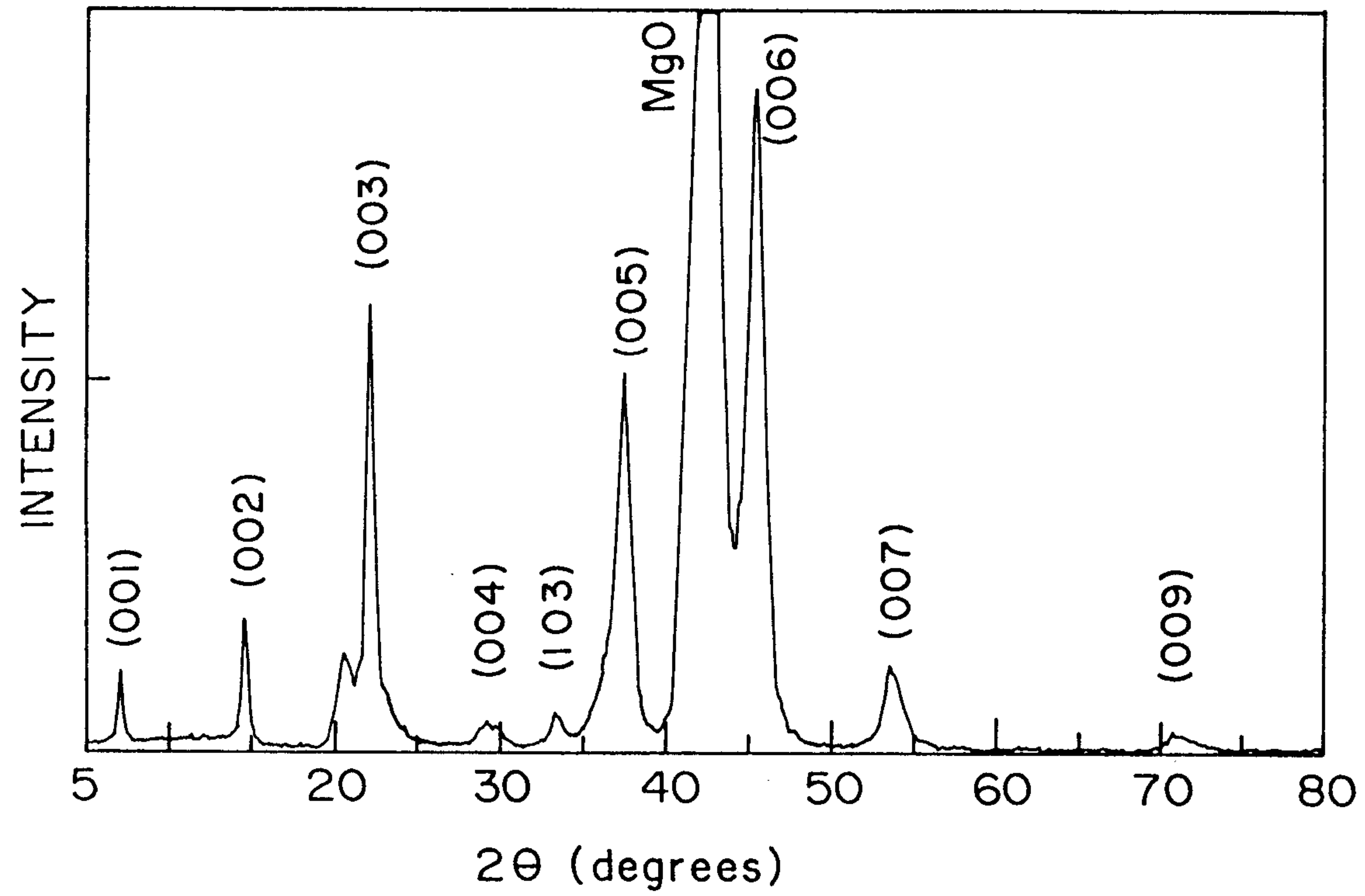


Fig. 2-2-3. X-ray patten for sample #8 in Table 2-2-1.

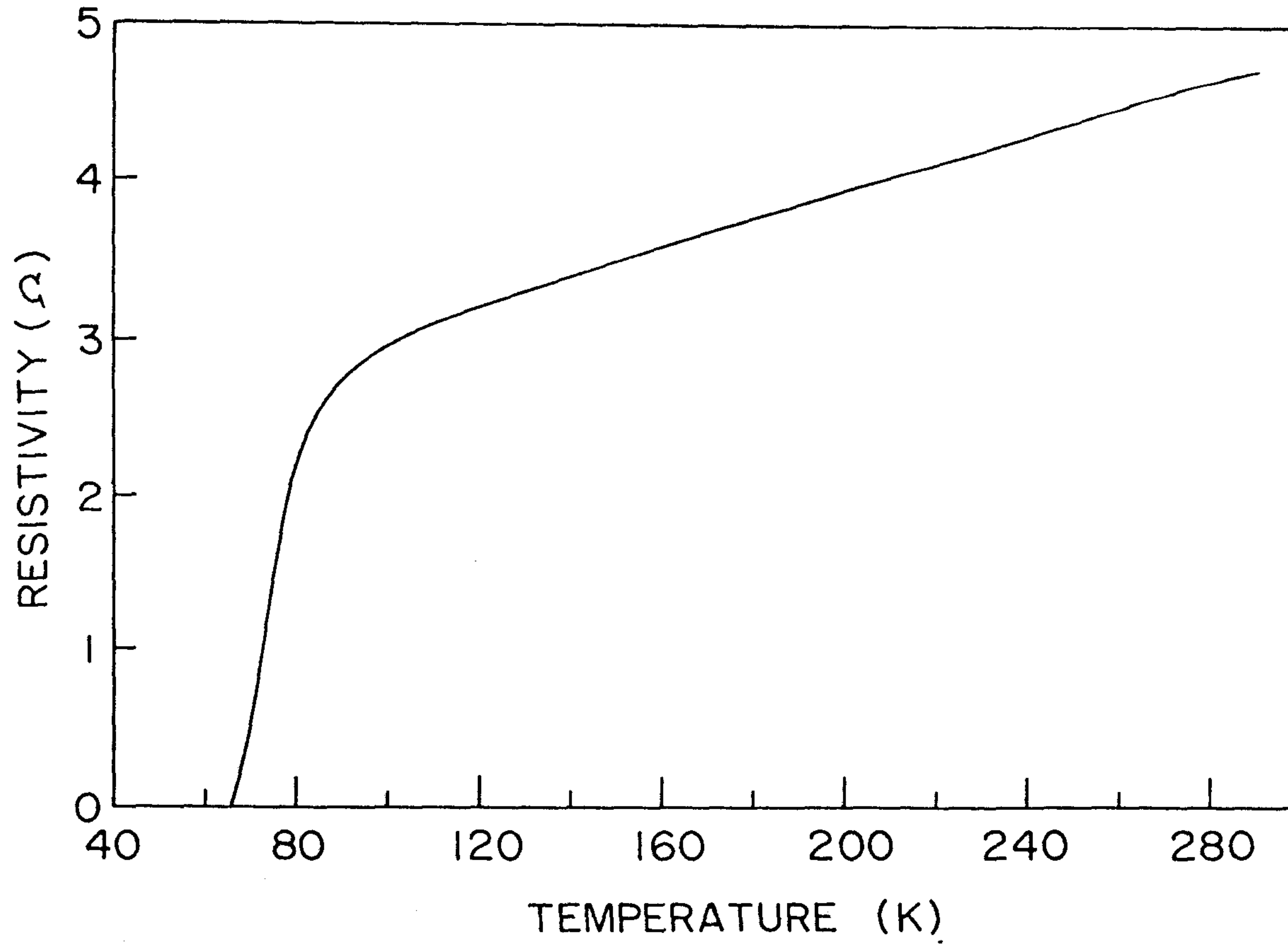


Fig. 2-2-4. Resistivity curve for sample #5 in Table 2-2-1.

또 다른 방법으로 처음부터 Ba과 Cu가 충분히 많은 target을 sputter하였다. 사용된 target은 $YBa_{2.6}Cu_{5.0}O_x$ 로 앞의 결과에서 in-situ YBCO 박막제작이 최적이라고 생각되는 조건 즉 O_2 50%인 Ar gas 압력 20 mTorr, rf power 100W, substrate 온도 $750^\circ C$ 에서 얻어진 박막으로부터 유추하여 제작된 target이다.

같은조건에서 새로운 target으로 sputter된 박막의 조성은 Ba의 경우 Y에 대한 상대적인 양이 1.05~1.68이며 Cu의 경우는 1.06~1.18로 123 target으로 부터 얻어진 박막의 조성과 크게 다르지 않은 결과가 나왔다. 이러한 결과가 나온 원인을 정확히 확인할 수는 없지만 박막이 형성될 때 Ba과 Cu가 123 structure속에서 제자리를 찾아가는 수효가 어떠한 임계점을 갖는 것으로 추정할 수 있다. 즉 O_2 의 negative ion 효과에 의한 resputtering energy는 일정하며 Y에 대한 일정비율의 Ba과 Cu는 Y과 반응하여 123 structure를 형성하지만 그 이상은 resputtering energy 보다 박막에 남아 있을 energy가 작아서 모두 resputter된다고 볼 수 있다.

O_2 percent를 10%로 낮추고 $YBa_{2.6}Cu_{5.0}O_x$ target을 sputter 할 경우 박막의 조성은 Ba의 경우 Y에 대한 상대적인 양이 target 중심선상에서 1.63, Cu의 경우 2.25로 123조성에 비교적 접근해 가고 있다. 그러나 x-ray data나 저항곡선은 좋지않은 결과를 보여주어 $YBa_2Cu_3O_x$ structure가 잘 형성되지 않음을 알 수 있었다. 이는 O_2 percent가 너무 적어 나타난 현상으로 앞의 결과와 일치한다.

산소 함량을 충분하게 하기 위해 O_2 percent를 높은 상태에서 sputtering을 하면 123 structure는 잘 형성되는 반면 Cu의 resputtering 문

제가 심각해진다. 또한 cooling 조건을 여러가지로 조절하여 산소함량을 늘려 줄수 있으나 123 structure가 잘 형성되지 않는 상태에서는 큰 의미를 주지 못하고 있다.

또한 더 이상 높은 T_c 의 박막이 나오지 않은 원인으로 lattice mismatching을 생각할 수 있는데 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도체의 lattice constant가 a축과 b축의 경우 3.8~3.9Å인데 반해 MgO는 4.2Å, $LaAlO_3$ 는 3.8Å인 것으로 알려져 있다.

Fig. 2-2-5와 Fig. 2-2-6은 $SrTiO_3(100)$ single crystal을 substrate로 하여 제작된 YBCO 초전도 박막의 x-ray pattern과 저항곡선을 나타낸다. Substrate 온도—물론 실제온도는 이보다 훨씬 낮을 것으로 예상되지만—가 750°C일때 x-ray data에 의하면 substrate에 수직하게 c축이 성장하였으나 아직은 각 peak의 선폭이 넓어 structure가 완전하지 못한 것으로 나타났다.

저항곡선상으로는 200K이하에서 semiconductor 양상을 조금 보이고 있으며 90K이하에서 저항이 급격히 감소하고 있지만 완전히 zero가 되지는 못하였다. Substrate 온도가 760°C일때 x-ray peak이 750°C일때 보다 날카로워지고 c축 배열외에 a축으로 성장된 (103) peak이 보여지고 있다. 또한 저항 곡선에서 T_c 는 대략 70 K로 나타났다. Substrate온도가 770°C일때 80 K에서 저항이 완전히 zero가 되었으며 x-ray data는 substrate온도가 760°C일때 data인 Fig. 2-2-5(b)와 유사한 모양을 보여주고 있다.

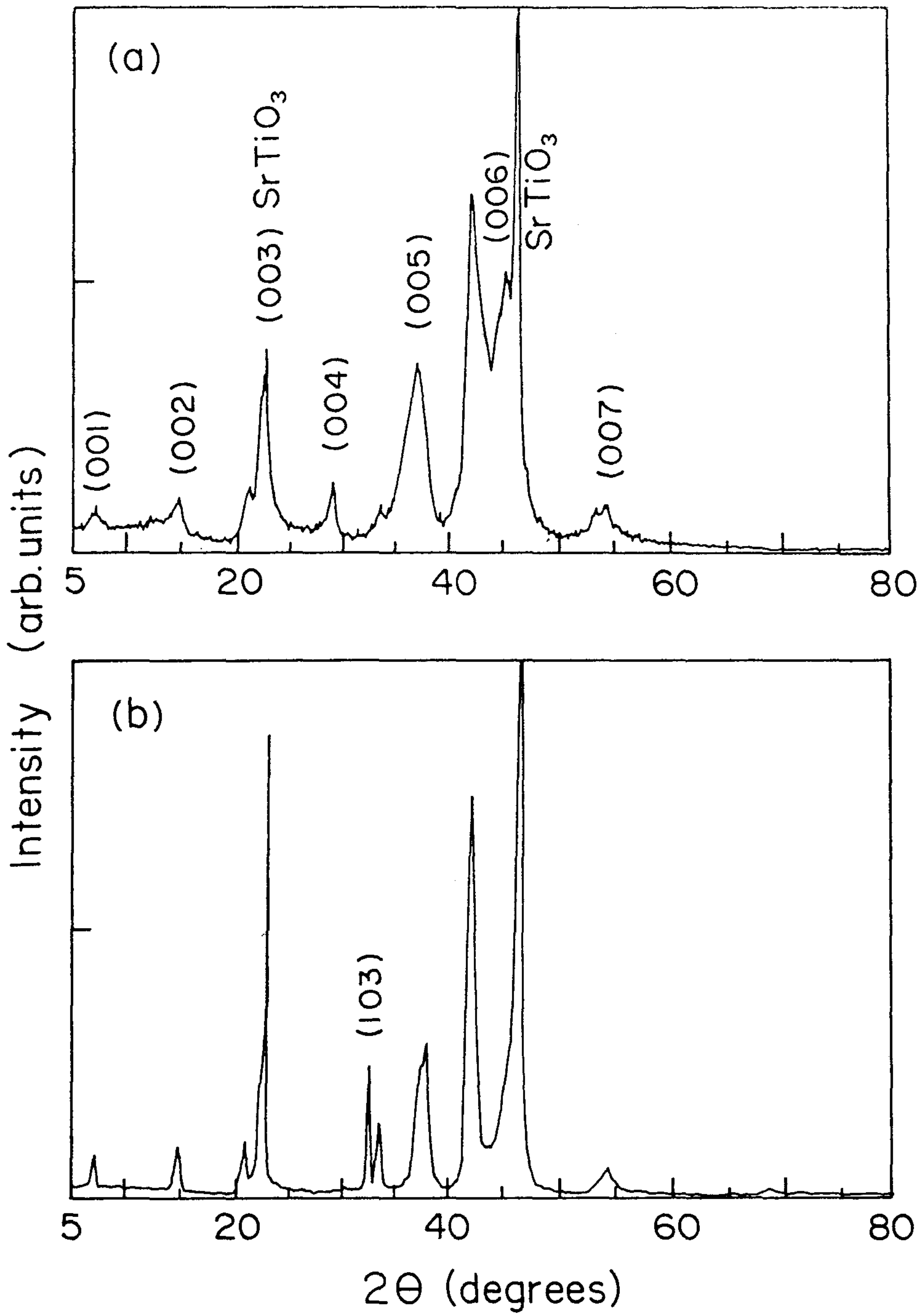


Fig. 2-2-5. X-ray pattern of YBCO for as sputtered films on SrTiO₃(100) single crystal at substrate temperature (a) 750°C, and (b) 760°C

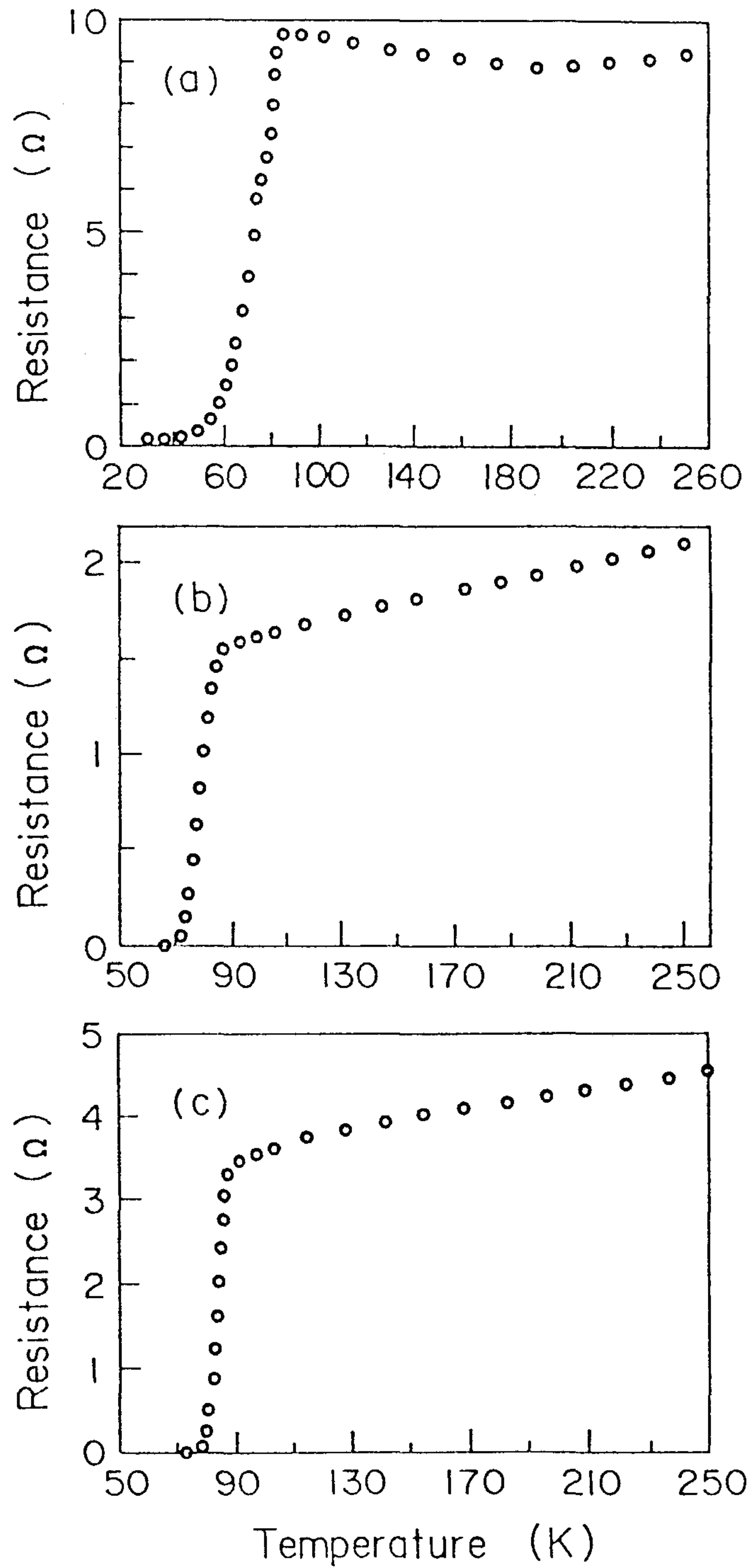


Fig. 2-2-6. Resistance of YBCO. depending on the temperature for as sputtered films on $\text{SrTiO}_3(100)$ single crystal at substrate temperature (a) 750°C, (b) 760°C and (c) 770°C.

2. Off-axis RF Sputtering에 의한 박막 제작

기존의 on-axis rf sputtering으로 고온초전도 박막을 제작하는데 있어서 큰 문제는 산소 이온의 resputtering으로 인한 target조성과 결과 조성의 커다란 차이에 있다. 이 문제로 인하여 정확한 stoichiometry를 맞추기 힘들고 그만큼 양질의 박막을 얻기가 힘들어 지게된다. 이 resputtering 문제는 sputter configuration의 변화, 산소 분압을 감소, 전체 압력을 증가, discharge voltage의 감소등으로 해결하려 하고 있다.

특히 sputter configuration을 변화하는 방법을 많이 쓰는데, 그 중에 대표적인 것이 바로 off-axis rf sputtering이다. 이 방법은 기판을, 산소 이온에 맞게 되는 영역을 벗어난 곳에 위치하는 방법으로 주로 anode와 target을 잇는 축에 일정 각도를 갖는 구조를 갖는다. (Fig. 2-2-7).

본 연구를 위해 제작한 chamber는 stainless steel을 이용하여 제작하였다(Fig. 2-2-8). 보다 효과적인 조건을 찾기위해 target과 anode를 연결하는 축과 기판과의 거리를 조절할 수 있도록 하였으며, 기판의 각도도 연동적으로 조절할 수 있도록 하였다 (Fig. 2-2-9).

기판 홀더 역시 stainless steel로 만들었으며 가열은 할로겐 램프를 이용하였다. 원래는 니크롬선을 이용한 heater cartridge (WATLOW사 제품)을 사용하였으나 진공중에서 매우 불안하고 750℃이상의 온도에서 신뢰성이 급격히 떨어졌다. 따라서 800℃ 이상에서 신뢰성이 있으며 가열 속도도 빠른 할로겐 램프를 heater로서 이용하게 되었다(Fig. 2-2-9). 특히 할로겐 램프를 이용하게 되면 복사광이 다량 발생하므로 새어나온 복

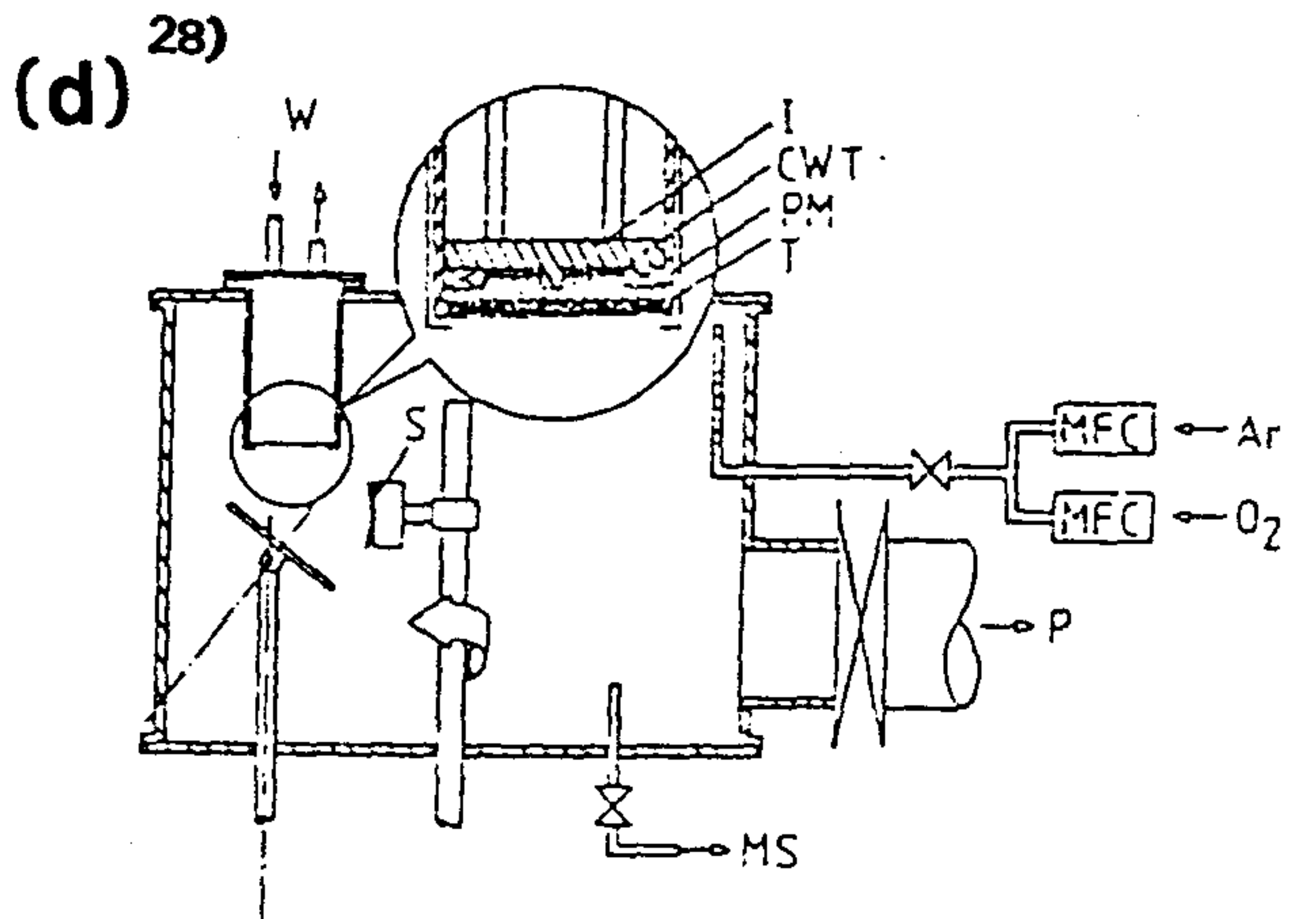
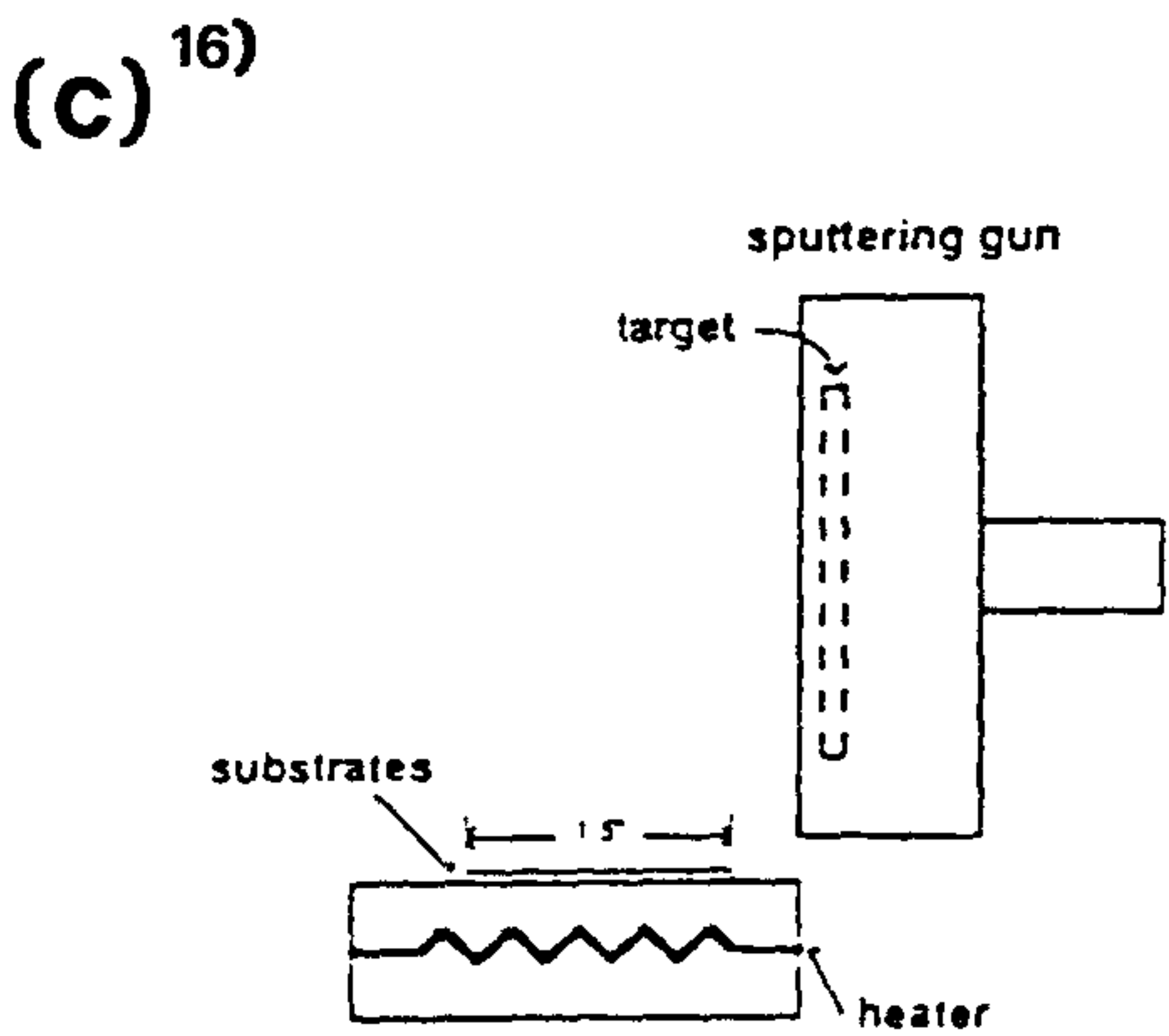
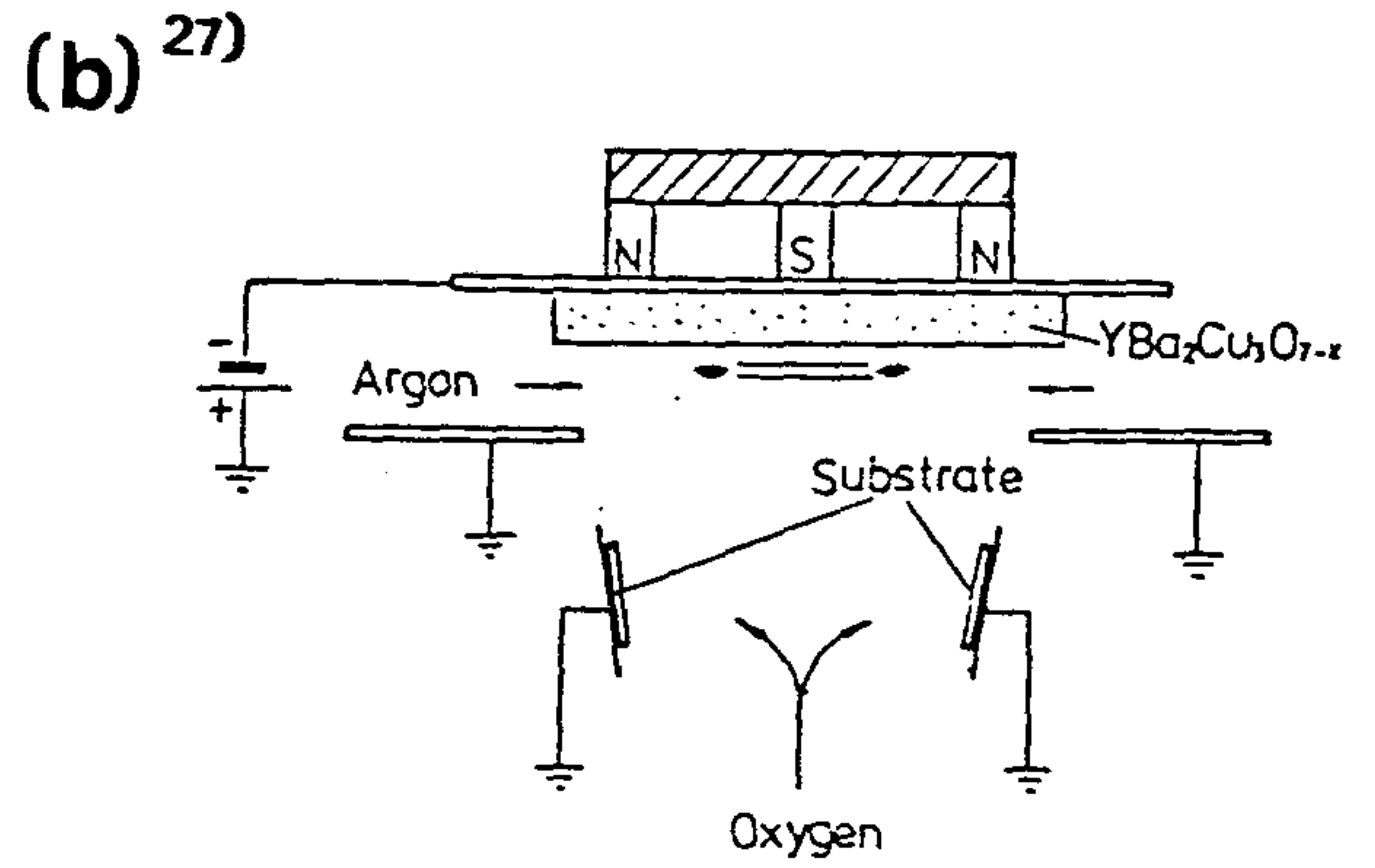
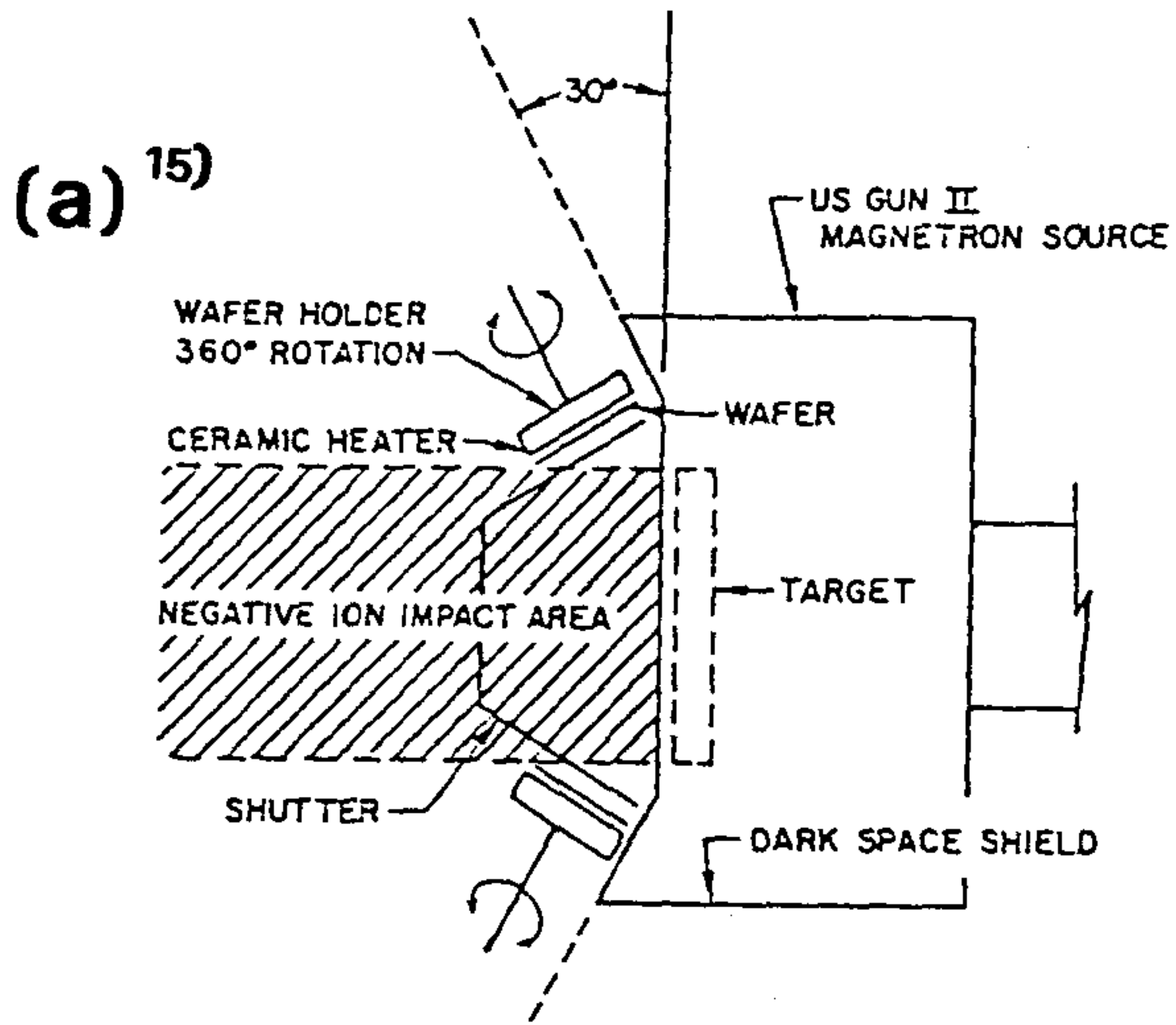


Fig. 2-2-7 The types of off axis sputtering configuration.

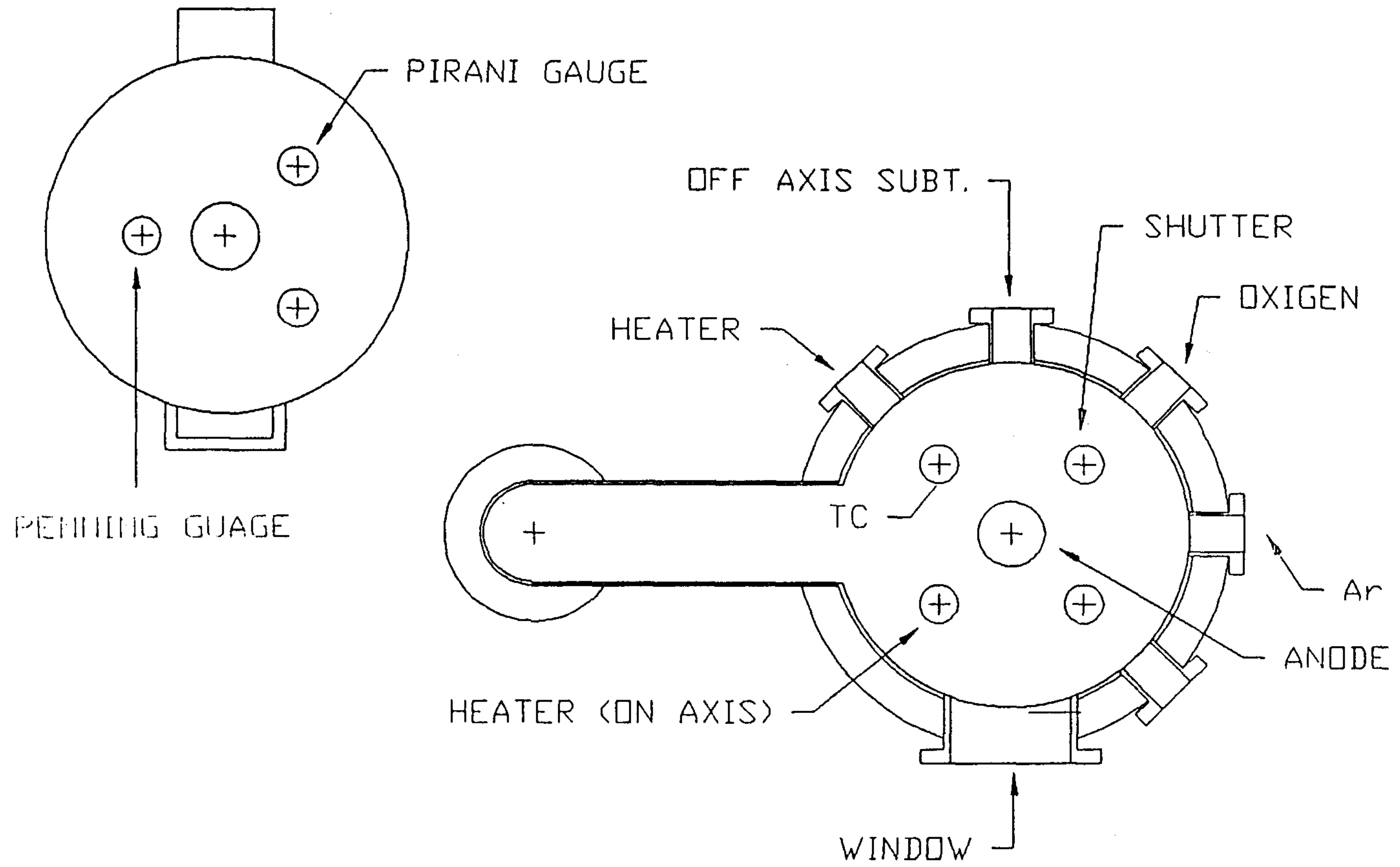


Fig. 2-2-8 Schematic of our off-axis sputtering system.

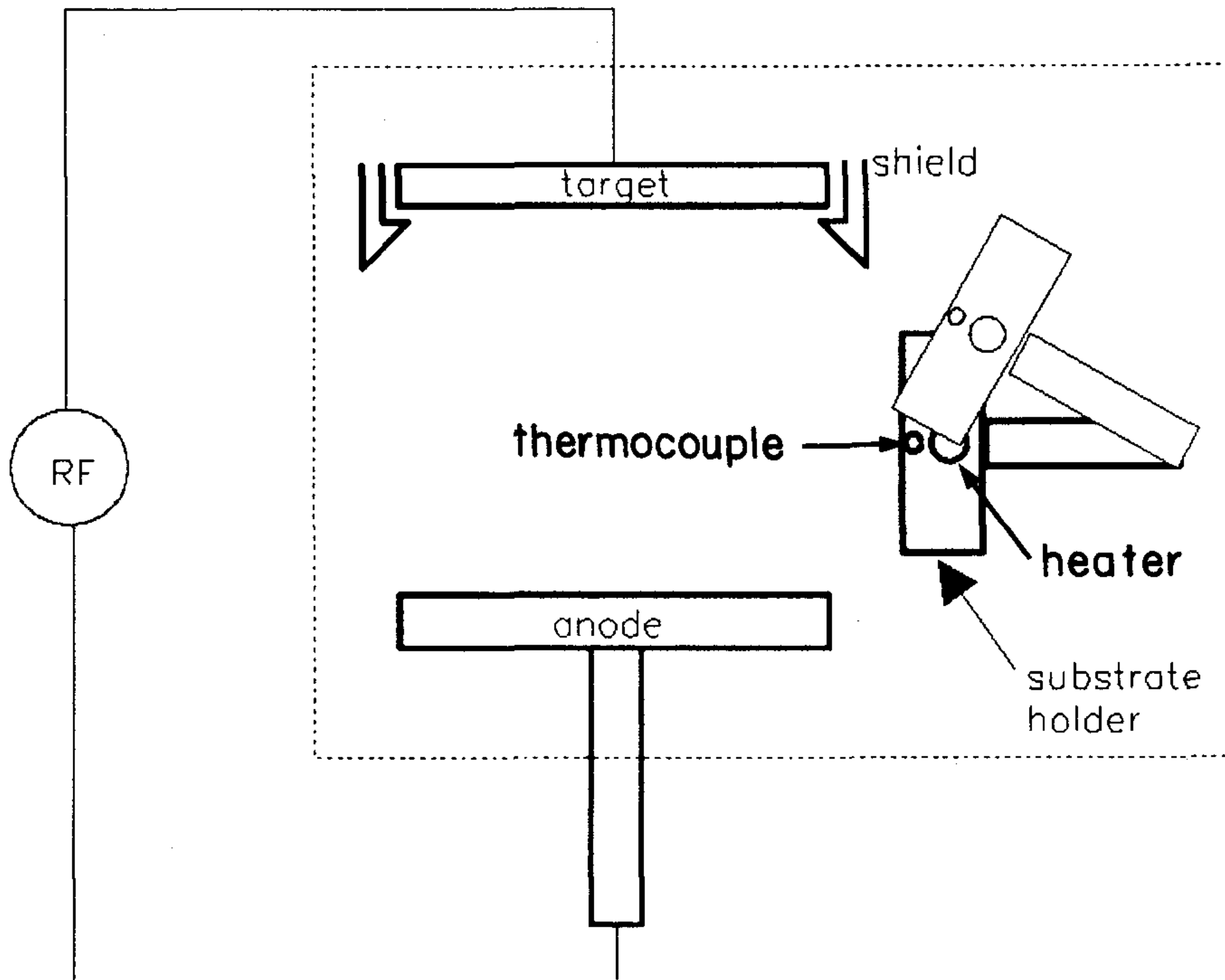


Fig. 2-2-9 Structure of our off-axis rf sputtering system

사광에 의해 chamber가 가열되어 O-ring등이 녹을 수 있기 때문에, 본 장치에서는 할로겐 램프를 기판 홀더가 둘러싸서 복사광의 새나움을 최소화하였다.

Sputter 조건중에서 기판 표면의 온도를 정확히 측정하는 것은 중요하다. 그러나 기판 표면에 측정단자(probe)를 댈 수 없는 시스템에서는 정확히 측정할 수 없는 것이 문제이다. 따라서 대부분의 연구자들은 기판 바로 밑의 온도를 재어 대체적 추이만을 나타낼 수 밖에 없다. 본 연구에서는, 같은 맥락에서, 기판의 온도를 측정하기 위해 기판 홀더표면 바로 밑에 K-type 열전쌍(thermo-couple)을 심었다 (Fig. 2-2-9). 열전쌍의 접합(junction)이 기판의 중앙 바로 밑에 오도록 위치를 잡았다. 이렇게 하므로써 직접 기판 표면의 온도를 재지는 못하더라도 실제값에 보다 근접한 값을 얻을 수 있게 하였다. 보통 실제값은 초전도막의 빠른 열복사로 인해 측정값보다 다소 낮다고 한다.

진공펌프는 2단계로 연결하였다. 확산펌프(EDWARDS사 제품)를 이용하여 1차적으로 가스를 빼낸 후 그 빼낸 가스를 2차적으로 로타리 펌프(EDWARDS사 제품)를 이용하여 빼냄으로써 펌핑 효율을 높였다. 확산펌프에는 다시 액체 질소를 이용하는 cold trap을 부착하여 펌프오일의 역류를 막고 효율 또한 높였다. 이러한 구조로부터 20분이내에 10^{-4} Torr에 이를 수 있었다.

RF generator와 matching box는 ENI사 제품을 썼으며, 150 W까지도 무난하였다. Off-axis configuration 이라 하더라도 target과 기판의 조성 차이는 어쩔 수 없다. 따라서 정확한 결과 조성을 얻기 위해서는 여러

조성의 target을 소성하는 기술이 필수적이다. 본 연구에서는 여러가지 조성을 갖는 target을 소성하는 조건을 찾는 실험도 병행하였다. 이 실험은 주로 공기 분위기에서 box로를 이용하여 하였다. 그 결과는 다음과 같다.

On-axis에 의한 결과로부터 계산된 조성비와 123조성비로된 target을 각각 제작했다. Table 2-2-1로부터 on-axis sputter chamber의 경우는 최적조성이 $Y : Ba : Cu = 1 : 2.5 : 5.6$ 임을 알 수 있다. 분말을 만드는 방법은 다음과 같다.

원료 powder는 99 % $BaCO_3$ (Janssen Chimica), 99.99 % Y_2O_3 (高純度化學研究所), 99.99 % CuO (高純度化學研究所)를 사용하였다. Mole ratio를 맞추어서 100 g batch를 만들고 이를 300 g의 직경 10 mm alumina balls, 약 100 ml의 에탄올과 섞어서 alumina jar에서 120 rpm으로 ball mill하였다. 이 slurry를 80 °C의 oven에 넣어 2시간 이상 건조한 후 alumina argate에서 분쇄하였다.

완벽한 하소를 위해 시험적으로 작은 시편을 만들어서 아르곤 분위기에서 750 °C 부터 850 °C까지 10 °C씩 올라가며 변화를 관찰하였다. 아르곤 분위기를 유지한 것은 이 분위기에서 하소반응속도가 빠르고 낮은 온도에서도 가능하다는 Rah등의 보고에 의했다.

예비실험 결과 850 °C까지는 액상이 형성된 듯한 흔적이 나타나지 않았다. 이를 토대로 850 °C에서 약 7 g을 17시간동안 하소하였다. 결과 powder는 매우 불균일한 것이 눈으로 관찰되었으며 밑부분에 green phase (211 phase)가 관찰되었고 매우 딱딱하게 붙어 있었다.

이렇게 예비실험과 결과가 틀린것은 시편의 크기가 작은 경우는 승온

과정에서 거의 equilibrium을 이루었기 때문에 쉽게 하소 될 수 있었지만 본 실험에서는 시편의 양이 많았기 때문에 equilibrium을 이루기 힘들어졌고, 결국 하소분말이 갑자기 표면에서만 850 °C에 직접 도달하여 표면에 transient liquid phase가 생성되어 하층부의 gas flow를 저지하는 벽을 형성한 것으로 생각된다. 그래서 탄산가스가 밑부분에 많이 남아있고 이 탄산가스가 하소반응의 속도를 저하시킨 것으로 본다. 특히 Ar 분위기에 의한 melting temperature의 하강에 의하여 쉽게 액상이 형성되었을 것이다.

현재까지 실험한 결과 액상 형성을 피하기 위해 5 g을 Ar 분위기 하에서 810 °C로 8시간(2시간 하소후 분쇄를 4번) 하소 하는것이 균일한 target 조성 분말을 얻는데 좋은 하소 공정으로 나타났다. Target 조성 분말의 하소는 소량으로 나누어서 여러번 열처리하는 것이 훨씬 효과적이었다. 다량을 한꺼번에 했을때 부분적으로만 반응이 진행되어 결국 상당히 긴 시간을 필요로하였다. 열처리, 분쇄, 열처리, 분쇄를 반복하였다.

공기 분위기에서는 액상형성을 방지하기 위해 대부분 880 °C 미만에서 하소를 했다. 그러나 890 °C정도의 온도에서도 별다른 액상형성의 증거가 관찰되지 않은 것으로 보아 box로 내부의 불균일에 의해 880 °C이상에서도 실제적으로는 880 °C이하의 온도인 것으로 생각된다.

하소를 끝낸 분말을 가지고 성형체를 만들었다. 이 성형체는 특히 CuO가 많은 경우에는 매우 성형이 힘들었다. 몰드에 분말을 넣고 packing을 하여도 꺼내는 과정에서 거의 깨지며 CuO가 많을수록 더욱 심해졌다. 따라서 본 연구에서는 CuO가 많은 분말을 성형할 때는 다음의 방법을 썼다.

먼저 하소가 끝난 분말을 에틸 알콜에 적시고 적당히 말려서 어느 정도의 끈기를 가졌을때 그 slurry를 몰드에 부어넣고, 이를 packing하였다. Packing 압력은 400 kg중/cm^2 로 가하였으나 너무 높은 압력인것 같았다. 성형체가 중간쯤에서 금이간 것이다. 200 kg중/cm^2 으로도 충분할 것 같다. 이렇게 하여서 2" target의 성형을 쉽게 할 수 있었다. 참고로 소결 후 소결체의 직경은 성형체보다 5 mm정도 줄었다.

소결과정은 원래 분위기 조절이 가능하다면 소결초기에, 생성되는 기공에 산소 가스로 채우기 위해 산소 분위기를 쓰고, 기공이 고립된 이후에는 아르곤 분위기를 조성한다. 아르곤 분위기를 만듦으로써 산소이온의 확산을 활성화하고, 기공과 외부의 산소분압차를 증대하여 기공소멸의 구동력을 증가시키는 방법을 생각했다.

그러나 2" 직경의 target을 넣어서 소결할, 분위기를 조절할 수 있는 노가 주위에 없었다. 따라서 이 소결 실험은 다음으로 미루고, 공기 분위기에서 box로 내에서 소결하였다.

소성은 하소에 비해 간단하였다. 즉 Cu, Ba가 많은 조성일수록 액상형성이 잘되어 약 920°C 에서도 충분히 소성되었다. 그러나 123 조성에 가까운 조성일수록 액상형성이 되지 않아서 920°C 에서는 제대로 소성이되지 않았고, 930°C 이상에서 열처리하여야 소성이 될 것으로 보인다.

지금까지 기술된 방법으로 제작된 소결체는 높은 밀도를 가지고 강도 또한 높았으며 초전도성을 가지고 있었다.

실제적으로 박막을 증착하는 실험에 들어가기에 앞서 기판의 선택과 그 처리를 하는 것이 중요하다. 좋은 박막을 얻으려면 좋은 기판을 써야만 한다. 박막상과 작은 lattice mismatch를 갖고, 기판과 박막의 조성

간에 반응이 일어나지 않으며, 기판이나 박막의 양이온이 계면을 통해 반대편으로 확산해 들어가 박막의 초전도성을 방해하지 않는 기판이 좋은 기판으로 인식되고 있다. 최근에 사용된 여러기판들의 lattice mismatching과 lattice parameter를 Table 2-1-2와 Fig. 2-1-2에 나타냈다.

현재까지 SrTiO_3 , MgO , LaAlO_3 , LaGaO_3 , Si , GaAs 등등의 많은 기판이 초전도상을 증착하는데 사용되었으나, SrTiO_3 , MgO , LaAlO_3 정도의 기판에서 좋은 결과들이 많이 보고되었다. 따라서 본 실험에서는 MgO 를 주로 실험하여 최고의 박막을 입힐 수 있는 조건을 찾고자 하였으며 그 결과로부터 SrTiO_3 에 양질의 박막을 입힐 수 있도록 하였다.

이러한 기판은 매번 polishing을 하는데 될수록 평활한 면을 만들기 위해 6 마이크로의 다이아몬드로 polishing을 약 30분, 1마이크로로 약 15분, 0.25마이크로로 30분 정도 하여 평활한 면을 얻으려 했으나 그리 만족스럽지는 못했다. 이 기판을 열처리하는 것도 중요할 것 같다.

지금까지 기술된 방법으로, 조성이 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ 가 1:2.6:5.0인 산화물을 소결한 소결체로 된 target을 사용하여 증착을 하였다. 123조성의 target은 기존의 target에 대한 실험이 모두 끝난 후에 하려고 하였다. 증착 온도는 기존의 on axis sputter에서의 결과와 이미 보고된 여러 논문들을 근거로 700 °C에서 800 °C사이를 택하였다. 가스는 아르곤과 산소를 섞은 가스를 사용하였으며, 전체 압력 역시 기존 on axis sputter 결과로 부터 100 mTorr, 50 mTorr, 20 mTorr,의 세가지 압력이 좋을 것으로 생각했다. 산소와 아르곤 분압은 50:50이나 70:30인 혼합가스를 사용하였다. 증착시간은 증착된 박막의 두께에 따라서 대체적으로 박막

두께를 500 nm정도 입힐 시간을 잡았으며 상황에 따라 3시간에서 7시간정도를 하였다. 500 nm정도까지만 성장시키려한 것은 박막이 c축에 normal하게 성장하다가 일정두께가 넘으면 a축 normal한 성장을 하는 현상을 보인다는 최근의 몇가지 보고 때문이다(Sandstrom). RF power는 50 W를 주로 했으며, 박막 성장 속도가 너무 빠를 경우 25 W를 쓰기도 했다.

후열처리는 충분한 산소의 유입을 위해 증착온도에서 급냉하여 500 °C나 400 °C에서 한 시간을 유지하거나 두 시간동안에 700 °C에서 400 °C까지 서냉하는 방법을 각각 사용하였다. 후열처리 분위기는 산소분위기나 50산소 50아르곤, 70산소 30아르곤으로 하였으나 70산소 30아르곤은 충분히 산소가 유입되지 않은 것 같은 결과도 가끔 나왔으며, 심지어 산소분위기에서 500 °C에서 열처리한 결과중에서도 매우 불안정한 양상을 보이는 것도 있었다.

이러한 실험을 통해 많은 결과를 얻을 수 있었다. 그 결과들은 다음과 같다. 우선 박막의 두께는 700 °C에서 5시간 증착한 막이 600 nm정도이었다(Fig. 2-2-10). a축 normal하게 성장하는 것을 피하기 위해 대부분 5시간 이하로 증착하였으며, 개증엔 상태에 따라 7시간까지 한 것도 있다.

조성비는 온도에 따른 변화와, target과 anode를 잇는 축과 기판홀더의 거리에 따른 변화, 그리고 산소비의 변화에 따른 영향을 관찰하였다.

먼저 온도에 따른 변화를 Fig. 2-2-11에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Y : Ba : Cu가 1 : 2 : 3를 이루기 위해서는 760 °C의 기판온도가 가장 이

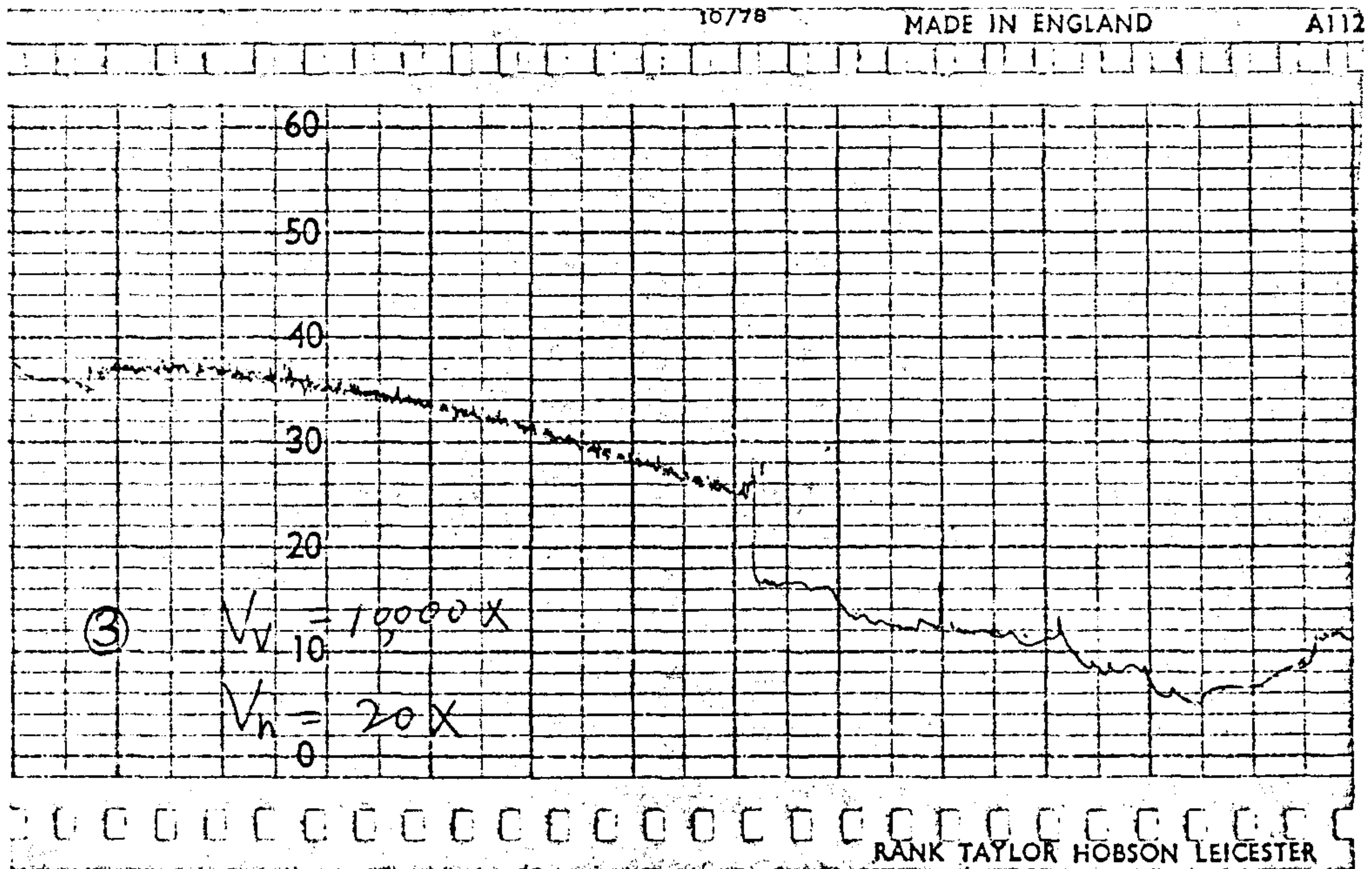


Fig. 2-2-10. Step depth profile of the boundary between thin film and substrate.

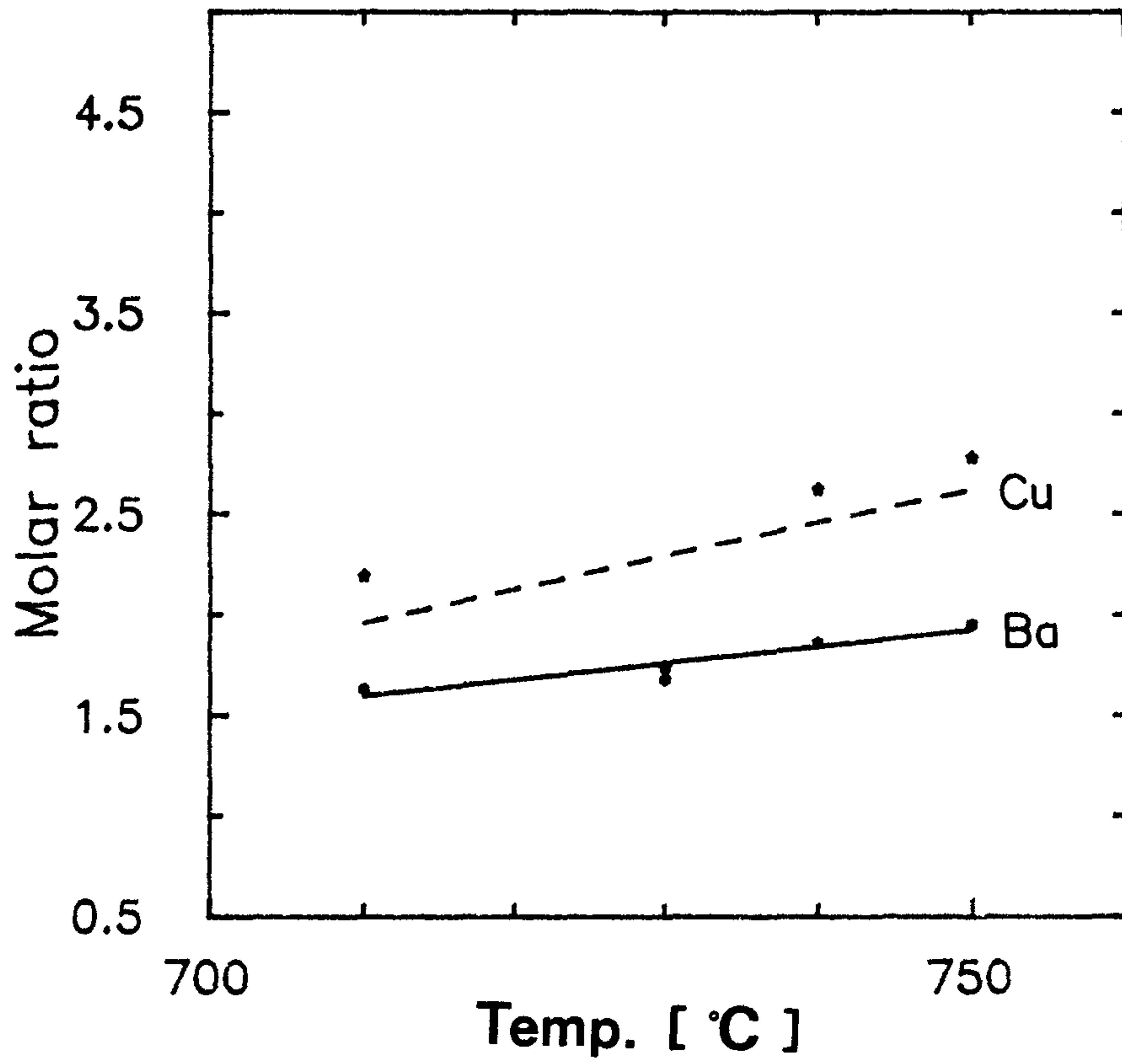


Fig. 2-2-11. Molar ratio vs. substrate temperature.

상적인 것을 알 수 있다. On-axis의 경우는 Ba나 Cu가 온도가 높아질수록 급격히 감소하는데 비해 off-axis이 경우 Ba나 Cu의 양이 감소치 않고 오히려 증가하는 것을 알 수 있다.

증착 분위기에 따른 변화는 Table 2-2-2에서 보였다.

Table 2-2-2. Cation ratios vs. oxygen ratio

atmosphere	50 % O ₂ /50 % Ar	70 % O ₂ /30 % Ar
Ba/Y	1.95	1.20
Cu/Y	2.80	1.55

Table 2-2-2에서 보는 바와 같이 비록 off-axis 구조로 산소 이온의 resputtering을 감소시켰다고는 하나 역시 그 영향이 남아 있는 것을 알 수 있다. 위의 결과로 부터 750 °C에서는 50% 산소 50% 아르곤 분위기가 매우 이상적임을 관찰하고 주로 이 분위기를 써서 증착을 하게 되었다.

Target과 anode를 잇는 축과 기판홀더의 거리에 따른 변화를 Table 2-2-3에 보였다.

Table 2-2-3. Cation ratios vs. position.

position	0	5 mm
Ba/Y	1.68	1.53
Cu/Y	1.74	1.94

Table 2-2-3를 보면 plasma에서 멀리 떨어질수록 Ba은 감소하고 Cu는 증가한다. Cu는 resputtering에 의한 영향을 크게 받기때문에 떨어질수록 증가하지만, Ba은 plasma의 영향을 덜 받고 따라서 떨어질수록 source와 멀어지게 되므로 증착되는 양이 줄어드는 것이다.

증착된 박막은 결정형성을 보기 위하여 X-ray diffraction pattern을 보았다. 70% 산소 30% 아르곤 분위기에서 증착한 박막은 온도가 710 °C에서 750 °C로 증가함에 따라 highly textured된 박막이 되는 경향이 있음이 x-ray peak 결과에서 드러났다. 특히 750 °C에서 증착한 시편은 매우 잘 textured되어 있음이 보이고 있다(Fig. 2-2-12). 이에 반하여 SrTiO₃나 LaAlO₃기판위에 증착된 박막은 highly textured된 경향을 보이고 있지는 않았다.

이 밖에도 임계온도, 임계전류밀도등의 물성을 측정하였다. 기판을 MgO로 쓴 박막은 기판때문에 Tc값이 좋지는 않았다. Fig. 2-2-10의 시편에 대한 Tc값은 72 K정도 이었다. 그러나 기판을 SrTiO₃로 쓴 박막은 Tc값이 거의 88 K로 상대적으로 우수했다(Fig. 2-2-13). LaAlO₃기판위에 증착된 박막은 Tc가 80 K 미만이었다 (Fig. 2-2-14).

박막의 조성을 정확히 제어하지 못했기 때문에 높은 임계전류밀도를 얻지는 못했다. Tc가 72 K인 MgO기판위에 성장한 박막에 대한 M-H 곡선에서도 알 수 있지만 매우 낮은 임계밀도를 갖고 있다. LaAlO₃기판위에 성장한 박막도 Fig. 2-2-11로부터 낮은 임계밀도를 갖고 있음을 알 수 있다.

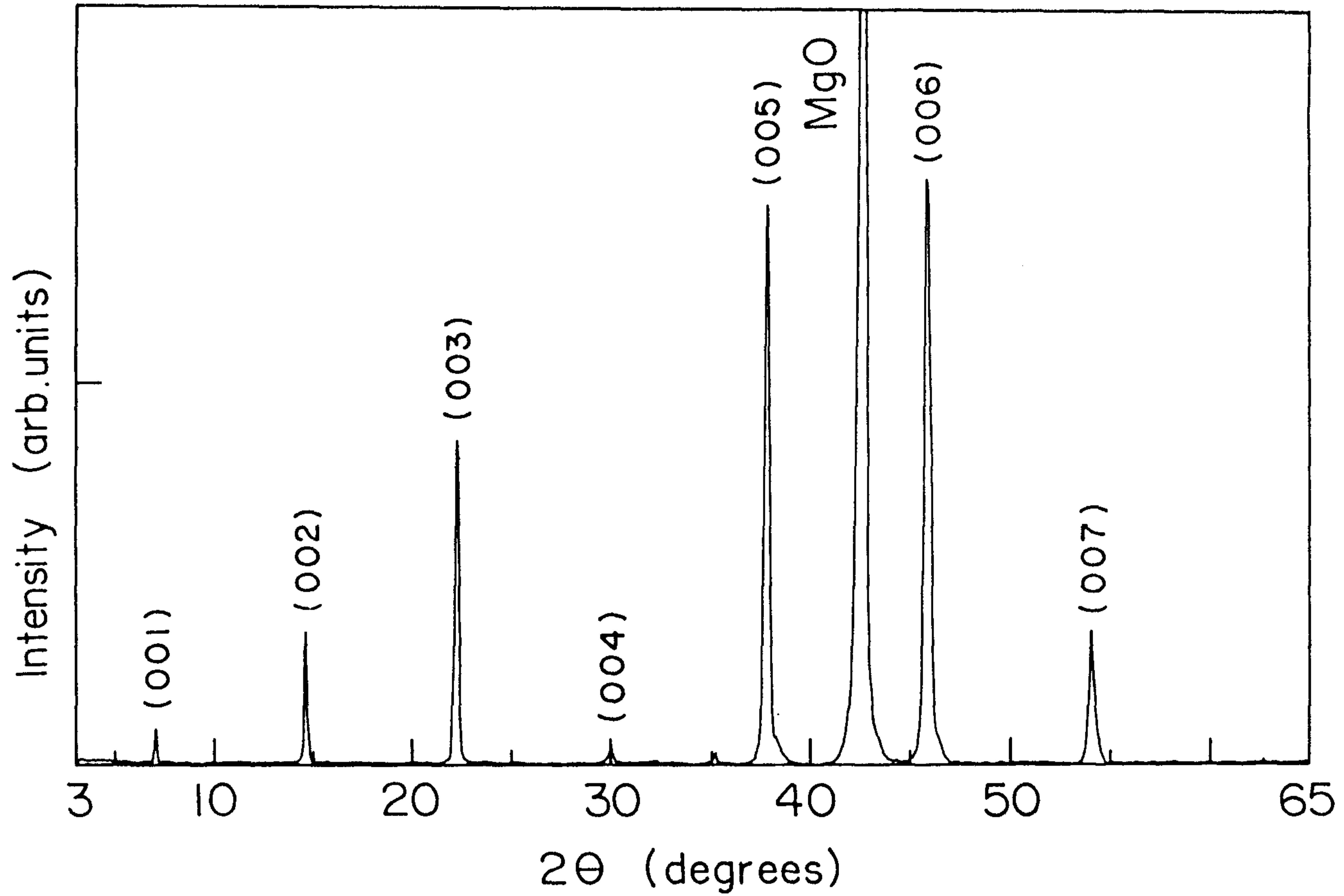


Fig. 2-2-12. XRD pattern of the YBCO thin film fabricated by off-axis in situ rf sputtering. (substrate : MgO / temperature : 730 °C / deposition gas : 100 mTorr (Ar : O₂ = 30 : 70) / rf power : 50 W).

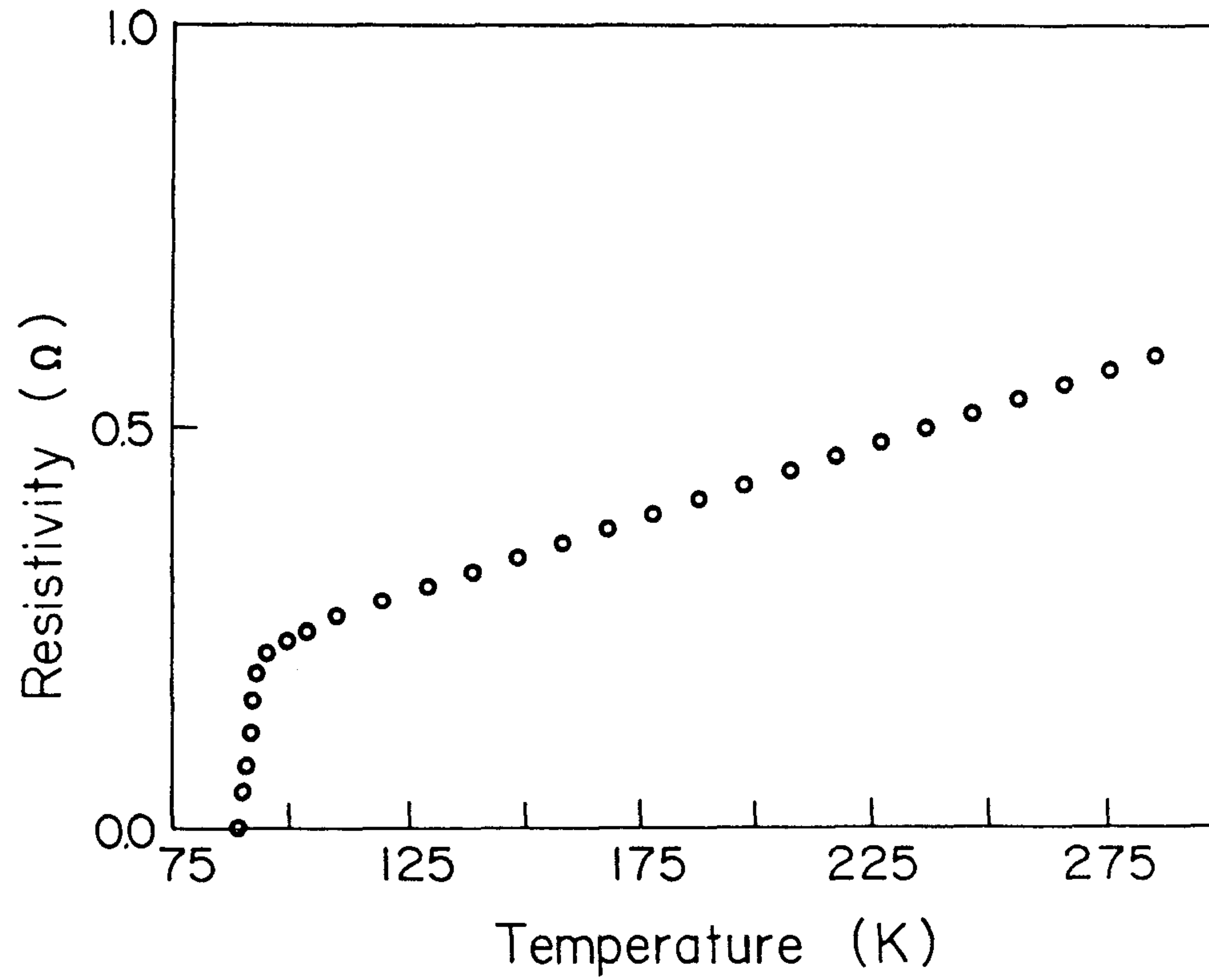


Fig. 2-2-13. Resistivity vs. temperature graph of thin film on MgO.

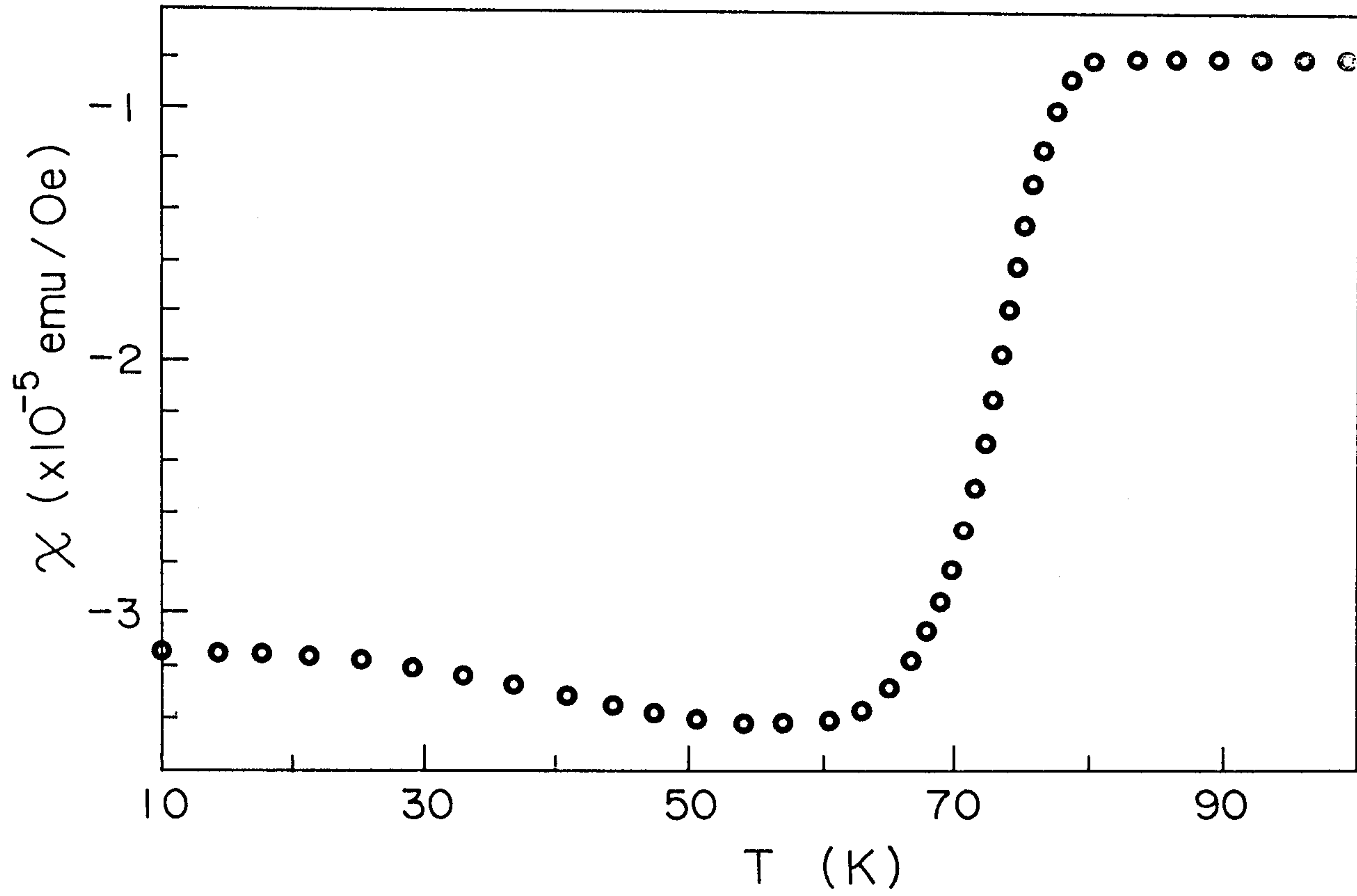


Fig. 2-2-14. χ -H graph of thin film on LaAlO₃.

지금까지 수행한 연구실험을 종합하면 다음의 결론에 도달할 수 있다. 기판이 MgO일 경우는 결정학적으로 매우 우수한 박막을 얻을 수 있으나 물성적 측면, 즉 T_c , J_c 는 상대적으로 열등하며, 반대로 SrTiO₃ 기판 위에 증착한 경우는 결정학적으로는 열등하여도 물성은 MgO에 비해 매우 우수하였다. 따라서 연구 목적에 따른 기판의 선택도 필요함을 보였다.

증착시의 분위기는 산소가 적을수록 조성면에서 유리하지만 너무 적으면 증착되는 막의 결정형성에 불리하므로 아르곤이 다소 많으면서도 산소도 충분히 공급할 수 있는 조성의 가스로 분위기를 쓰는 것이 유리함을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 Ba나 Cu가 모두 증가하고, 거리를 조절함에 따라 Ba나 Cu중 한 원소에 대해서만 증가시킬 수 있으므로 온도와 거리를 적절한 조합으로 맞춘다면 조성비를 원하는 선에서 정확히 제어할 수 있을 것이다.

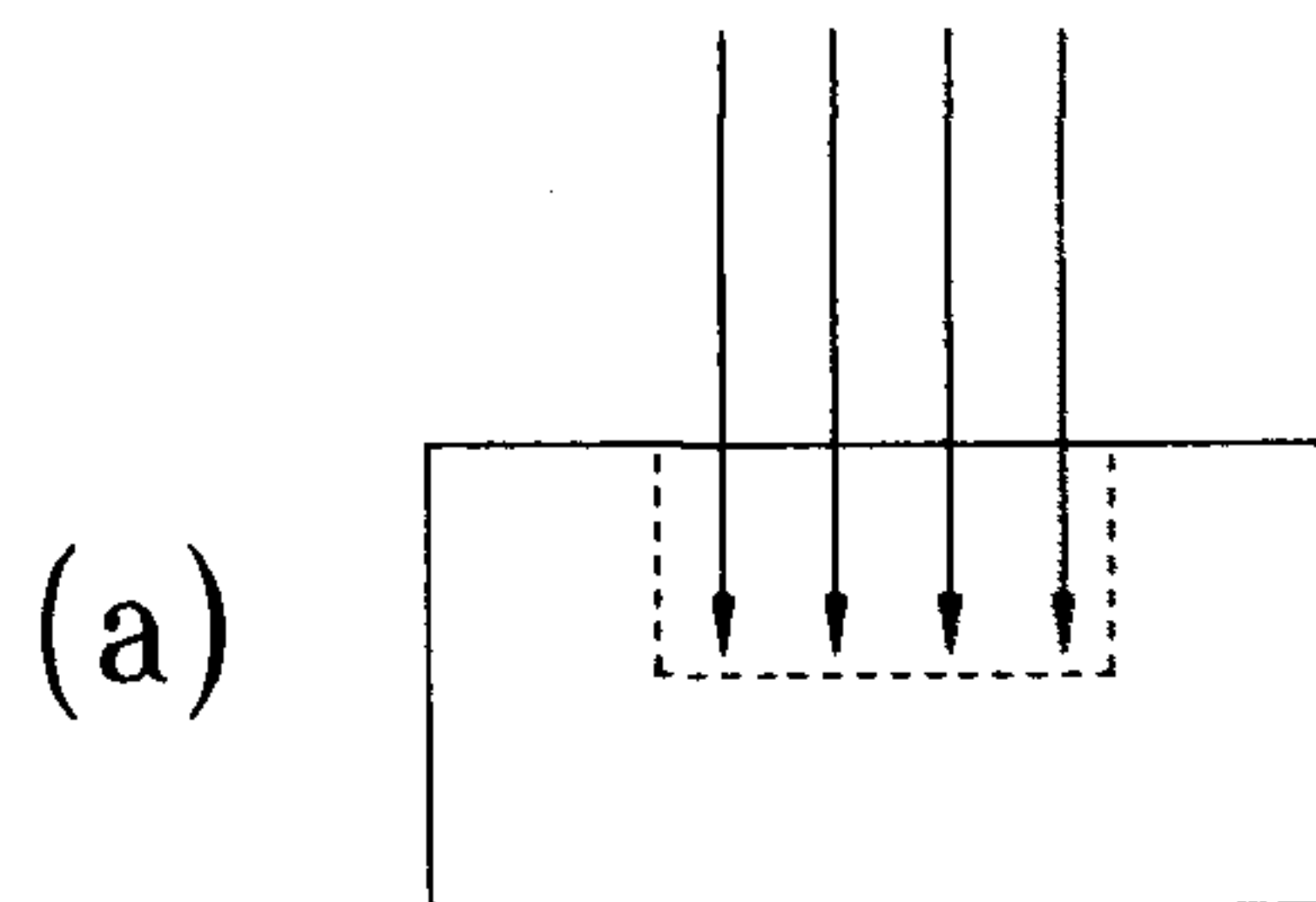
열처리된 MgO기판위에 성장한 박막이 결정학적으로 우수하면서도 물성이 나쁘지만, 그 주요한 이유는 조성이 정확히 제어되지 않았기 때문이다. 따라서 MgO를 기판으로 이용하여 결정학적으로 좋게하고, 조성을 기판온도와, plasma와 기판홀더사이의 거리를 조절하여서 정확히 제어하면 결정학적으로도 우수하고 물성도 우수한- $T_c > 90\text{ K}$, $J_c > 10^6\text{ A/cm}^2$ - 박막을 충분히 얻어낼 수 있으리라 본다.

제 3 절 Laser Ablation에 의한 YBCO 박막제작

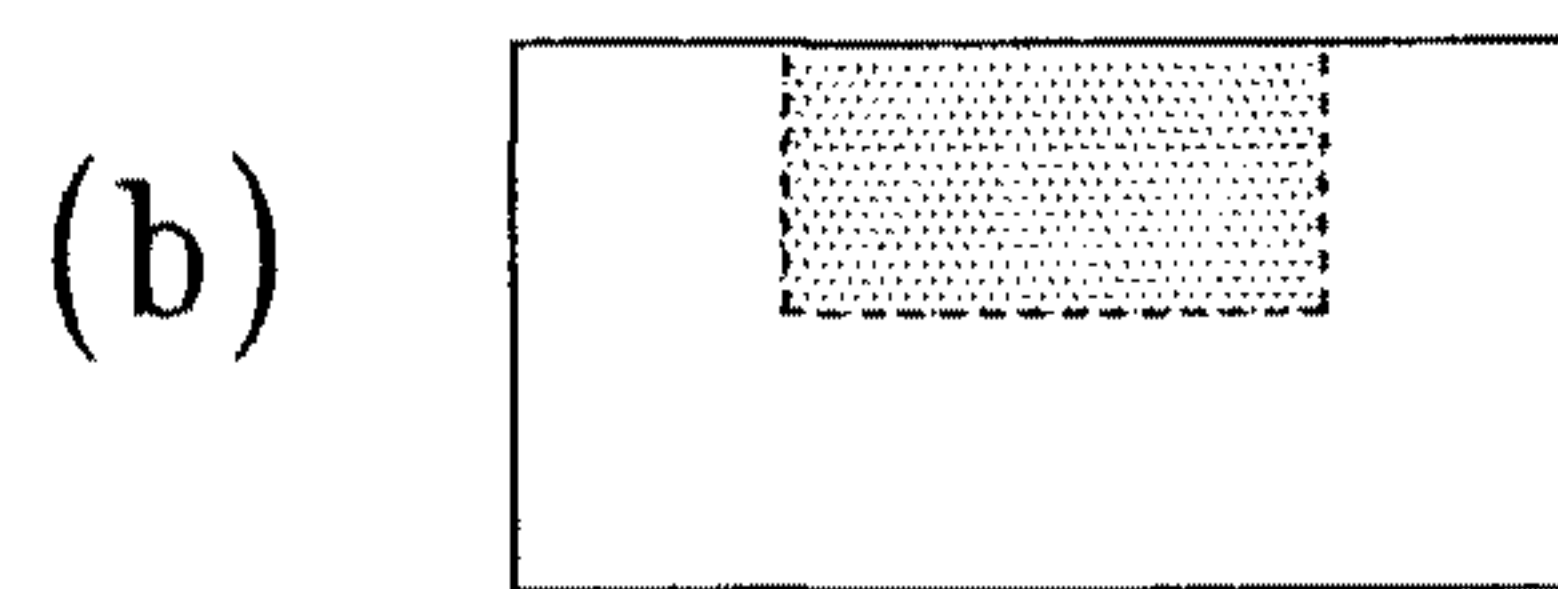
1. Laser Ablation System

Laser ablation에는 크게 두 가지 다른 mechanism이 관련되어 있다고 알려져 있는데, 열적인 것과 비 열적인 광분해 현상이 그것이다. Fig. 2-3-1에 잘 나타나 있는 바와 같이, 열적인 mechanism에서는 고출력의 laser 광의 흡수에 의하여 target의 표면온도가 급격히 상승하고 (약 10^6 K/s까지) target 물질이 기화하여 그에 따른 급속한 체적 팽창으로 말미암아 기체상태의 물질이 분출된다. 비 열적인 반응은, 짧은 파장의 laser 광이 target 물질의 격자결합을 분해하여 운동에너지로써 표면에서 사출시키는 과정을 말한다. 실제로는 이 두 가지 과정이 복합적으로 결합되어 target으로부터 복잡한 플라즈마를 형성, 초음속으로 사출시키게 되며, 이때 플라즈마의 발광현상으로 물질의 분출상태를 눈으로 쉽게 식별할 수가 있다.

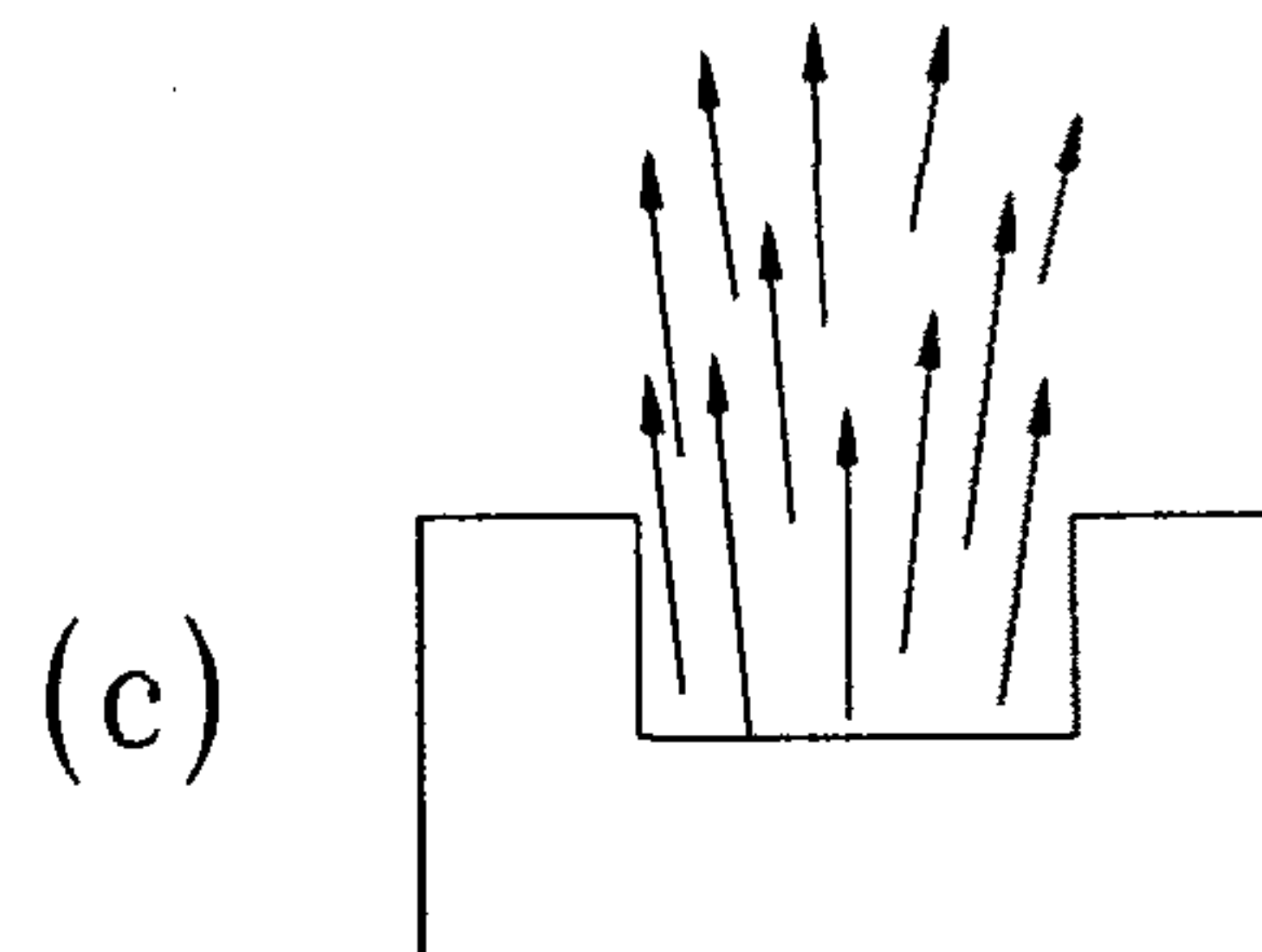
Laser ablation은 organic polymers, Si과 같은 반도체, 유전체, 금속 등 다양한 재료의 불필요한 부분의 제거 또는 박막제작에 널리 응용되고 있으며^{29),30)}, 고온초전도체 박막제작에의 응용은 Venkatesan 등이 처음으로 시도하였고¹⁹⁾, 현재는 고온초전도 박막제작에 가장 많이 쓰이고 있는 technique이다. 효과적인 laser ablation에는 급속한 가열에 필요한 high power (~ 1.5 J/cm²-pulse), 가열부분을 국소화할 수 있는 short pulse (< 30 ns), 그리고 플라즈마 상태 형성에 필요한 short wavelength (< 50 nm) 등의 조건이 요구된다.



Energy absorbed from laser beam exceeds certain threshold



Heating \rightarrow vaporization and broken bonds result in a 'gas-like' state



Particles forcefully ejected due to rapid volume expansion

Fig. 2-3-1. Three major steps in the excimer laser ablation.

Laser ablation을 이용한 고온초전도 박막제작의 잇점은, 양질의 박막제작에 필수적인 증착 중의 높은 산소분압 유지, target과 기판사이의 거리가 짧아 박막의 조성비가 target과 거의 동일한 특성, 그리고 빠른 증착 속도 등을 들 수가 있다. 반면, 단점으로는 균일한 두께를 갖는 증착박막의 면적이 지름 약 1 cm 내외로 좁은 점과, 때때로 박막 표면에서 μm 크기의 입자들이 발견되는 점이다. 현재는, 증착중 laser beam을 넓은 면적의 target에 scan하고 target을 흔들어줌으로써 증착면적을 넓히고, target의 밀도를 높여 입자문제를 많이 보완하였다.

본 연구에서 설계한 고온초전도체 박막제작을 위한 laser ablation system은 Fig. 2-3-2에 나타난 바와 같다. 기본적으로는 laser 광원인 excimer laser와 박막제작 진공 chamber, laser beam을 1 차원 또는 2 차원적으로 scan하는 beam manipulator 등으로 구성되어 있다. Excimer laser는 현재 IBRD 차관으로 구매과정에 있으며, 그 규격은 최대 에너지가 pulse 당 700 mJ, pulse duration이 약 15 ns, 파장은 KrF의 경우 248 nm 그리고 XeCl의 경우 308 nm의 두가지를 쓸 수 있다. 그외, 진공 chamber와 laser beam manipulator에 관한 사항은 다음 소절에 자세하게 기술되어 있다.

Fig. 2-3-2에서 강한 자외선 laser 광이 excimer laser로부터 나와서 target에 입사하게 된다. 이때 laser에서 나오는 beam은 직사각형 모양으로 그 크기가 가로 25 mm 세로 10 mm 크기를 갖는데, 이는 target size에 비하여 너무 클 뿐만 아니라 그로 말미암아 target 단위면적당 에너지가 적정수준인 $1.5 \text{ J/cm}^2\text{-pulse}$ 에 크게 못 미친다. 따라서 자외선을 통과시킬 수 있는 quartz focussing lens를 사용하여 beam size를

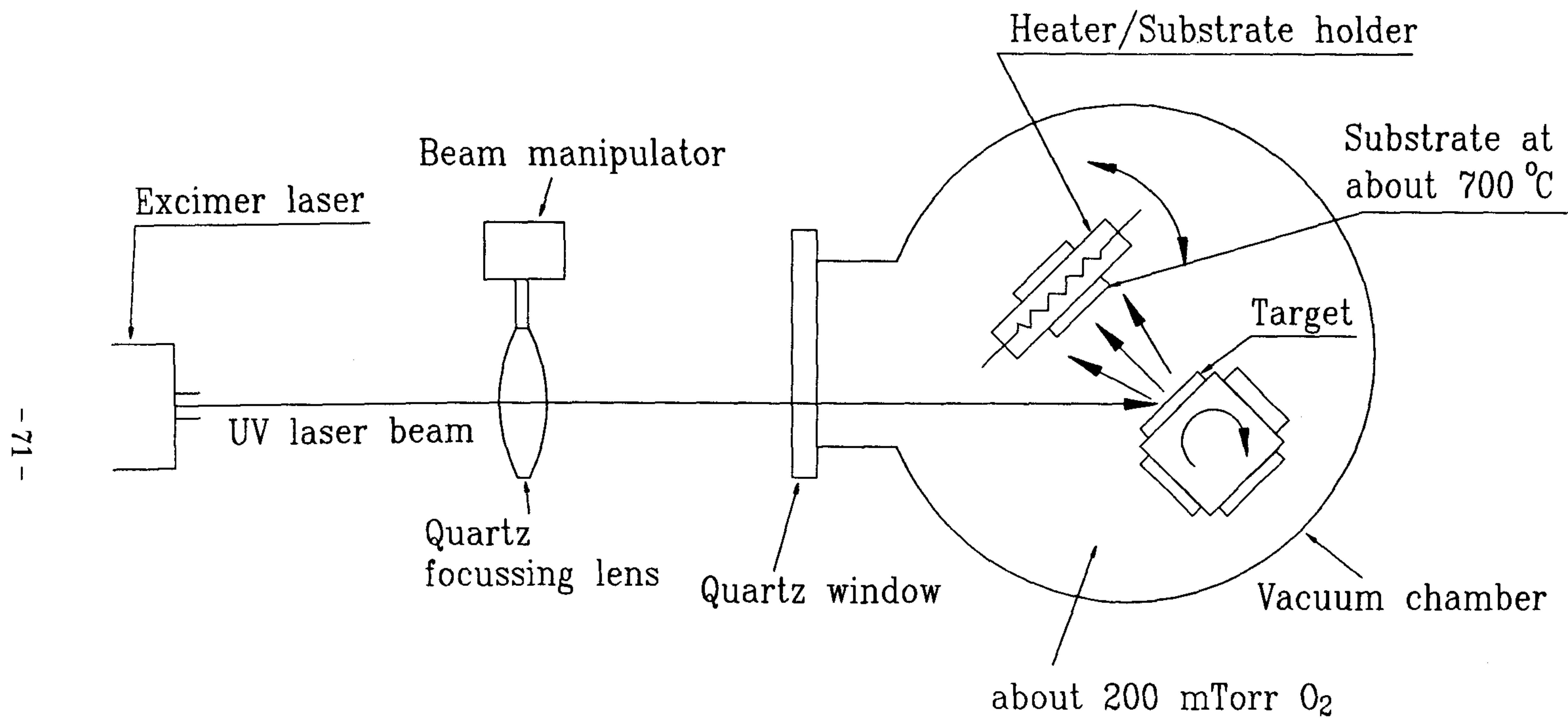


Fig. 2-3-2. Laser-ablation system for high T_c thin film deposition.

target 위치에서 약 $5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 크기가 되도록 집광시킨다.

Target이 끌고루 ablation 될 수 있게 하고 또한 보다 넓은 면적에 박막을 증착할 수 있도록 beam manipulator를 이용하여 집광용 quartz lens를 Y축 방향으로 연속적으로 이동, target의 laser beam 입사 지점을 바꾸어 준다.

Laser beam이 quartz window를 통과하여 target에 입사하면, target 물질이 기화하여 plume을 형성한다. 이 plume은, 앞서 언급한 바와 같이 급속한 체적팽창에 의한 거의 폭발에 가까운 사출특성 때문에, laser의 입사방향과는 거의 무관하게 target 표면에 수직한 방향으로 뿔쳐 나간다. 그러나 실제로는 plume이 laser 입사방향으로 약간 쏠리게 되는데, target의 밀도가 낮을 수록 심해진다. 이 현상을 보정할 수 있도록 target을 Fig. 2-3-2에서와 같이 회전할 수 있도록 하였는데, 이 회전구조는 서로 다른 4개의 target을 바꾸어 사용할 수 있도록 하기 위해서도 필요하다.

양질의 박막을 얻기 위해서는 기판이 plume과 닿도록 하여야 하므로, 약 10 cm 정도까지 뿔치는 plume의 내부에 충분히 들 수 있도록 target과 기판을 부착하는 heater 사이의 거리를 약 5 cm로 하였다. Heater 또한, 기판이 plume에 수직하게 면하고, 양면에 기판을 부착하여 박막을 증착할 수 있도록, 그림과 같이 회전할 수 있게 하였다. Heater는 기판의 온도를 양질의 박막제작에 적합한 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 가열할 수가 있다.

2. 박막제작용 진공 Chamber와 Beam Manipulator

설계·제작된 laser ablation chamber는 Fig. 2-3-3에 나타난대로, 둘레에 11개의 크기가 용도에 따라 다른 port를 가진 직경 10인치, 높이 약 11인치 크기의 비교적 소형의 원통형 chamber이다.

Laser beam을 통과시키는 quartz window는 충분히 넓은 면적의 target을 ablation할 수 있도록 4" 크기로 하였다. 박막증착 중에 plume의 상태와 박막을 각기 다른 방향에서 관찰하며, 필요할 경우 적절한 증착 parameter 들을 조절할 수 있게 두개의 view port를 45°와 90° 방향에 각각 설치하였다. 산소 기체는 미세한 양을 조절할 수 있는 needle valve를 사용하여 주입한다. Flange는 모두 열 및 기타 충격에 견디는 고진공용 Conflat type을 사용하였고, 전체적인 port들의 배치를 좌우 대칭형으로 하여 필요에 따른 laser 입사 방향 변화에 쉽게 대처할 수 있도록 하였다.

Chamber 하단은 6" gate valve를 통하여 turbo pump와 연결되는데, pumping 속도를 높이기 위하여 일직선으로 연결하였다. 박막 증착중 target 물질의 부스러기들이 pump에 들어가는 것을 방지하기 위하여 chamber 바닥에 지름 20 cm 높이 2 cm 크기의 dish를 설치하였다.

Chamber 윗부분에 설치되는 top plate는 heater assembly 및 target holder assembly와 함께 Fig. 2-3-4에 나타나 있다. Top plate는 target 교체를 용이하게 하고 진공 chamber가 공기중에 노출되는 시간을 최소화하기 위하여 2단으로 설계하였다. 특히, substrate holder의 경우는 매번 기관을 교체해야 하므로 교체가 용이하도록 quick coupling을

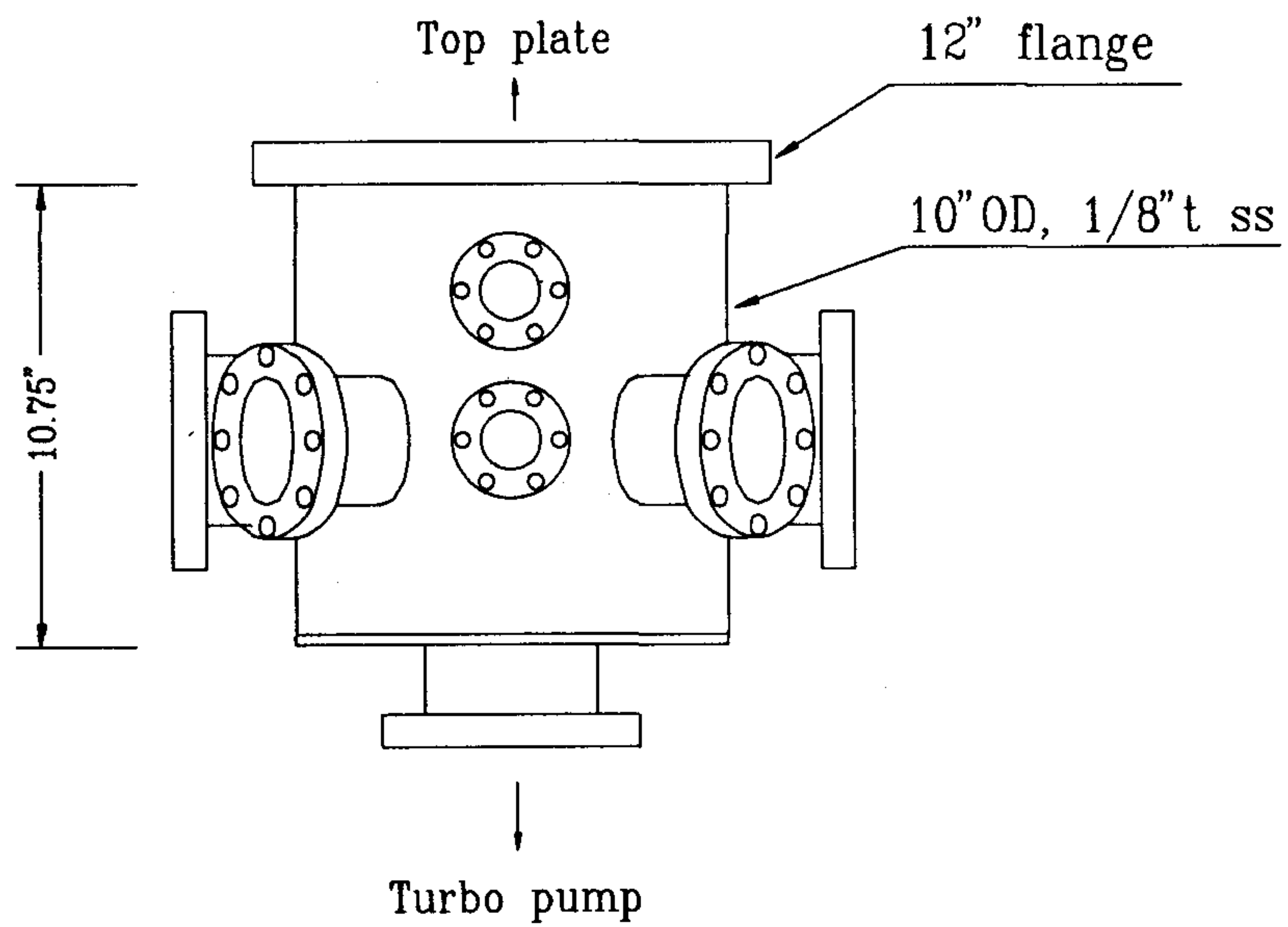
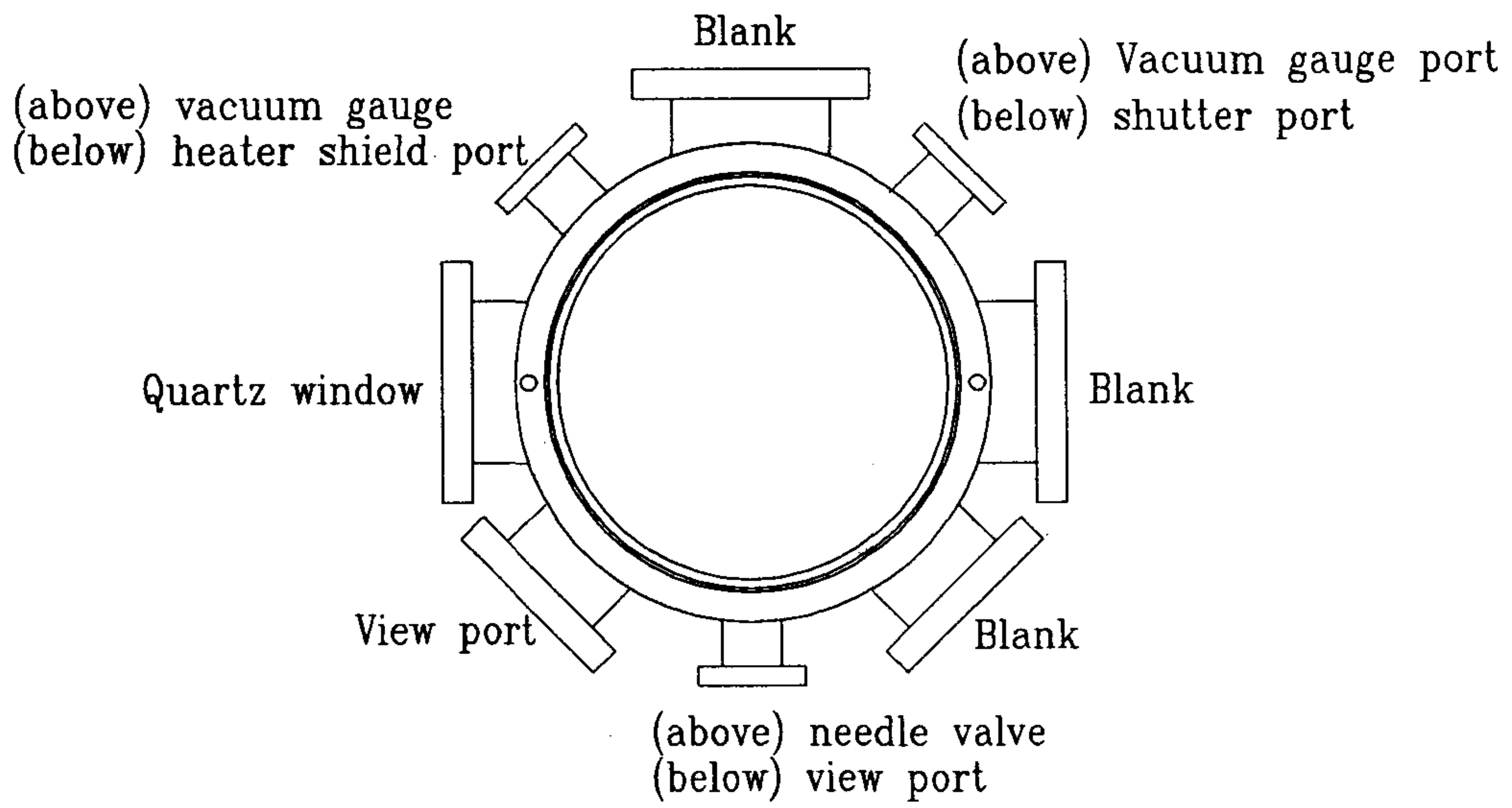


Fig. 2-3-3. Vacuum chamber for high T_c thin film deposition by laser ablation.

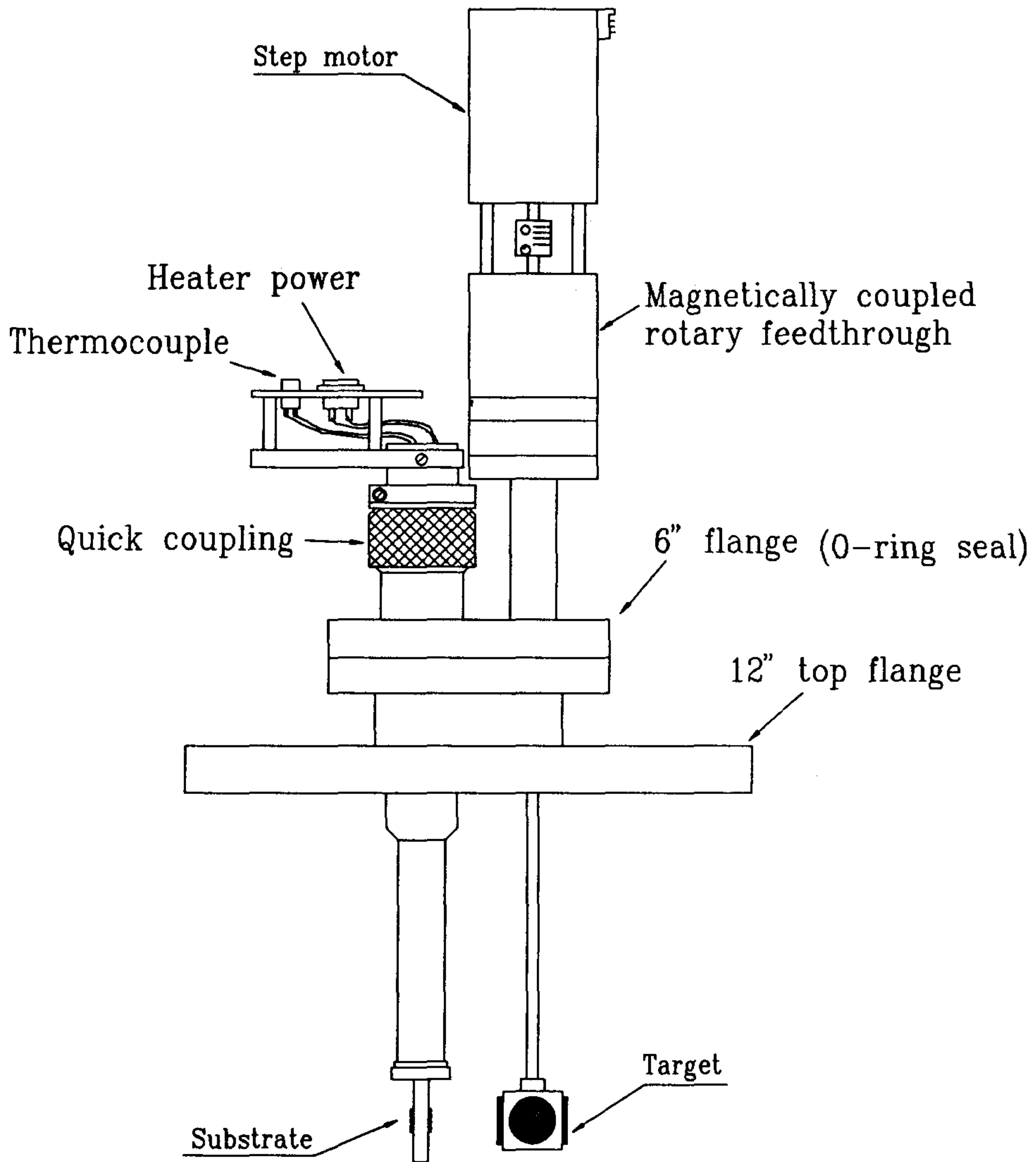


Fig. 2-3-4. Top plate of the vacuum chamber for the laser ablation.

사용하였다.

Target holder와 substrate holder는 모두 top plate에서 수직으로 설치하였는데, 이는 target의 회전 및 교체, 그리고 substrate holder의 양면을 모두 사용할 수 있는 잇점이 있다. 균일한 다층박막구조를 제작할 수 있도록 stepping motor를 사용하여 이종의 target을 번갈아가며 증착할 수 있게 하였다. Target과 substrate 간의 거리는 양질의 박막제작에 적절한 5 cm를 유지한다.

Heater assembly는 Fig. 2-3-4와 같이 일직선 형태의 특이한 구조를 갖고 있는데, 이는 substrate 교체를 쉽게 하고 여기에서 사용한 원통형 cartridge heater가 진공 상태에서 가열될 경우 수명이 짧아지는 점을 보완하기 위해서이다. Heater assembly의 하단 substrate mount 부분은 Fig. 2-3-5에 상세히 나타나 있다.

Substrate holder에 알맞는 규격의 heater를 선정하기 위하여 다음을 고려하였다. Heater가 730 °C 정도로 가열될 경우 열 손실은 대부분 복사에 의하여 결정된다. Stefan-Boltzmann 법칙에서 복사열 W 는³¹⁾

$$W = e\alpha ST^4,$$

e = emissivity,

$$\alpha = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4,$$

S = 표면적,

T = 표면온도,

의 식에 의하여 주어진다. Substrate holder의 표면적이 약 40 cm², $e \sim 0.5$ 를 가정하면, 복사열은 $W = 120 \text{ Watts}$ 이다. 따라서 Fig. 2-3-5에서와

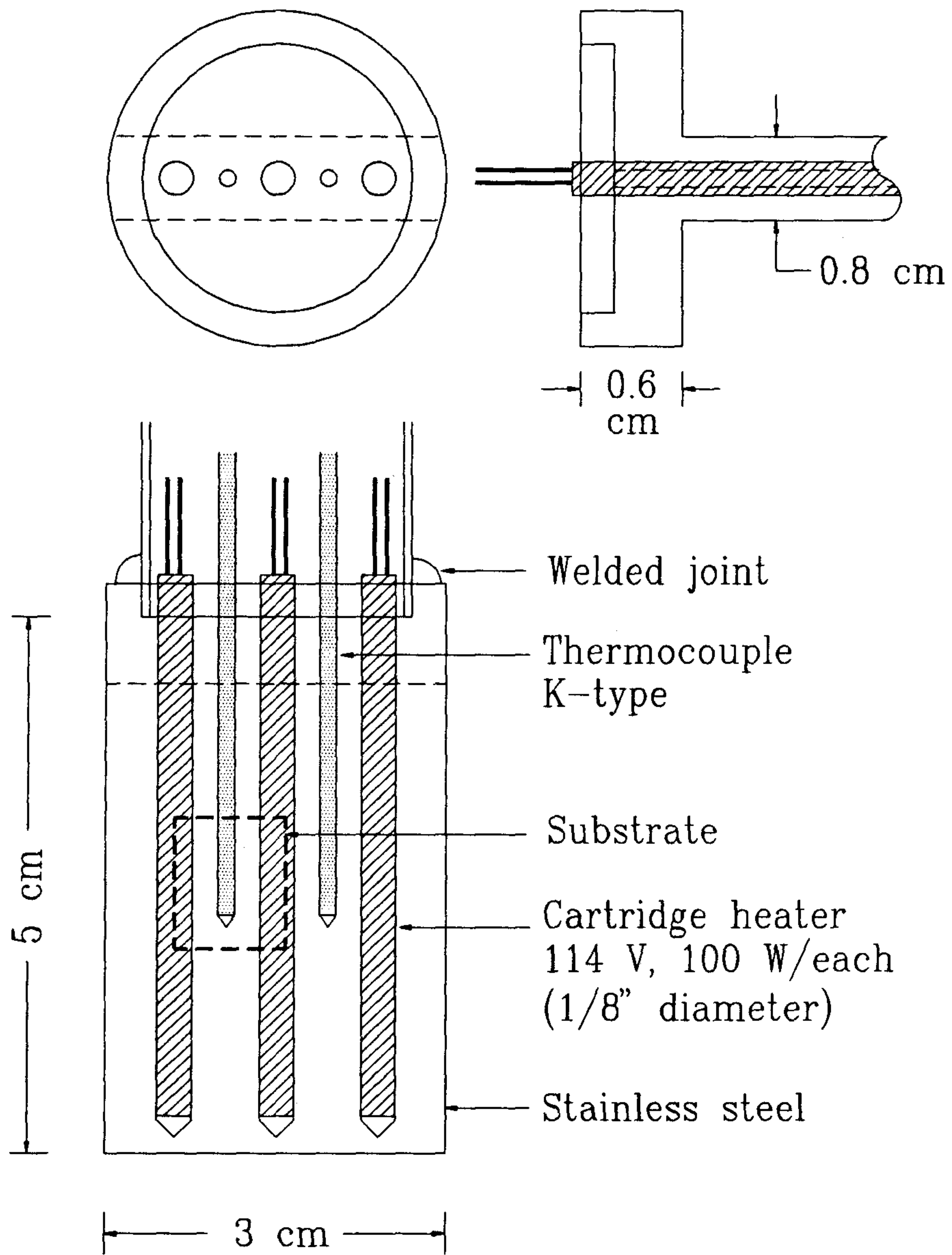


Fig. 2-3-5. Heater/Substrate holder. Note that heaters are exposed to the air.

같이 100 Watt 규격의 cartridge heater 3개를 사용할 경우, 각 heater에 걸리는 부하는 40 Watt, 그에 해당하는 전압은 70 V 미만이므로 충분하다.

Cartridge에 연결된 도선은 cartridge 근접부분이 가장 약한 부분으로 heater의 수명과 직접적인 연관이 있다. Heater를 진공상태에서 사용할 경우, heater에 인접한 도선으로 전달된 열이 빨리 방출되지 않아 쉽게 녹아서 끊어지므로 이 부분을 의도적으로 공기중에 노출시켰다. 기판의 온도는 thermocouple을 사용하여 heater block의 온도를 읽음으로써 간접적으로 측정한다.

Laser 광의 target 입사지점을 일정한 속도로 scan 하여 주는 laser beam manipulator의 설계 투시도가 Fig. 2-3-6에 그려져 있는데, 현재 제작중에 있다. 높이가 30 cm이며 lens의 수직이동은 최대 20 cm이다. 원리는, 프로그램으로 구동되는 step motor에 의한 나사봉의 회전운동을 ball bearing이 상하 직선운동으로 바꾸는 것이다. 1회전당 약 6 mm 수직거리를 이동하고, 해상도는 0.03 mm이다. 지름 2.5 cm 크기의 target에 대하여는 상하 2 cm 정도의 거리를 scan해야 하는데, 이는 나사봉의 3.5회전 그리고 step motor의 700 step에 해당한다.

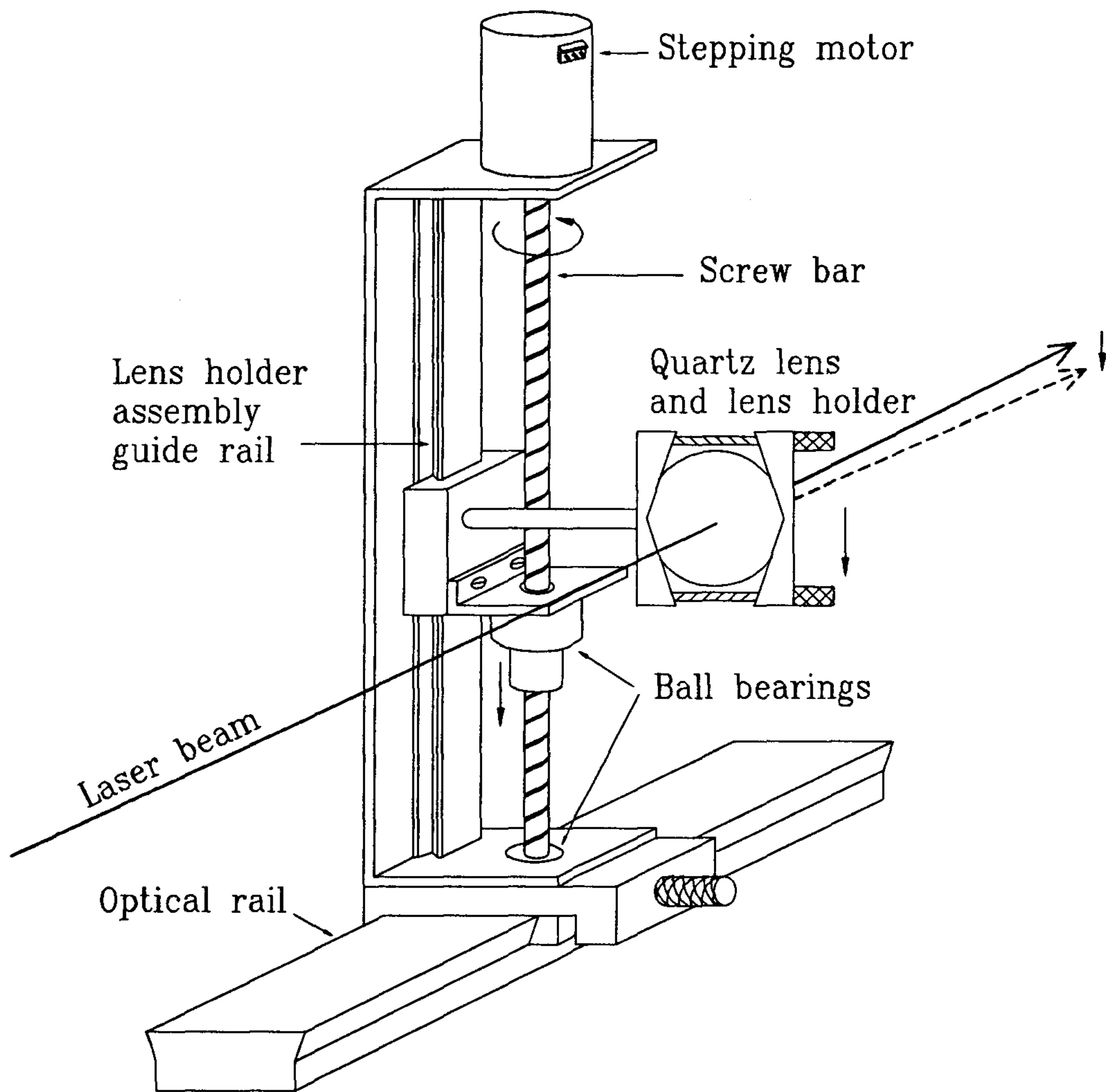


Fig. 2-3-6. Laser beam manipulator.

제 4 절 결 론

On-axis rf sputtering system을 이용하여 양질의 in-situ YBCO 박막을 제작할 때 필요한 조건을 조사하였으며 SrTiO₃(100) single crystal 위에 T_c ≈ 80 K인 고온초전도 박막을 제작하였다. Sputtering시 산소의 분압을 가능한 크게 해주어야 고온 초전도 structure가 잘 형성되는데 이 경우 on-axis 방법시에는 negative ion에 의한 resputtering 문제를 해결할 수 없었다.

Off-axis rf sputtering 방법이 이러한 resputtering 문제를 해결하는데 많은 도움이 된다는 것으로 알려져 있으며 본 연구실에서는 on-axis rf sputtering system에서의 경험을 바탕으로 off-axis rf sputtering system을 제작하였다. 제작된 system을 이용하여 T_c ≈ 88 K인 YBCO 고온초전도 박막을 제작하였으며 현재 이를 이용하여 고온 초전도 SQUID 제작을 시도하고 있다. Off-axis 방법으로도 resputtering 문제를 완전히 없앨수는 없었는데 Ba과 Cu가 조금 더 들어있는 target (YBa_{2.5}Cu_{5.6}O_x)을 이용함으로써 이를 극복하였다.

Laser ablation 방법으로 고온초전도 박막을 제작하면 그 제작속도가 매우 빠를 뿐만아니라 rf sputtering system에서의 resputtering 문제를 완전히 해결할 수 있다는 장점이 있다. Laser ablation 방법으로 in-situ 고온초전도 박막을 제작하기 위해 진공 chamber를 설계 제작하였으며 현재 최대 에너지가 700 mJ/pulse인 excimer laser가 구매 과정에 있다.

참 고 문 헌

1. M.R. Beasley, Proc. of IEEE, 77(8), 1155 (1989).
2. R.B. Laibowitz, R.H. Koch, P. Chandhari, and R.J. Gambino, Phys. Rev. B35(16), 8821 (1987).
3. P. Chaudhari, R.H. Koch, R.B. Laibowitz, T.R. McGuire and R.J. Gambino, Phys. Rev. Lett. 58(25), 2684 (1987).
4. R.H. Hammond, M. Naito, B. Oh, M. Hahn, P. Rosenthal, A. Marshall, N. Missert, M.R. Beasley, A. Kapitulnik and T.H. Geballe, Extended Abstracts of 1987 Spring Meeting of the Materials Research Society, April 23-24, 1987, Anaheim, p.169.
5. J.E. Evetts, R.E. Somekh, M.G. Blamire, Z.H. Barber, K. Butler, J.H. James, G.W. Morris, E.J. Tomlinson, A.P. Schwarzenberger and W.M. Stobbs, *ibid*, P.227.
6. P.H. Kobrin, J.F. DeNatale, R.M. Housley, J.F. Flintoff, and A.B. Harker, Advanced Ceramic materials, 2(3B), 430 (1987).
7. B.Y. Jin, S.J. Lee, S.N. Song, S.-J. Hwu, J. Thiel, K.R. Poeppelneier, and J.B. Ketterson, *ibid*, 436 (1987).
8. Jap. J. Appl. Phys. 26(4), (1987), p. L410, L508, L521, L524.
9. Jap. J. Appl. Phys. 26(5), (1987), p. L709, L724, L738, L763.
10. X.D. Wu, T. Venkatesan *et al.* Appl. Phys. Lett. 56(4) (1990).
11. J.M. Rowell, Supercon. Sci. Technol. 4, S51 (1991).
12. R.L. Sandstrom, E.A. Giess, W.J. Gallagher, A. Segmüller, E.I.

- Cooper, M.F. Chisholm, A. Gupta, S. Shinde, and R.B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. 53(19), 1874 (1988).
13. T.M. Mitchell, to be published in "Ceramic Superconductors" by Amer. Ceram. Soc. 2nd int. Cong. on Ceramic Science & Technology, Orlando, FL. Nov. 12-15, 1990.
 14. A. Mogro-Campero, "GE Research & Development Center Technical Information Series", 90CRD002 (1990).
 15. R.L. Sandstrom, W.J. Gallagher *et al.*, Appl. Phys. Lett. 53(5), 444 (1988).
 16. C.B. Eom, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 55(6), 595 (1989).
 17. J.T. Cheung and T. Magee, J. Vac. Sci. Technol. A1, 1604 (1983).
 18. H. Sankur, in Laser Controlled Chemical Processing of Surfaces, A.W. Johnson, D.J. Ehrlich, and H.R. Schlossberg (North-Holland, New York, 1984), p.373.
 19. D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. Mclean and M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51, 619 (1987).
 20. G. Koren, A. Gupta, E.A. Giess, A. Segmuller and R.B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. 54, 1054 (1989).
 21. X.D. Mao, R.E. Russo, H.B. Liu, and J.C. Ho, Appl. Phys. Lett. 57, 2591 (1990).
 22. T. Nabatame, Y. Saito, K. Aihara, T. Kamo, S.-P. Matsuda, Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett. 29, L1813 (1990).

23. J.J. Kingston, F.C. Wellstood, P. Lerch, A.H. Miklich, and J. Clarke, Appl. Phys. Lett. 56, 189 (1990).
24. D.H. Lowndes, D.P. Norton and J.D. Budai, Phys. Rev. Lett. 65, 1160 (1990).
25. D.K. Fork, F.A. Ponce, J.C. Tramontana, and T.H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 58, 2294 (1991).
26. F.C. Wellstood, J.J. Kingston and J. Clarke, Appl. Phys. Lett. 56, 2336 (1990).
27. G.C. Xiong and S.Z. Wang, Appl. Phys. Lett. 55, 902 (1989).
28. J. Gao et al., J. Appl. Phys. 67, 2512 (1990).
29. See, for example, articles in Laser Ablation for Materials Synthesis, D.C. Pine and J.C. Bravman, eds., Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 191, April 19-20, 1990, San Francisco, CA (MRS, Pittsburgh, PA, 1990).
30. J.H. Bravman, Circuits and Devices, 18, September, 1990.
31. See, for example, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" by F. Reif (McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1965), p.388.

제 3 장 박막의 미세형상화 및 조셉슨접합 제작

제 1 절 서 론

Bednorz와 Müller에 의해 고온초전도체가 발견됨으로써 비로소 액체질소 온도 이상에서 전자공학, 에너지, 교통등 여러분야에서의 초전도 응용이 가능해 졌다. 이중 가장 널리 이용될 것으로 생각되는 분야는 박막을 이용한 전자공학 분야이며 여러가지 전자소자나 회로를 개발하는데 있어서 핵심적인 요소가 조셉슨접합이다. 조셉슨접합은 초전도체의 초전류와 초전도상태함수의 위상과의 관계를 나타내는 조셉슨효과를 이용한 소자로서, 그 접합의 기하학적인 크기는 초전도체의 특성을 결정짓는 coherence length에 의해 영향을 받는다. 1987년 IBM에서 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 를 이용한 고온초전도 조셉슨접합을 처음으로 제작한 이래¹⁾ 현재 세계 여러 곳에서 주로 전자과검출기와 초전도양자간섭장치(SQUID)를 개발하고 있다. 실용화를 위해서는 수분, handling, thermal cycling등에 대해 내구성이 좋은 조셉슨접합을 제작해야 할 뿐만아니라 반복적으로 같은 성능의 접합을 제작할 수 있는 기술을 개발해야 한다.

초기에는 tunneling형 접합보다는 polycrystalline박막을 이용해서 주로 크기가 수 μm 정도인 microbridge형 grain boundary접합을 제작했다.²⁾ 그러나 이런 형태의 조셉슨접합은 제작하기는 쉽지만 Fig. 3-1-1의 (a)에서 처럼 polycrystalline박막에 불규칙하게 자연적으로 존재하는 grain

boundary들의 weak link(다른 부분보다 훨씬 작은 임계전류값을 가지며 외부에서 걸어준 자장이 투과할 수 있는 부분)특성을 이용한 것이기 때문에 원하는데로 반복적으로 제작할 수 없다는 단점이 있다. 또한 이런 것을 이용해서 SQUID를 만들면 yield가 낮을 뿐만아니라 SQUID loop자체내에 존재하는 grain boundary 때문에 flux noise가 커져서 voltage-flux반응에서도 히스테리시스현상이 나타나게 된다.

곧이어 고온초전도 박막을 epitaxially제작할 수 있게되자 Fig. 3-1-1의 (b), (c)에서 처럼 인위적으로 weak-link를 만드는 시도가 이루어졌다. SrTiO₃기판을 자른 후 그림(b)에서처럼 서로 각이 어긋나게 접한 후 YBCO박막을 epitaxially성장시키면 기판과 같은 misorientation을 갖는 YBCO bicrystal을 얻을 수 있다.³⁾ 이런 방법으로 제작한 단일 grain boundary에는 BaCuO₂나 Y₂BaCuO₅와 같은 불순물이 존재하지 않으며 lattice distortion도 1~2 격자상수내에 국한된다. 단일 grain boundary선을 가로질러 microbridge를 만들면 그림 (b)와 같은 조셉슨접합을 얻을 수 있다. 임계전류밀도는 기판의 misorientation 각을 조절함으로써 변화시킬 수 있는데 misorientation각이 커질수록 임계전류밀도는 줄어든다. 또한 (a)의 경우보다 yield도 높게 나타나는데 이 방법으로 조셉슨접합을 만드는데 있어서 가장 중요한 기술은 좋은 품질의 SrTiO₃ bicrystal을 제작하는 것이다. 그러나 이 방법으로는 조셉슨접합과 같은 간단한 구조는 만들 수 있으나 복잡한 회로를 만들 때 곤란한 점이 많이 있다.

최근에는 이런 단점을 보완하여 단일결정 기판위에 결정축이 다른 buffer막을 증착하는 “bi-epitaxy” 기술을 개발하였다. Bi-epitaxy방법의 경우 서로 다른 성질을 갖는 다층박막구조 때문에 층간의 stress문제를

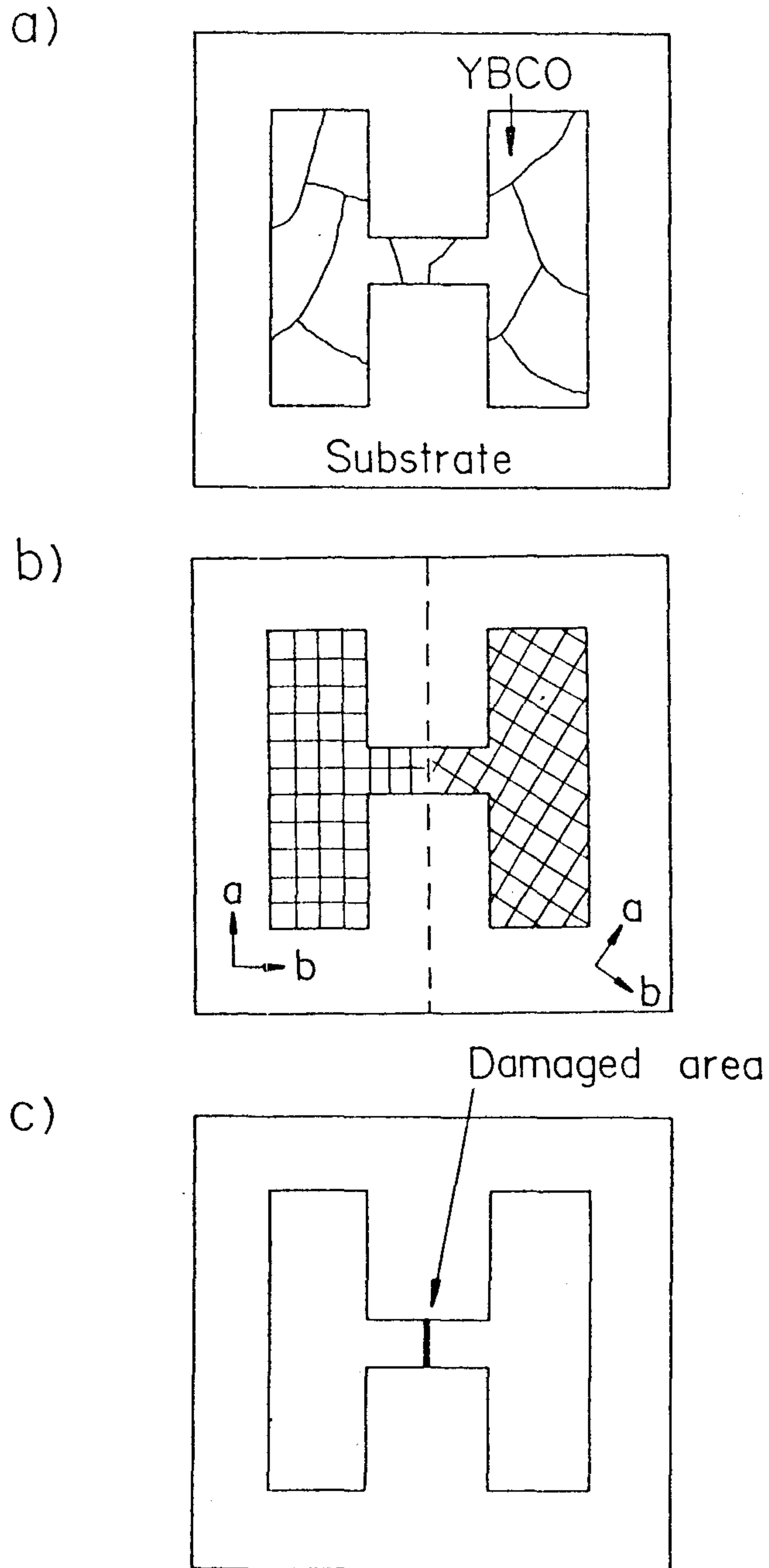


Fig. 3-1-1 Various microbridge type Josephson junctions
 (a) Natural grain boundary junction using polycrystalline film
 (b) Grain boundary junction using epitaxial film on bicrystalline substrate
 (c) Grain boundary junction by damaging on epitaxial film

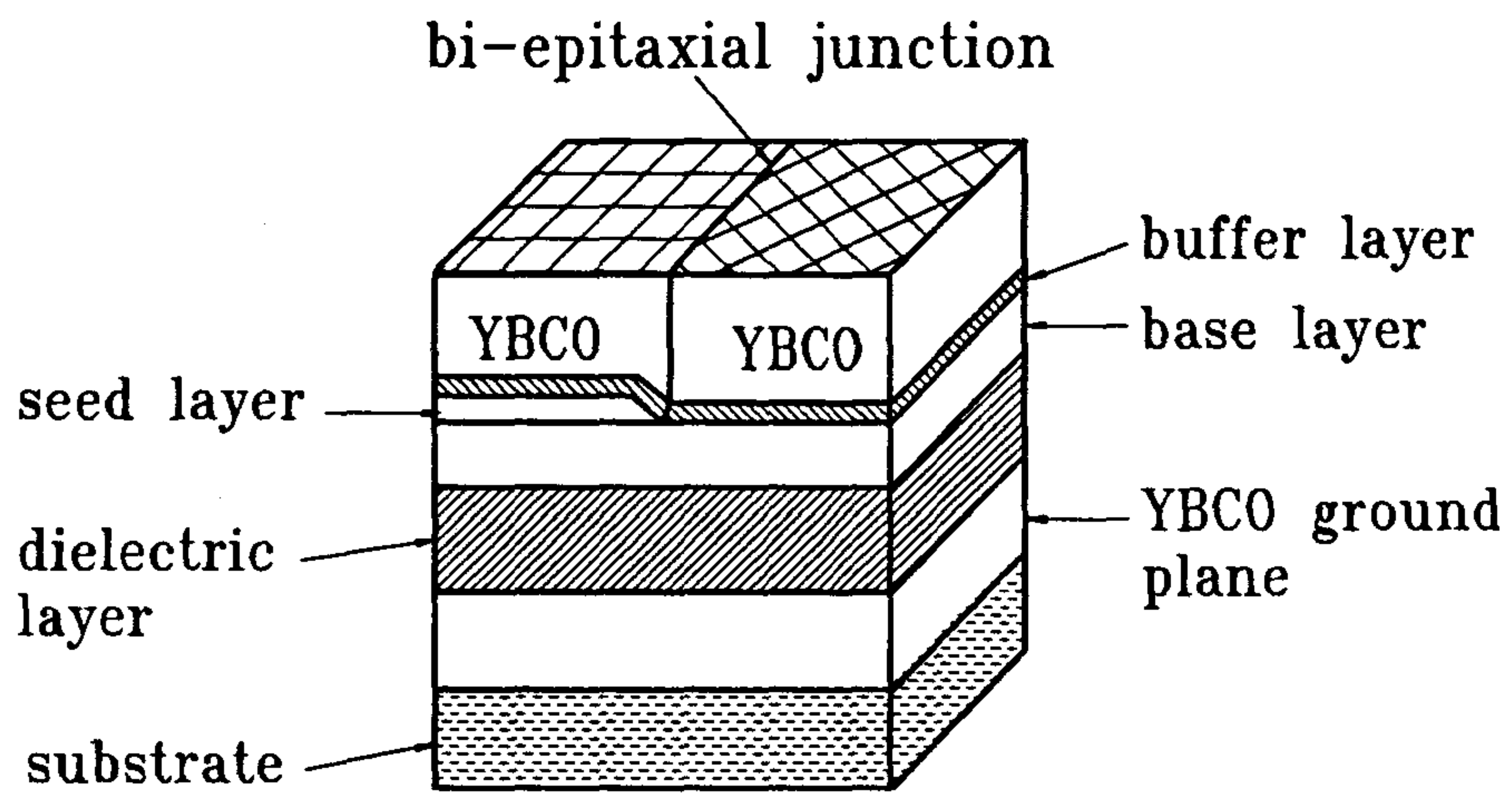


Fig. 3-1-2 Bi-epitaxial grain boundary junction

해결해야 하므로 Fig. 3-1-2와 같이 구조가 비교적 복잡한 단점이 있으나 grain boundary를 쉽게 조작할 수 있으므로 복잡한 회로제작에는 유리하다.

기타 microbridge형 조셉슨접합을 제작하는 방법으로는 Fig. 3-1-1의 (c)와 같이 가열, 전자 혹은 이온 radiation, chemical poisoning 등으로 특정한 부분의 초전도성을 깨뜨리는 방법⁴⁾이 있다. 그러나 이 경우는 초전도성이 파괴되는 영역이 고온초전도체의 coherence length보다 일반적으로 훨씬 크고 reproducibility도 나쁘기 때문에 접합의 특성이 오히려 Fig. 3-1-1의 (a)에서 처럼 polycrystalline박막을 이용한 경우보다 나쁘게 나타난다.

또한 여러 연구그룹들은 두개의 고온초전도 사이에 인위적으로 barrier을 집어넣은 Fig. 3-1-3의 (a)와 같은 샌드위치형 조셉슨접합의 가능성을 살펴보았다. Barrier로서 금속을 이용한 것을 SNS접합, 절연체를 이용한 것을 SIS접합이라고 하는데 이러한 형태의 접합을 만드는 데에는 다음과 같은 어려움이 따른다.

첫째, 고온초전도체는 coherence length가 매우 짧기 때문에 각 초전도체와 barrier사이의 계면은 well-define되어야 하며 또한 매우 얇은 두께의 barrier를 만들어야 한다. 즉 atomic scale로 barrier의 두께를 조절할 수 있어야 할뿐만 아니라 barrier에는 pinhole이 생기지 않아야 한다.

둘째, 고온초전도체는 화학적으로 매우 active하다. Barrier와 초전도체간에는 화학반응이 일어나지 않아야 하며 또한 높은 온도에서 top electrode를 제작하는 동안에도 barrier는 안정해야 한다. 현재까지는 Ag, Au 등이 초전도체와의 반응에 비교적 안정하기 때문에 SNS형 접합의

barrier로 주로 사용되고 있다.

셋째, barrier위에 초전도체가 epitaxially성장할 수 있어야 한다.

넷째, 초전도체와 barrier간의 접촉저항이 매우 작아야 한다.

YBCO계열의 고온초전도체는 perovskite구조로서 매우 비등방성이며 c축 방향의 coherence length($\xi_c=2\sim3\text{\AA}$)보다는 c축과 수직방향의 coherence length($\xi_{ab}=12\sim15\text{\AA}$)가 훨씬 크다. 그러므로 c축과 수직방향으로 tunneling이 일어나도록 조셉슨접합을 만드는 것이 유리하다. 최근에는 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막위에 YBCO층을 만든다든지, 기판의 온도나 산소의 분압을 조절함으로써 가끔 양질의 a,b-oriented 초전도박막을 제작하고는 있으나 현재까지 임계온도 및 임계전류밀도가 큰, 좋은 물성을 갖는 박막은 대부분 c-oriented 즉 결정의 c축이 기판에 수직하게 자란 것들이다. 샌드위치형 tunneling접합을 만든다는 것은 coherence length가 짧은 c축 방향으로 전류가 흐르도록 하는 것이다. 따라서 barrier의 두께를 c축 방향의 coherence length의 크기인 $2\sim3\text{\AA}$ 정도로 조절해야 하므로 기술적으로 매우 어려워서 아직 제작하지 못하고 있다.

이런 점을 극복하기 위해 최근 많은 연구그룹들은 c-oriented박막의 edge부분을 이용하여 a축 방향으로 전류가 흐르도록 고안한 edge형 조셉슨접합⁵⁾ 제작기술을 개발하고 있다. Fig. 3-1-3의 (b)는 YBCO/PBCO/YBCO 다층박막을 이용한 edge형 조셉슨접합의 한 예이다. 여기서 PBCO가 YBCO와 비교해서 구조가 같을 뿐만아니라 격자상수도 거의 같아서 앞에서 설명한 barrier의 조건을 잘 만족하므로 normal conducting barrier로 주로 사용되는데 제작방법은 다음과 같다.

첫째, 기판위에 YBCO박막과 PBCO박막을 차례대로 입힌다. 이때 c

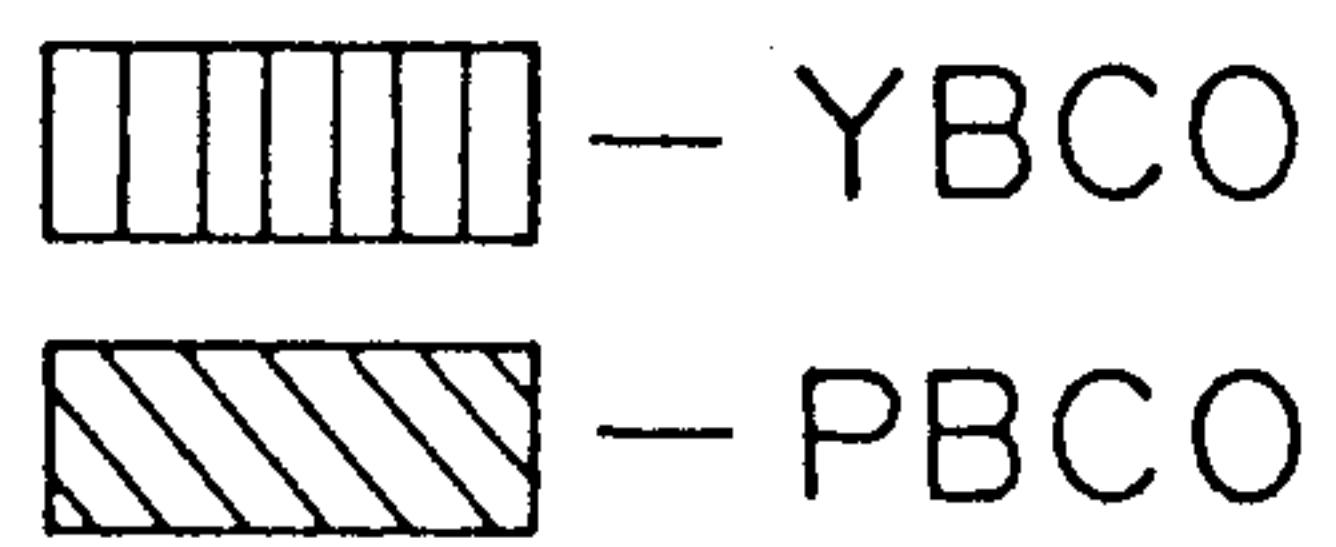
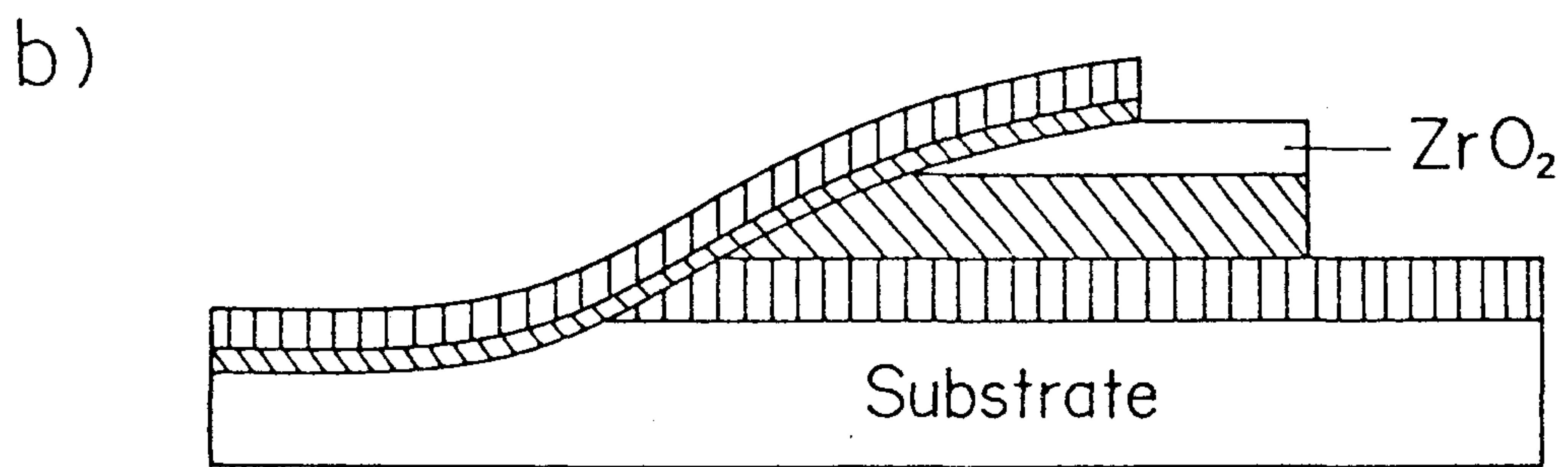
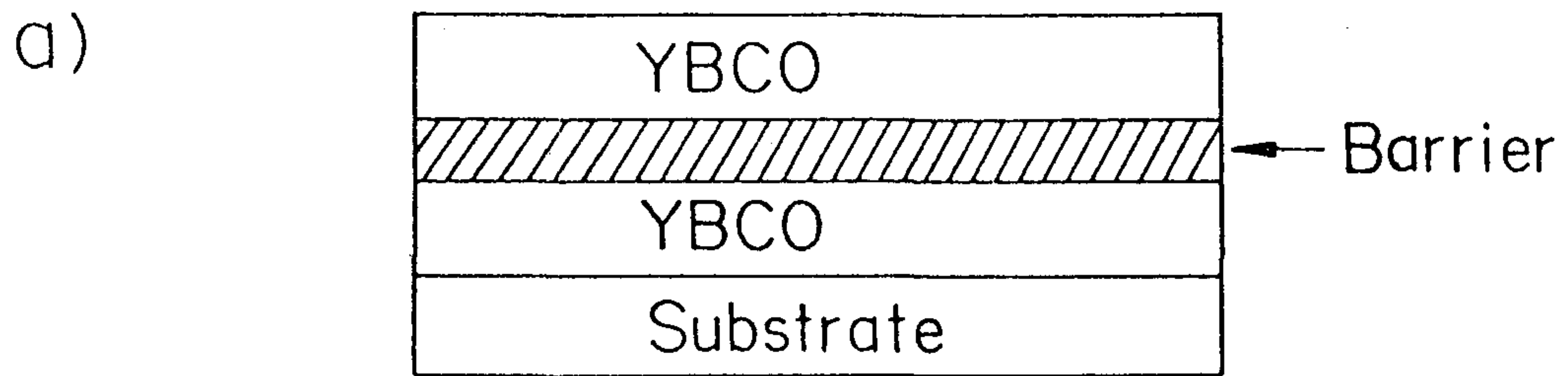


Fig. 3-1-3 Multilayer tunneling Josephson junction
 (a) Sandwich type junction
 (b) Edge junction

축 방향으로 두개의 YBCO층 사이에 조셉슨결합이 생기는 것을 방지하기 위해 PBCO층을 150~250 nm 정도로 비교적 두껍게 입힌다. 또한 간혹 그림에서 처럼 경우에 따라서는 절연체인 ZrO_2 층을 입히기도 한다.

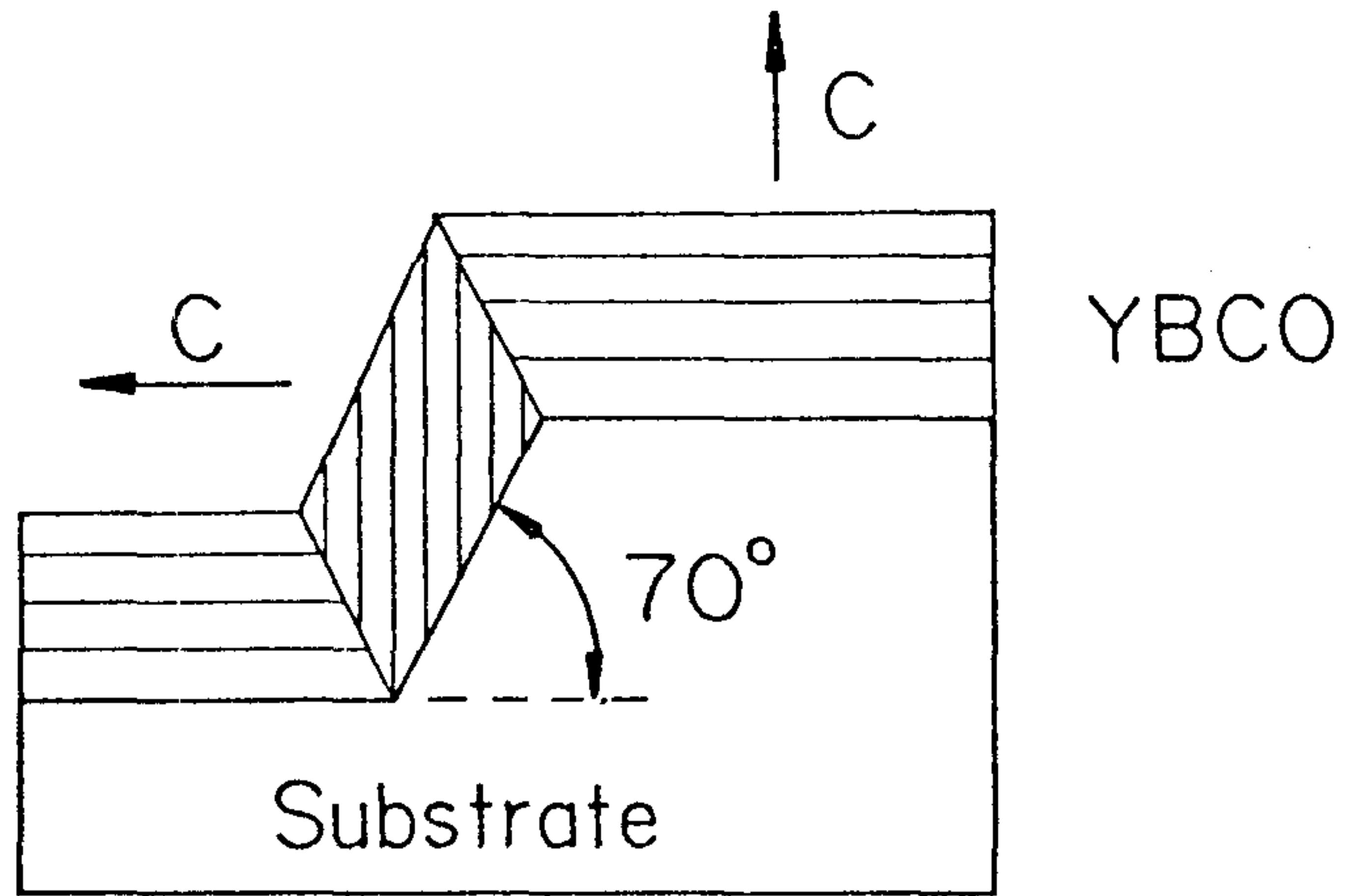
둘째, photoresist를 바른 후 마스크를 이용하여 감광, 현상하고 현상된 부분에 Ar이온을 $45\sim 65^\circ$ 로 입사시켜 edge형태로 에칭한다.

셋째, photoresist를 제거한 후 다시 PBCO층을 얇게 입힌 후 마지막으로 YBCO층을 입힌다. 이때 photoresist를 제거하는 동안 edge부분이 오염될 수 있으므로 PBCO층을 입히기 전에 Ar이온으로 edge부분을 깨끗하게 한다.

Edge형 조셉슨접합은 기판위에 c-oriented YBCO와 PBCO 박막을 증착시키면서도 접합은 coherence length가 큰 a,b축 방향을 이용하기 때문에 좋은 박막을 이용할 수 있을 뿐만아니라 3-1-3의 (a)와 같은 샌드위치형 접합보다 손쉽게 제작할 수 있다는 잇점이 있다. 이 방법은 1990년에 IBM그룹이 처음으로 발표했는데 yield가 50 % 정도로 높으며 reproducibility도 좋을 뿐만아니라 어느정도 원하는 데로 제작할 수 있기 때문에 유망한 방법으로 많은 연구그룹들의 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 아직 transport특성등 접합의 특성은 명백히 밝혀져 있지 않다.

Fig. 3-1-4의 (a)는 step edge접합⁶⁾을 나타낸다. Fig. 3-1-3의 (b)와 같은 edge접합보다는 제작하기 간편한 것으로 우선 이온 milling등으로 기판에 경사도가 70° 이상되는 날카로운 step을 만든 후 YBCO박막을 epitaxially입히면 그림에서 처럼 step edge부분에 각각 grain boundary가 생긴다. 따라서 이 step을 가로질러 microbridge를 patterning하면 조셉슨 접합을 얻을 수 있다. 이때, step의 각을 크게 해야 좋은 접합을 얻을

a)



b)

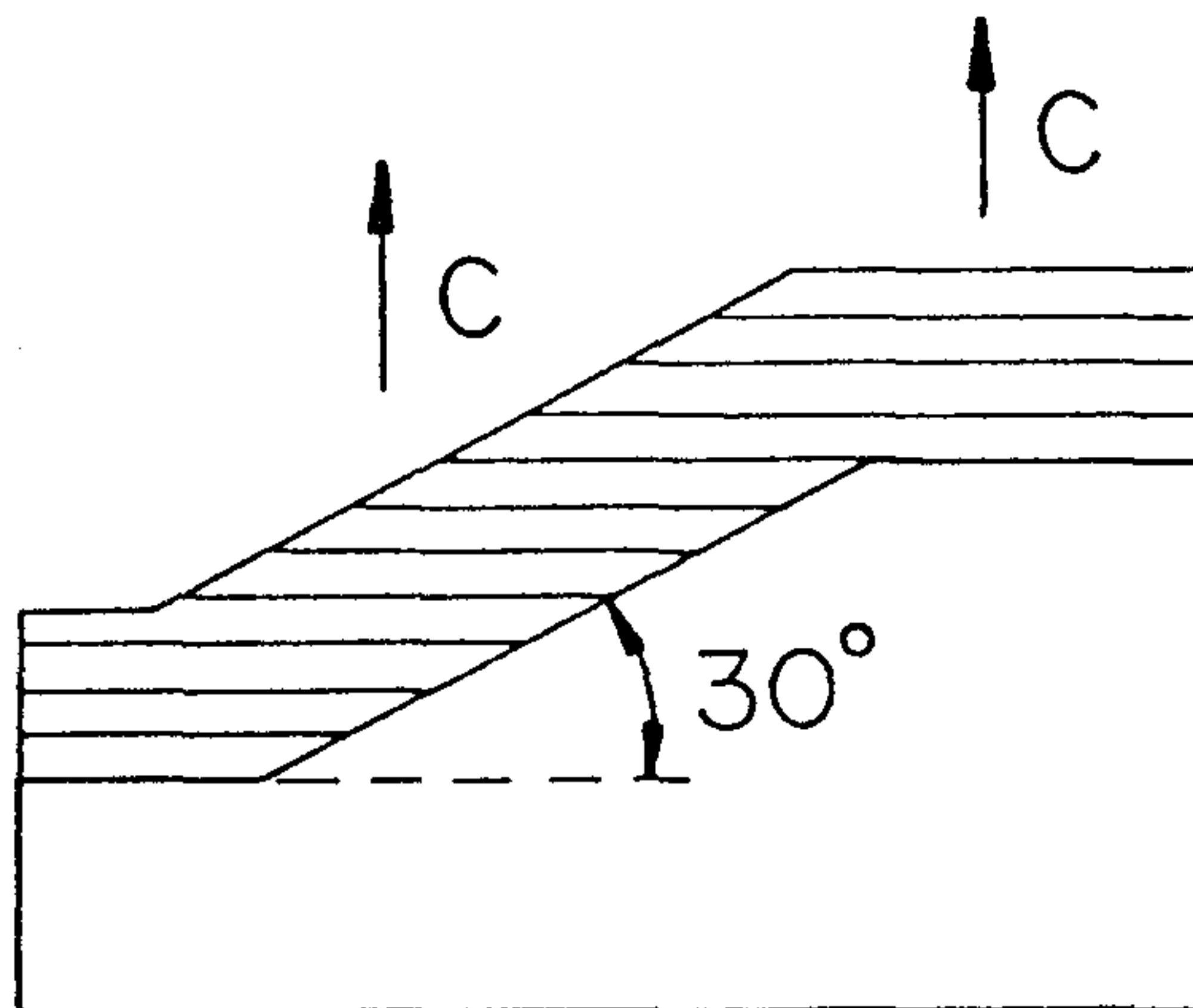


Fig. 3-1-4 Step edge junction

수 있으며 약 30° 정도의 작은 각에서는 Fig. 3-1-4의 (b)에서 처럼 grain boundary 접합이 생기지 않으므로 조셉슨 특성이 나타나지 않는다. 이 방법은 인위적으로 grain boundary 접합을 만드는 다른 방법들과 마찬가지로 원하는 부분에 접합을 제작할 수 있으나 하나의 step edge 접합은 그림에서 처럼 step의 위쪽과 아래쪽 적어도 2개의 grain boundary 접합으로 이루어 진다는 점이 특이하다. 현재 yield는 80 % 정도로 높지만 reproducibility가 나쁘며 접합 parameter도 임의로 조절하기 어렵다는 단점이 있다.

기타 Fig. 3-1-5와 같은 point contact 접합도 있는데 이 방법은 고온 초전도체에 대해 처음으로 tunneling 현상을 관찰한 접합이며 실험도 간단하지만 접합의 parameter들을 조절할 수 없으며 reproducibility도 나빠서 응용의 가능성은 거의 없다고 생각된다. 또한 Fig. 3-1-6과 같이 proximity 효과를 이용한 normal metal bridge 접합⁷⁾ 등도 많이 연구되고 있는데 YBCO 박막에 매우 좁은 슬릿($\sim 0.1\mu\text{m}$)을 만들고 그위에 Au 혹은 Ag를 증착시켜서 만든다. 이때 normal metal이 고온 초전도체와 반응하면 경계면이 절연체가 될 수 있어 proximity 효과가 줄어들므로 metal로는 고온 초전도체와 반응하지 않는 Au 혹은 Ag를 이용한다.

지금까지 고온 초전도체를 이용해서 여러가지 형태의 조셉슨 접합을 제작하는 방법을 알아보았다. 금속계 저온 초전도체와 비교해서 고온 초전도체는 coherence length가 10\AA 정도로 매우 짧고 또한 다른 물질과 반응을 잘하기 때문에 많은 어려움이 따르고 있다. 저온 초전도체의 경우에는 샌드위치형 tunneling 접합이 주를 이루고 있으나 고온 초전도체의 경우에는 grain boundary를 이용한 microbridge형 접합 및 edge 접합이 주로 연

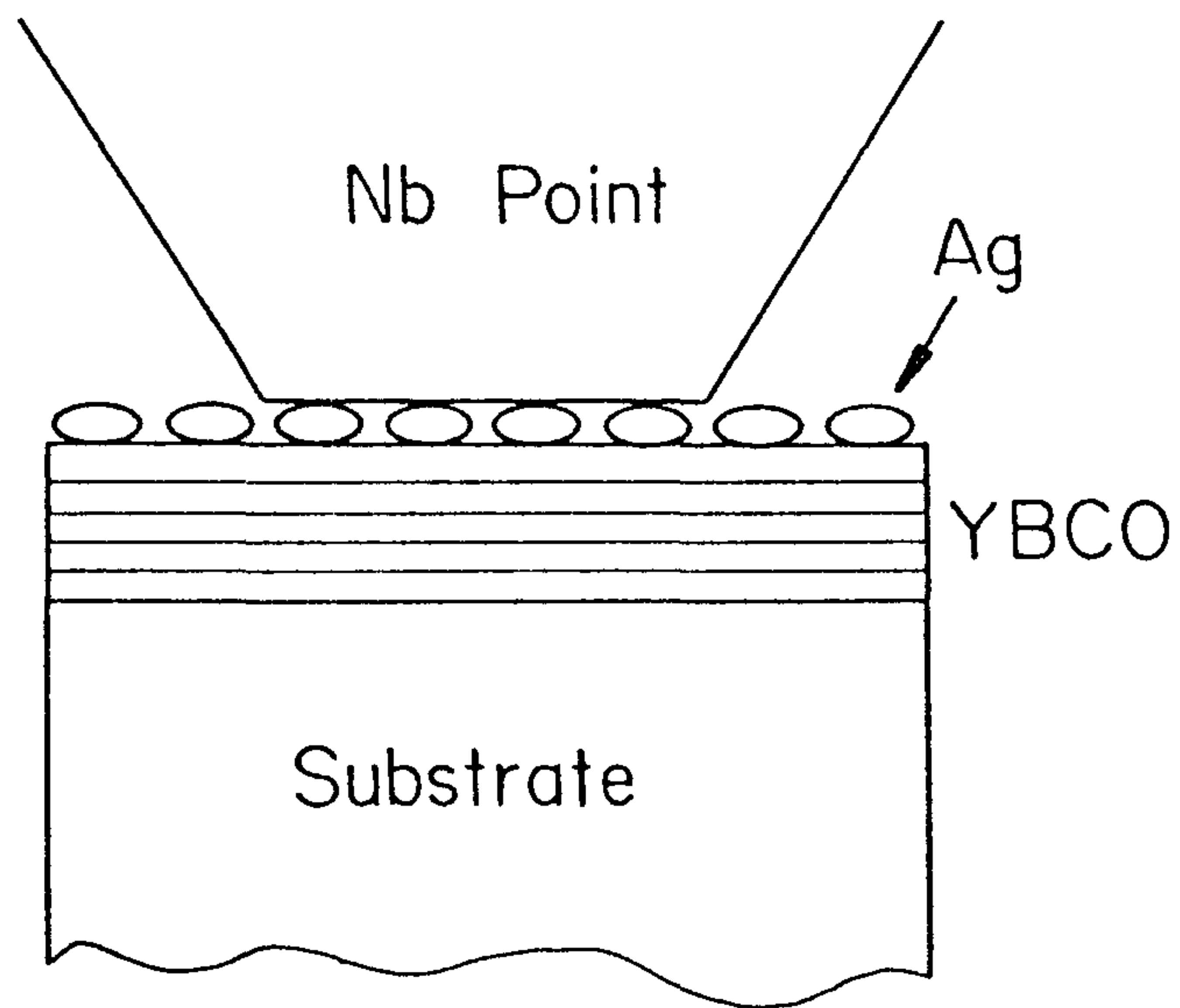


Fig. 3-1-5 Point contact Josephson junction

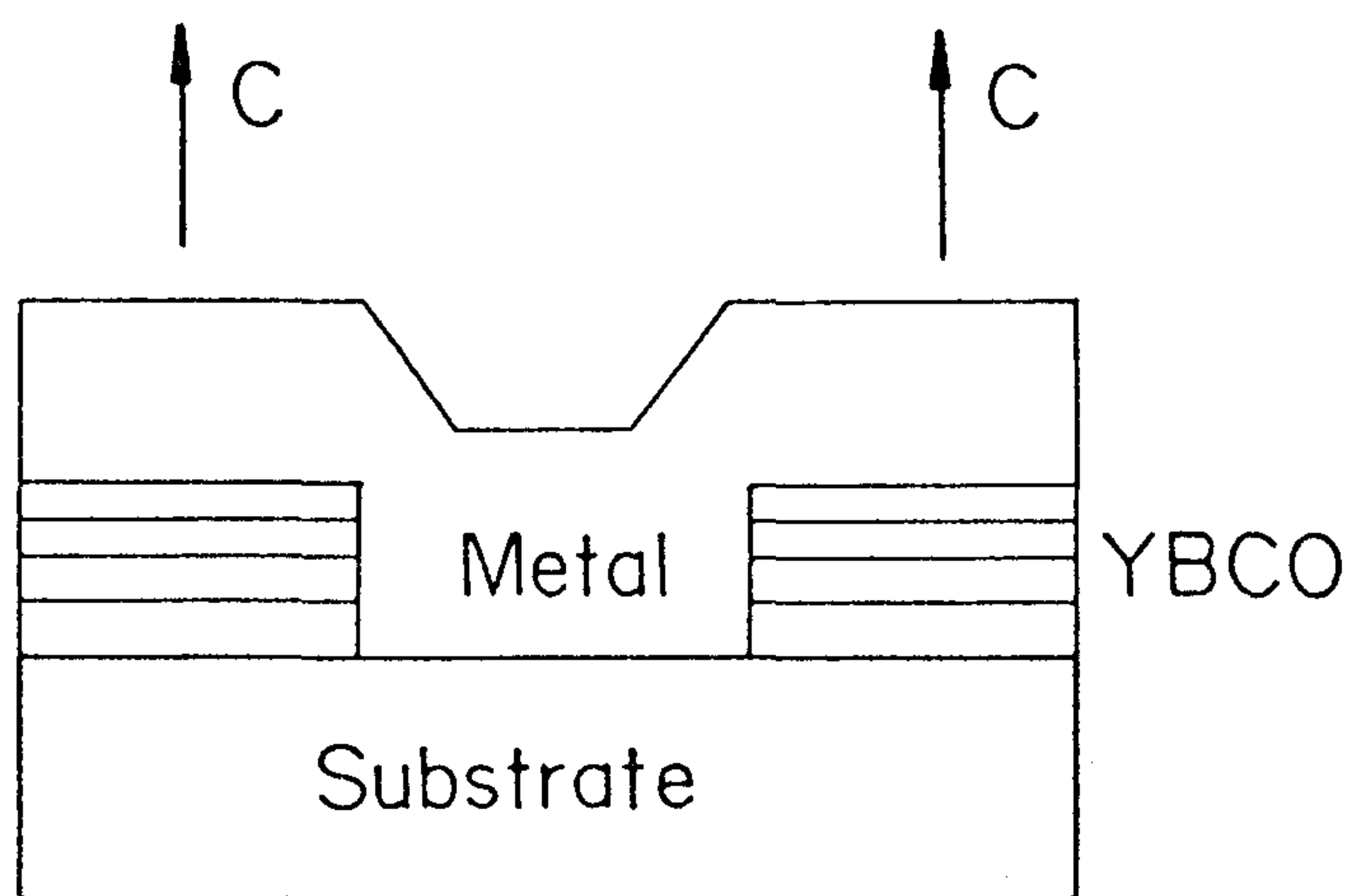


Fig. 3-1-6 Normal metal Josephson junction using proximity effect

구되고 있으며 최근에는 a,b-oriented 박막을 제조하여 샌드위치형 tunneling접합을 제작하는 시도도 이루어지고 있다.

또한 다양한 형태의 조셉슨 접합과 아울러 원하는 형태의 pattern을 얻기위한 에칭기술도 많이 개발되었다. 초기에는 주로 photolithography법으로 원하는 모양을 그린 후 고온초전도 박막을 용액속에서 에칭하는 화학적 에칭법을 사용했다. 그러나 화학적에칭은 짧은 시간에 간단히 할 수 있으나 “undercutting”효과 때문에 pattern의 윤곽부분이 깨끗하지 못하며 때로는 bridge부분등이 끊어지기도 하므로 근래에는 이온 milling법에 의한 에칭을 많이 하고있다. 이온 milling법은 시간이 많이 걸리기는 하지만 undercutting효과가 없으므로 화학적에칭보다 비교적 뚜렷한 pattern을 얻을 수 있는데 Fig. 3-2-8과 3-3-6에서 그 차이점을 알 수 있다. 일반적으로 photolithography법에 의해서는 약 1~2 μm 크기의 pattern을 얻을 수 있다.

photolithography법은 수은등에서 나오는 자외선을 감광원으로 사용하기 때문에 회절현상에 의해 자외선의 파장정도로 작은 pattern은 얻을 수 없다. 따라서 0.1 μm 까지의 더욱 정교한 pattern을 얻기 위해서 파장이 더욱 짧은 전자빔을 이용하기도 한다. 그리고 앞의 방법에 비해 분해능이 떨어지며 아직 기술도 확립되어 있지는 않지만 레이저를 이용한 에칭도 시도되고 있다. 표 3-1-1에 여러 연구그룹의 YBCO박막 및 device 제작현황을 요약해 놓았다.

본장에서는 화학적에칭 및 이온 milling에 의한 patterning기술 개발을 목표로 하고 있다. 3년에 걸쳐 microbridge형, step edge형 및 다층박막에 의한 edge접합형 조셉슨소자와 SQUID를 개발할 예정이며 본 보고서

에는 1차년도 결과인 microbride형 및 step edge형 조셉슨소자와 SQUID
를 제작한 결과를 요약하였다.

Table 3-1 Status of the high Tc superconducting thin film and device

연구 그룹	박막제조방법	patterning 방법	비 고
IBM	laser ablation	chemical etching ion milling	edge junction SQUID 20turn input coil
AT & T Bell Lab.	coevaporation	ion milling	microbridge
UC Berkeley	laser ablation off axis rf sputtering	ion milling	edge junction SQUID 19turn input coil
Conductus	off axis rf sputtering	ion milling	10turn input coil
Biomagnetic Tech. Inc.	off axis rf sputtering	ion milling	step edge junction
TRW space & Tech	laser ablation off axis rf sputtering	chemical etching ion milling	edge junction rf SQUID
Bell Core	laser ablation	ion milling	a axis oriented Josephson device

연구 그룹	박막 제조 방법	patterning 방법	비 고
NIST	laser ablation	ion milling	step edge junction
Univ. of Twente	rf sputtering	ion milling	edge junction
Shimadzu Co.	rf sputtering	ion milling	step edge junction
Nagaoka Univ.	CVD	chemical etching	microbridge SQUID
Hiroshima Univ.	rf sputtering	as grown film on Si patterened with trench	microbridge
Hokkaido Univ.	rf sputtering	chemical etching	microbridge SQUID
Kyushu Univ.	rf sputtering	chemical etching	step edge junction
ETL	coevaporation	laser etching	Bi-Sr-Ca-Cu-O film

제 2 절 Chemical Etching에 의한 미세형상화

본절에서는 여러조건에서 제작한 박막을 이용하여 microbridge형 조셉슨 접합과 SQUID를 제작했다. 이때 조셉슨접합은 박막에 자연적으로 존재하는 grain boundary를 이용한 것이므로 Fig. 3-1-1의 (a)의 경우에 해당한다. 실험에 사용된 박막은 모두 $\text{SrTiO}_3(100)$ 면위에 입힌 YBCO박막이었다. 박막은 각각 600°C 에서 coevaporation법에 의해 (film1), 720°C 에서 rf sputtering법에 의해 (film2), 840°C 에서 CVD법에 의해 (film3) 제조되었으며 박막제조시의 온도에 따른 patterning상태를 살펴보았다.

각 박막의 x선 회절무늬를 관찰한 결과 Fig. 3-2-1에서 처럼 주로 (001) peak들이 나타나는 것으로 보아 박막은 c축이 기판에 수직으로 배열되어 있음을 알 수 있다. 그러나 (004)peak와 (110)peak의 상대적인 강도를 비교해 볼 때 film3가 film1보다 c축 방향으로 더 잘 배열되어 있다고 생각한다. Fig. 3-2-2은 각 박막표면의 SEM 사진이다. Film1은 대체로 둥글고 작은 grain들로 이루어져 있으나 c축 방향으로 더 잘 배열된 film3은 크고 평평한 grain들이 거의 빈틈없이 조밀하게 쌓여 있음을 알 수 있다.

임계온도, 임계전류밀도등 전자기적 성질은 박막을 microbridge 형태로 patterning한 후 측정했다. photolithography법으로 박막위에 원하는 모양을 그린 후 화학적에칭으로 patterning했는데 그 순서는 Fig. 3-2-3과 같다.

1. 기판위에 YBCO박막을 입힌다.
2. Spinner를 이용하여 박막위에 primer를 바른 후 다시 photoresist (p

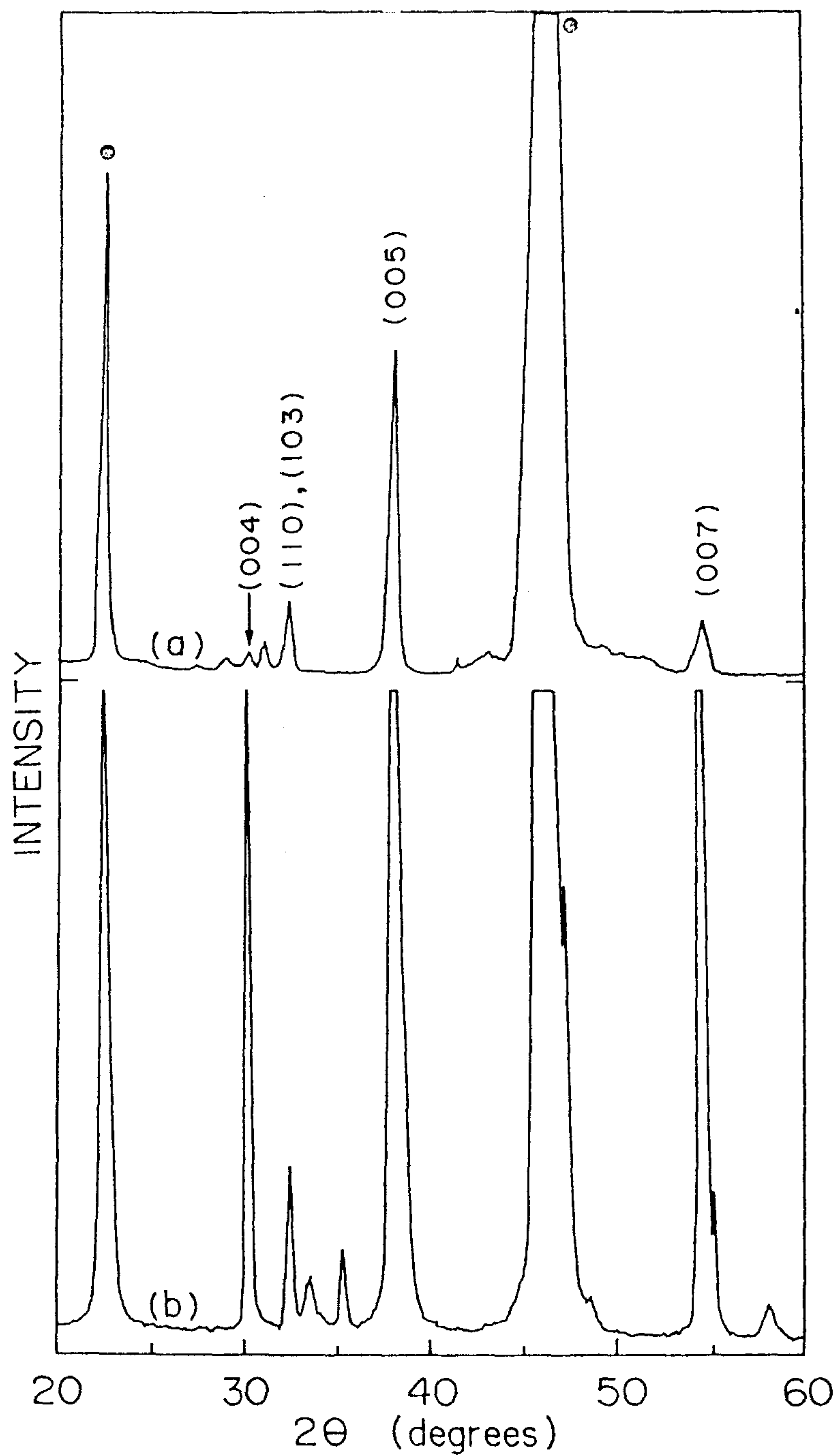


Fig. 3-2-1 X-ray diffraction pattern of YBCO thin film prepared
 (a) by coevaporation at 600 °C
 (b) by CVD at 840 °C
 (●) denotes the peaks of SrTiO₃ substrate



a)



b)

Fig. 3-2-2 Surface morphology of the thin films prepared
(a) by coevaporation at 600 °C
(b) by CVD at 840 °C

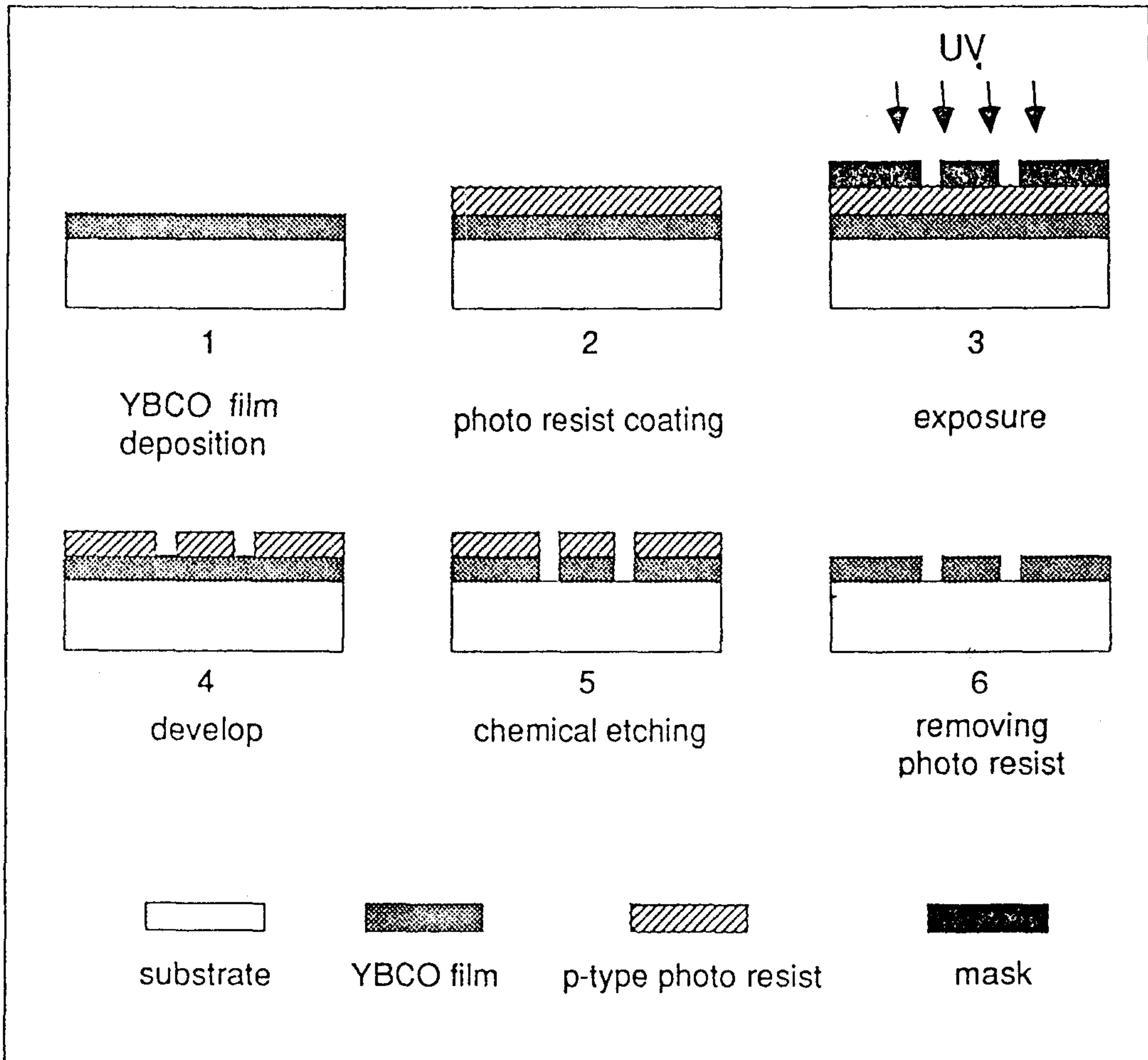


Fig. 3-2-3 Patterning process by photolithography and chemical etching

-type, 1512)를 $1\mu\text{m}$ 정도의 두께로 입히고 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약 20분간 굽는다.

3. Photoresist위에 mask를 올려놓고 수은등으로 약 30초간 감광한다.

이때 p-type photoresist를 사용하므로 에칭될 부분이 감광된다.

4. 눈으로 확인해 가며 현상한다. 현상이 되었다고 생각하면 현미경으로 미세부분까지 자세히 확인한다.

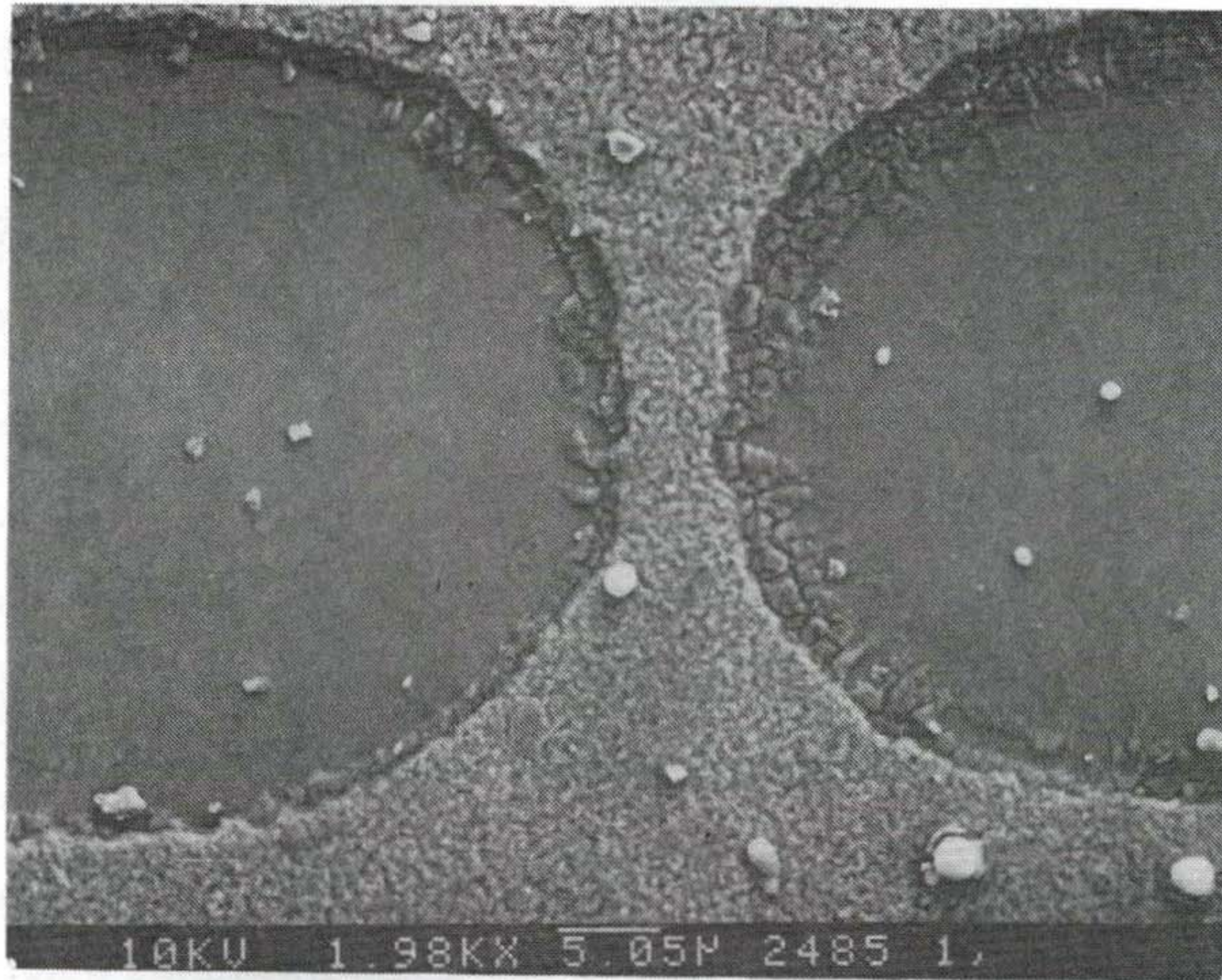
5. 인산 5%(혹은 질산 2%) 수용액으로 에칭한다. “undercutting”효과에 의해 microbridge등 미세부분이 파괴되지 않도록 주의해야 한다.

6. 아세톤으로 남아 있는 photoresist를 제거한다.

Fig. 3-2-4는 위의 방법으로 제작한 microbridge인데 가장자리 부분이 “undercutting”효과에 의해 둥글게, 부분적으로 에칭되었음을 볼 수 있으며 크기는 (폭×길이)는 각각 $5.5\times 40\ \mu\text{m}^2$, $10\times 10\ \mu\text{m}^2$ 이었다. 그림에서 보듯이 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 제작한 film1은 YBCO층이 깨끗이 에칭되었으나 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 제작한 film3는 잘 에칭되지 않았다. 즉 높은 온도에서 제작할 때는 YBCO층이 기판에 단단히 부착되기 때문에 에칭이 잘 되지 않는다고 생각한다. Fig. 3-2-4 (b)의 중간 부분은 과전류가 흘러 microbridge부분이 녹은 것이다. Microbridge부분이 녹기전에는 실온에서 위, 아래부분간의 저항이 19Ω 이었으나 녹은 후에는 무한대가 되었다. 즉 film3의 경우 microbridge의 양쪽에 아직 에칭되지 않은 YBCO가 남아 있지만 인산수용액에 노출된 동안 초전도성이 깨어져서 더이상 microbridge를 이루는 데에는 전혀 영향을 끼치지 못함을 알 수 있다.

4단자법으로 임계온도, 임계전류밀도를 측정했으며 각 lead선은 silver paste로 접착했다. Fig. 3-2-5는 patterning한 후 pulse모양의 dc전류를

(a)



(b)

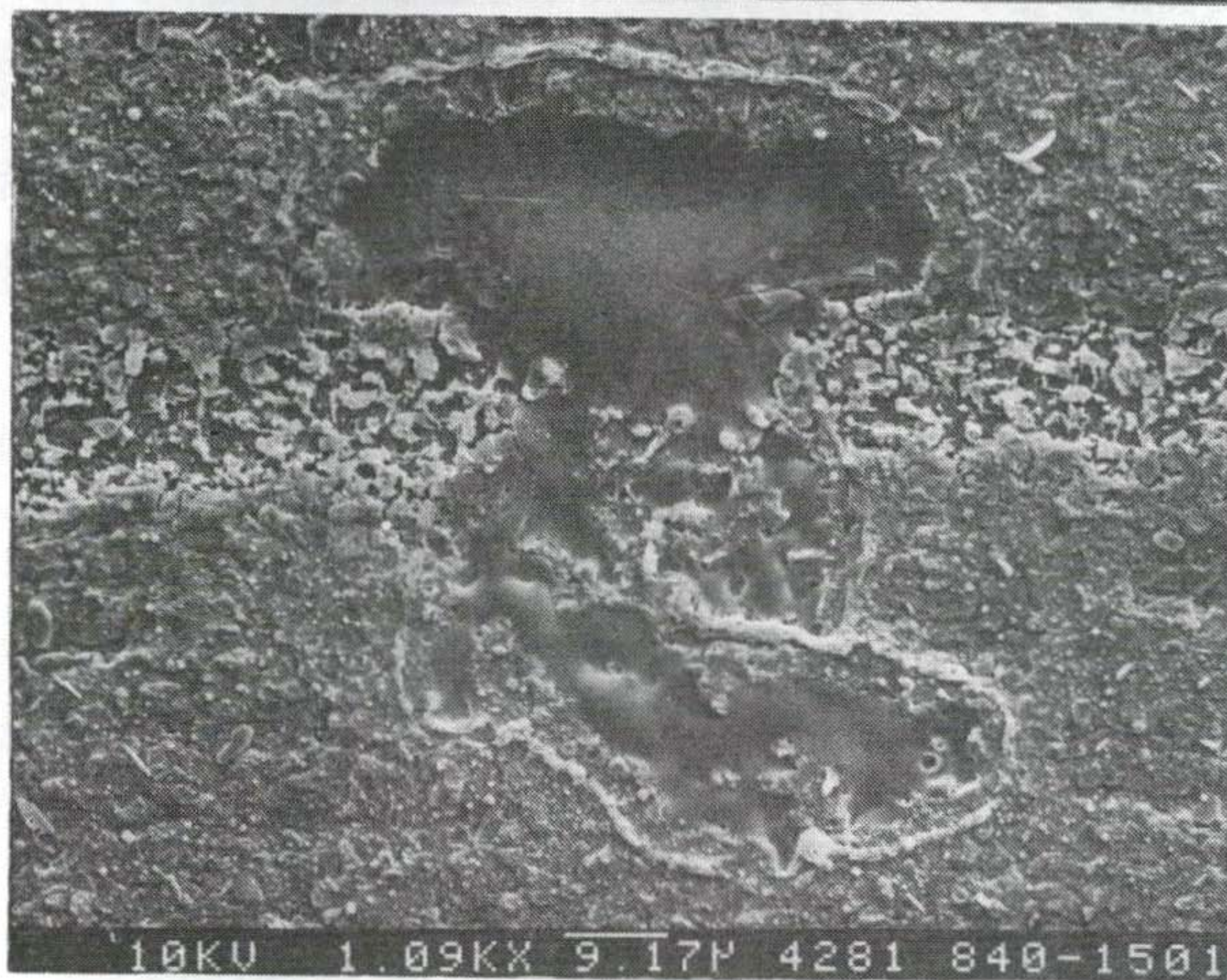


Fig. 3-2-4 SEM photograph of the microbridge fabricated with films of (a) coevaporation and (b) CVD. Microbridge (b) was damaged by overcurrent during the measurement

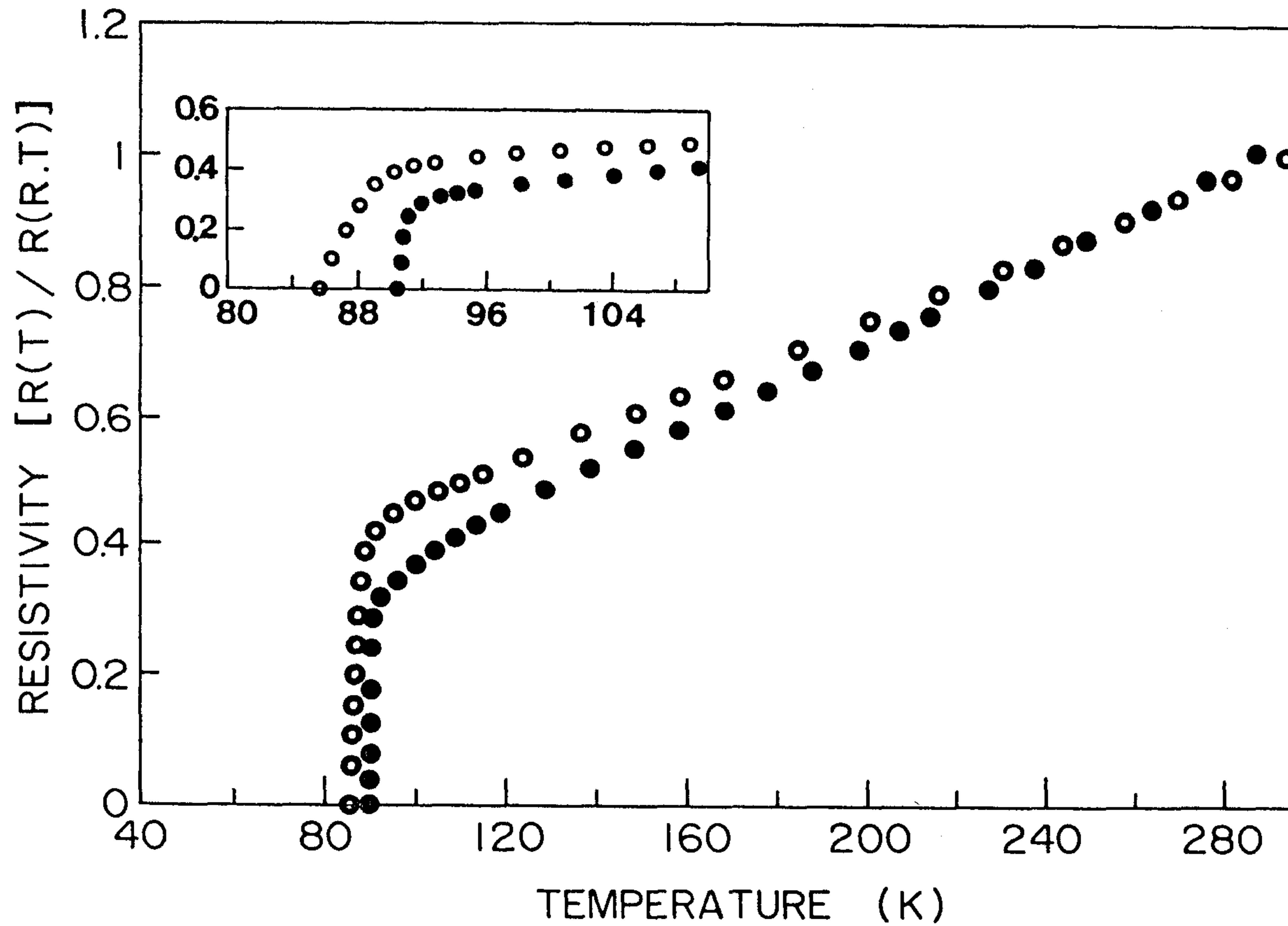


Fig. 3-2-5 Temperature dependence of the normalized resistance of patterned YBCO thin film prepared by (○) coevaporation and (●) CVD. Resistivity of (○), (●) are $8.14 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ and $2.32 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ at room temperature.

흘려주며 각 film의 저항을 측정한 결과인데 측정시 흘려준 전류는 film1, film3의 경우 각각 $10^{-7}A$, $10^{-6}A$ 였다. $T_c(\text{zero})$ 는 각각 86 K, 90.5 K이며 film3가 T_c 가 높을 뿐만아니라 전이온도폭도 1 K정도로 film1보다 좁았다. 또한 patterning하기 전·후 임계온도는 거의 변화가 없었다. Transport current 측정법으로 임계전류밀도를 측정했다. Fig. 3-2-6은 T 부근에서 온도에 따른 임계전류밀도를 측정한 결과인데 온도가 감소할 수록 임계전류밀도는 증가했으며 77 K에서 film1과 film3의 임계전류밀도는 각각 $49,360 A/cm^2$, $508,750 A/cm^2$ 였다.

전자소자로서의 가능성을 알아보기위해 전자파에 대한 microbridge의 반응을 조사했다. Fig. 3-2-7은 77 K에서 Fig. 3-2-4의 (a)에 나타낸 microbridge의 I-V곡선인데 바깥쪽 곡선은 전자파를 가하지 않았을 때의 결과이고 안쪽곡선은 94 GHz의 전자파를 가했을 때의 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전자파를 가하면 J_c 는 조금 줄어들고 또한 I-V 곡선상에 미약하나마 규칙적인 형태가 나타난다. 조셉슨접합과 전자파가 결합할 때 나타나는 Shapiro step⁸⁾은

$$V_n = \frac{nh}{2e} \nu_0$$

에서 나타나므로 본실험에서 처럼 $\nu_0=94$ GHz의 전자파를 사용할 경우 Shapiro step사이의 간격은 $\Delta V \simeq 0.194$ mV이다. 그러나 Fig. 3-2-7에서는 step 사이의 거리도 약 0.1 mV로 작을 뿐만아니라 일정하지도 않으므로 Shapiro step이라고 보기는 어렵다. 즉 본실험에서 처럼 SrTiO₃위에 입힌 YBCO박막으로 제작한 microbridge에 대해서는 Shapiro step을 잘 관찰할 수 없었는데 이는 SrTiO₃의 유전손실이 커서 YBCO microbridge와 전자

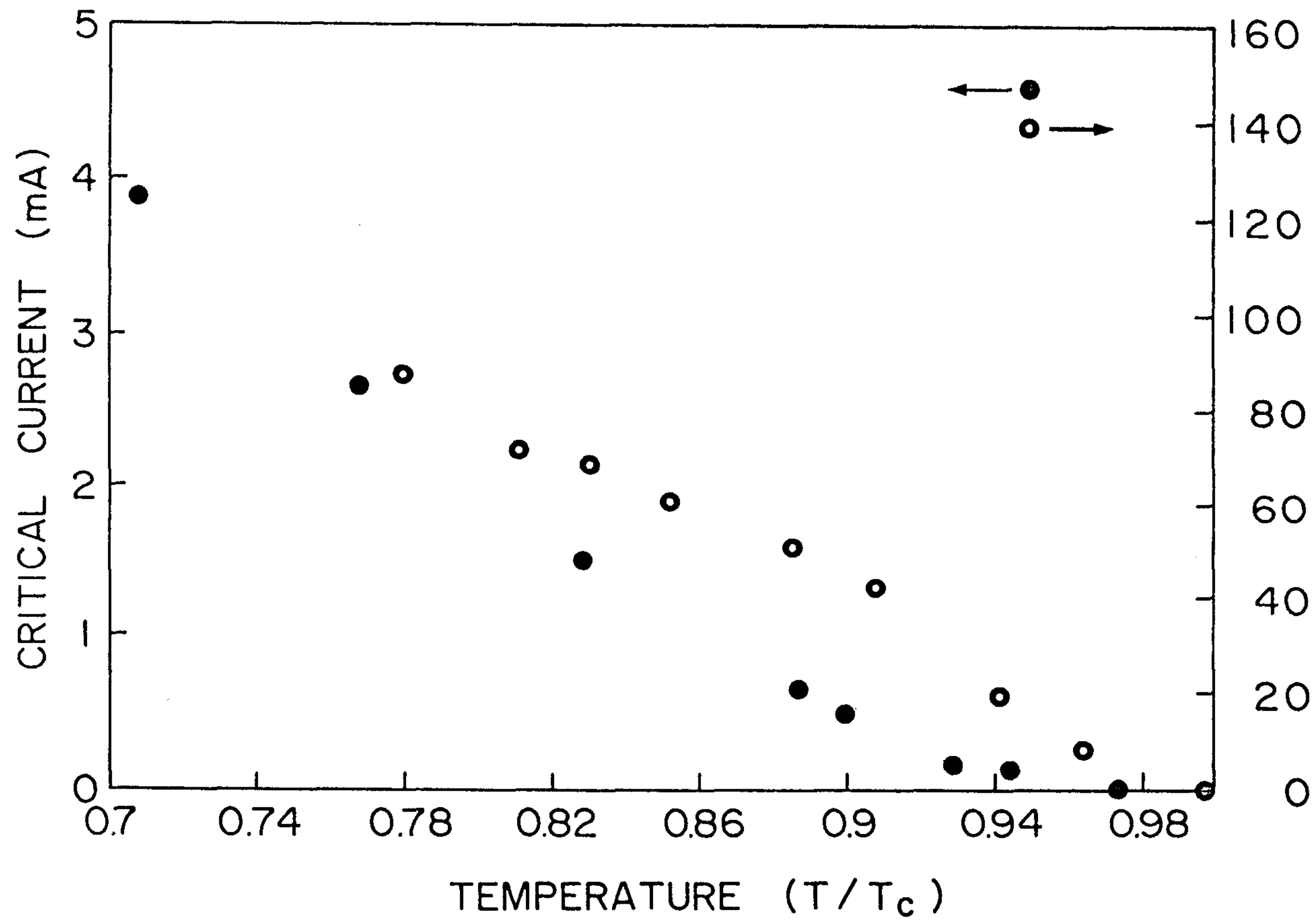


Fig. 3-2-6 Temperature dependence of the critical current of the microbridges shown in Fig. 3-2-4. (●), (○) denote coevaporation and CVD respectively.

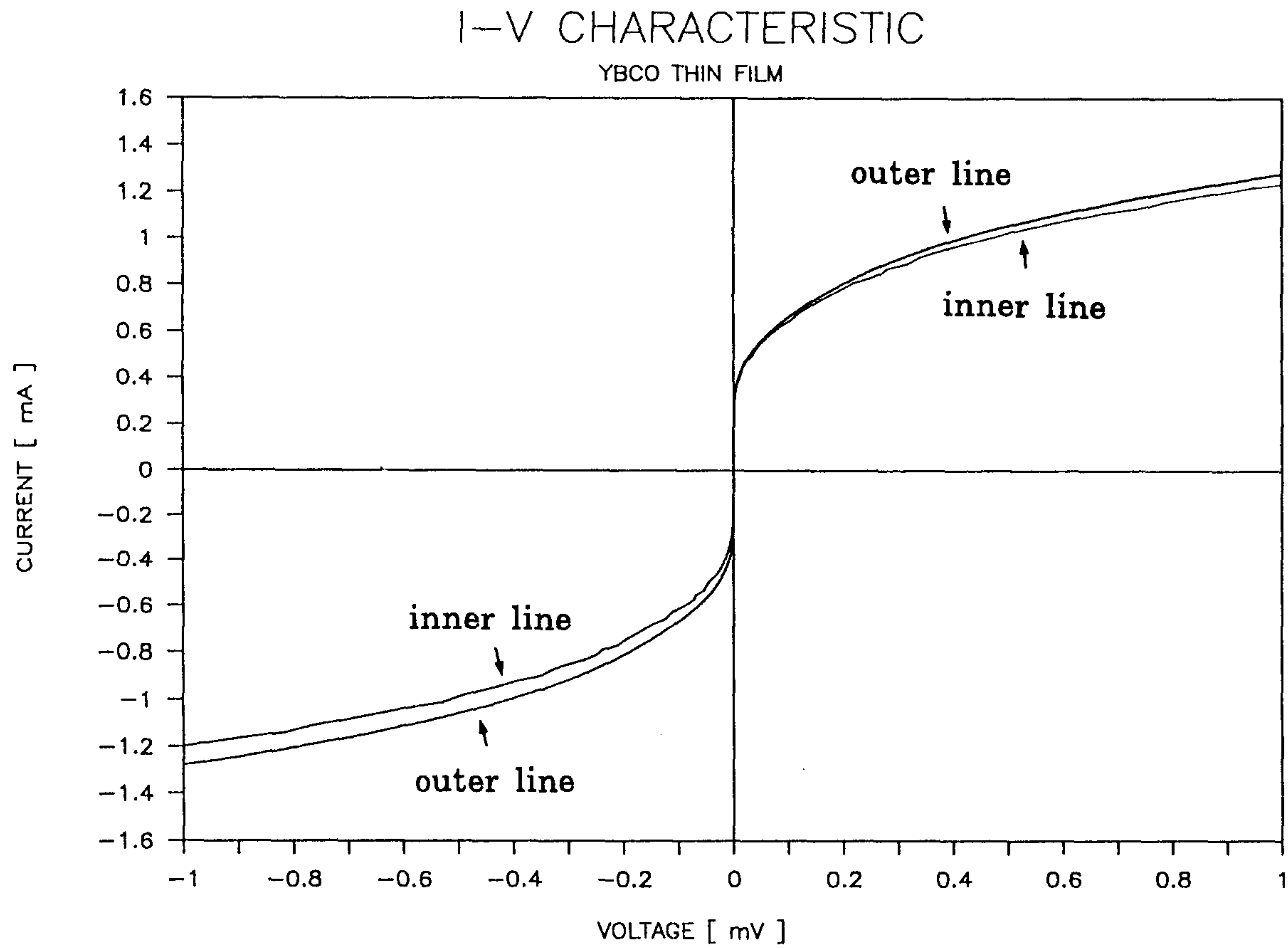
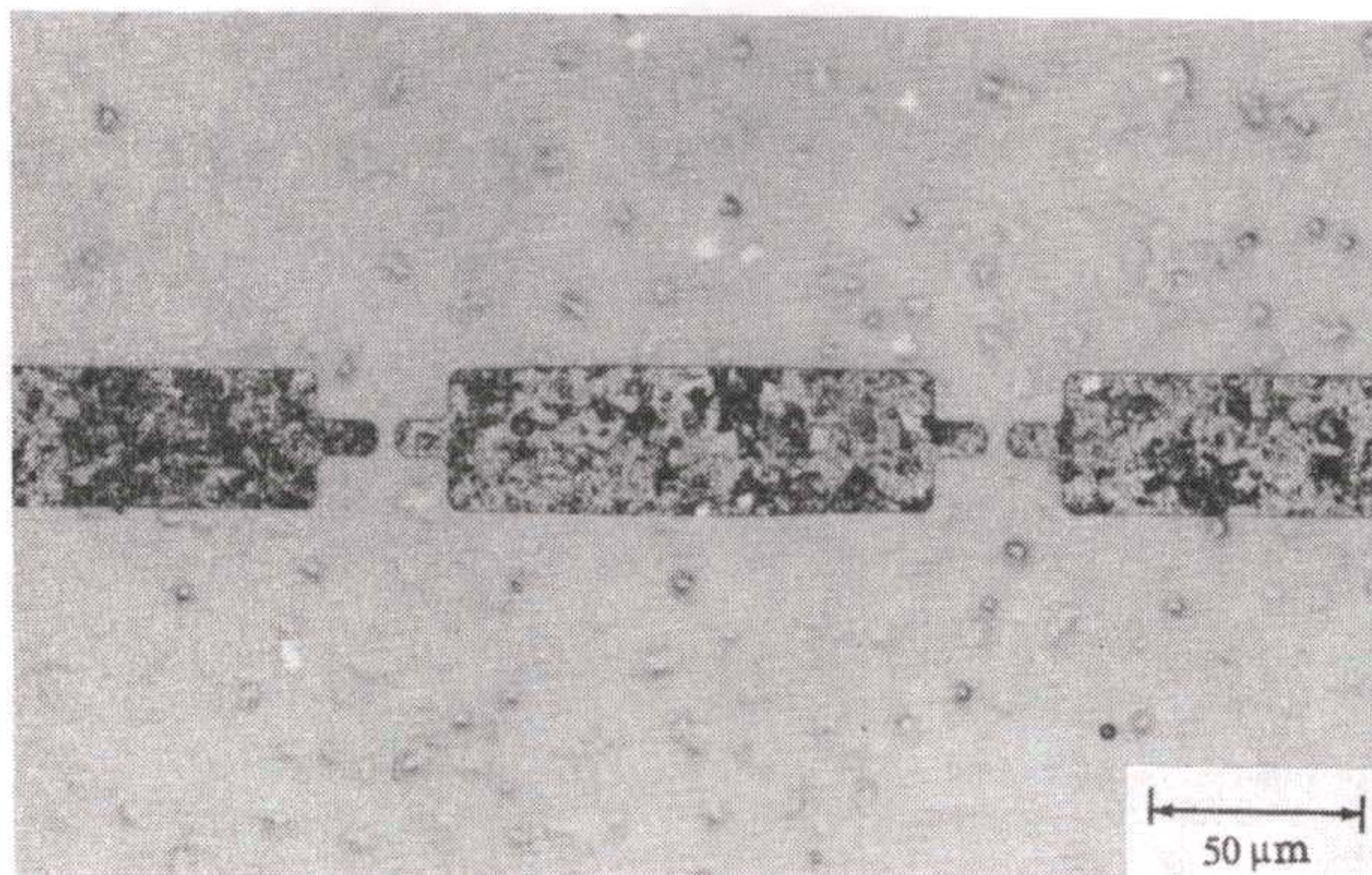


Fig. 3-2-7 I-V characteristic of the microbridge shown in Fig. 3-2-4
(a) with(inner line) and without(outer line) electromagnetic wave

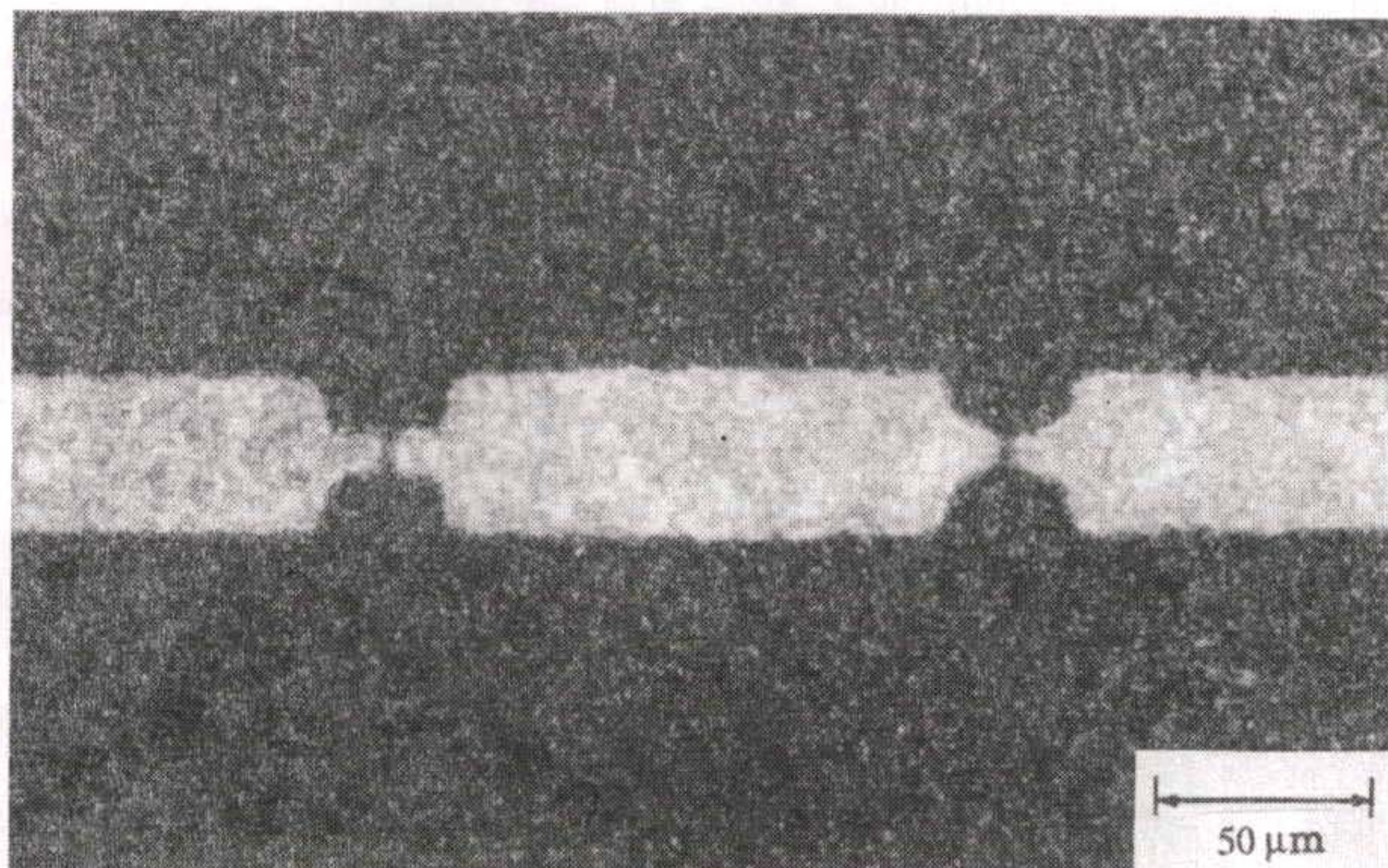
파가 잘 결합할 수 없기 때문이라고 생각한다. 현재 유전손실이 작은 MgO와 LaAlO_3 위에 제작한 고온초전도 박막을 이용한 microbridge와의 전자파결합 실험을 계속하고 있다.

YBCO박막을 이용하여 간단한 SQUID를 제작해 보았다. SQUID는 양자 현상을 이용하여 극히 미약한 전자기적 신호를 검출하도록 고안된 장치로서 조셉슨접합, pick-up coil, multiturn input coil로 이루어지는데 여기서는 조셉슨접합 2개로 이루어진 dc SQUID를 제작했으며 그 편광현미경 사진을 Fig. 3-2-8 나타내었다. Fig. 3-2-8의 (a)와 (b)그림은 각각 Fig. 3-2-3에서 4번과정과 7번과정이 끝난 상태의 그림인데 pattern의 가장자리 부분이 undercutting효과에 의해 둥글게 에칭되었음을 볼수 있다. 이는 3-2-3의 4번과정까지는 동일하지만 5번과정에서 화학적 에칭 대신 이온 milling으로 YBCO층을 약 7시간동안 에칭한 결과인 Fig. 3-3-6의 (a)와 비교해 보면 더욱 명확히 알수 있다. 즉 화학적 에칭은 이온 milling에칭에 비해 빨리, 손쉽게 할 수 있으나 미세한 부분을 patterning하는데에는 어려움이 따를 것으로 생각된다.

또한 Fig. 3-2-8의 (b)를 자세히 보면 화학적에칭이 된 부분에 아직 YBCO박막이 어느정도 남아있음을 알 수 있다. 여기서 사용된 박막은 720°C 에서 rf sputtering으로 제작한 film2이다. Fig. 3-2-4의 결과와 비교할때 600°C 에서 제작한 film1이 가장 잘 에칭되었으며, 그다음이 720°C 에서 제작한 film2, 그리고 840°C 에서 제작한 film3은 에칭이 잘 되지 않음을 알 수 있다. 즉 박막제작시 기판의 온도가 높으면 YBCO층이 기판에 단단히 부착되어 에칭이 잘 되지 않는다고 생각되며 화학적 에칭법으로 patterning할 때 깨끗한 모양을 얻기 위해서는 가급적 낮은



a)



b)

Fig. 3-2-8 SQUID fabricated using the thin film prepared by rf sputtering at 720 °C
 (a) After process 4 in Fig. 3-2-3
 (b) After process 6 in Fig. 3-2-3
 Width of microbridge is 2.5 μm and inner area of SQUID is 38 × 135 μm²

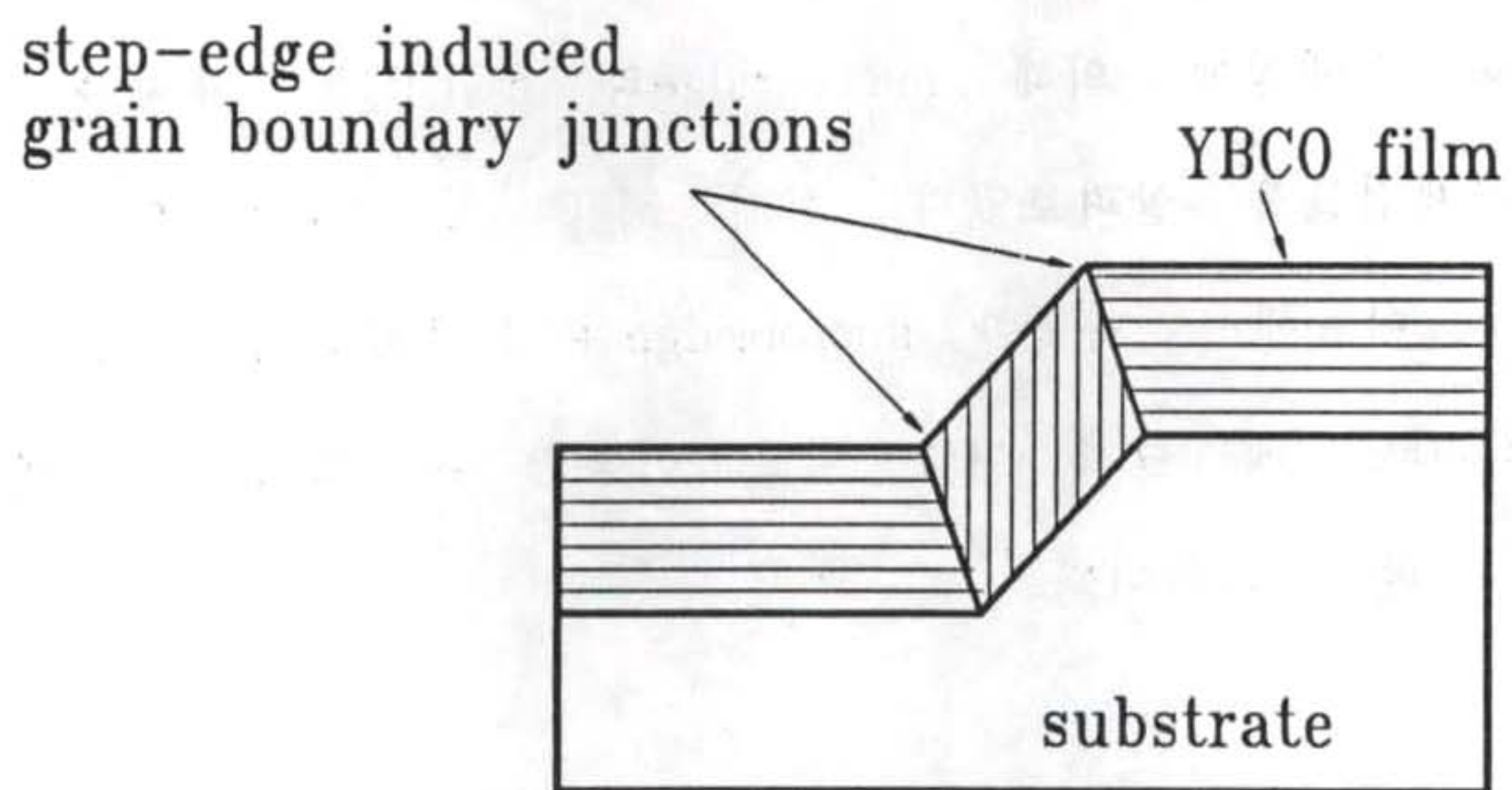
온도에서 물성이 좋은 초전도박막을 제작해야 함을 알 수 있다.

지금까지 화학적에칭에 의해 microbridge와 SQUID를 제작한 결과와 그에 따른 문제점들을 살펴보았다. 현재 MgO, LaAlO₃등 다른 기판에 제작한 박막을 이용해서 제작한 microbridge와 SQUID의 물성을 측정하고 있으며 2,3차년도에 걸쳐 다층박막을 이용한 edge접합형, 조셉슨소자 및 SQUID를 개발할 계획이다.

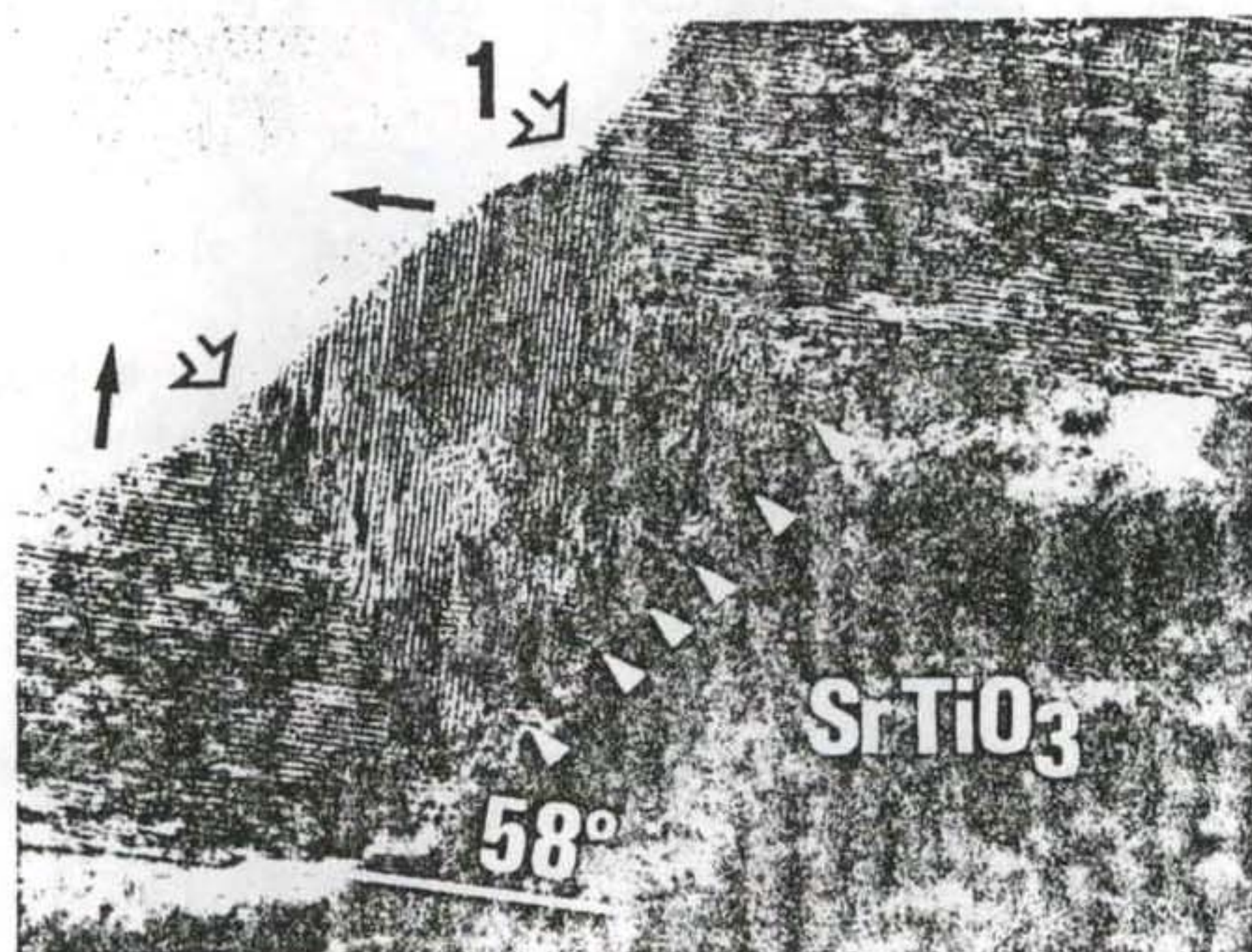
제 3 절 Ion Milling에 의한 Step Edge Junction 제작

본 연구에서는 고온초전도체 dc SQUID를 artificial GB junction 또는 edge junction을 제작하여 만드는 방법을 연구하고 있는데, 그 일차적인 단계로서 step edge junction제작을 연구하였으며, 이는 장차 edge junction을 이용한 응용에도 그 제작기술이 쓰일 수 있기 때문이다.

고온초전도체 step edge junction은 저온초전도체의 경우와는 다르다. 우선 고온초전도체의 경우는, 좋은 특성을 갖기 위해서는 박막이 epitaxial해야 하고, 짧은 coherence length로 말미암아 단순한 narrow constriction만으로 Josephson효과를 얻을 수 없다. 실제로는 Fig. 3-3-1 (a)와 같이 step부분에서 박막 성장조건이 달라서 증착된 박막의 결정축 방향이 평면부분과는 다르다는 것이 발견되었다. 다시 말하자면, 또다른 형태의 natural grain boundary junction인데, 그림에서 나타난 대로 double junction구조를 가지지만 두 junction의 critical current의 차이 때문에 그중 하나만 작동하게 된다.



(a)



(b)

Fig. 3-3-1 Crystal orientation of the deposited YBCO thin film near the step edge. (b) is a transmission electron microscope picture of a step-edge junction (from "Physics Today", June, 1991).

본 연구에서는 step edge를 두 가지 다른 방법, 즉, Ar 기체를 사용한 ion milling과 dc sputtering으로 제작하였다. 초전도박막은 YBCO박막을 사용하고, 기판은 비교적 초전도 특성이 잘 나오는 $\text{SrTiO}_3(100)\text{cut}$ 을 주로 사용하였으며, 표면은 제작하기전 factory polished 또는 알루미나 powder로 polish하였는데, 표면거칠기를 $1\ \mu\text{m}$ 이내로 제한하였다.

Fig. 3-3-2는 dc sputtering으로 기판에 step edge를 제작하는 과정을 보여주고 있다. 우선 기판 위에 standard photolithography 방법으로 photoresist마스크를 제작하고, 그 위에 YBCO박막을 약 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도로 두 겹께 입힌 다음, lift-off방법으로 원하지 않는 부분을 제거한다. 다음에, 남은 YBCO박막을 마스크로 사용하여 기판을 dc sputtering으로 식각한다. 남은 YBCO박막은 희석된 인산이나 초산을 사용하여 제거하거나, 아예 YBCO박막이 완전히 없어질 때까지 식각을 하였는데, 후자의 경우가 보다 step크기를 조절하기 쉬워 많이 사용하였다.

기판식각에 사용한 dc sputtering은 박막을 제작하는 system을 사용하였고, 기판을 target위에다 직접 올리거나 기판을 부착한 stainless steel 판을 target 대신에 cathode에 붙여서 식각하였다. 여기에서 YBCO박막을 식각 마스크로 사용한 이유는 SrTiO_3 기판과 식각되는 정도가 거의 비슷해서 step edge의 높이를 원하는 크기로 조절하기가 용이하기 때문이다. YBCO박막 마스크를 인산이나 초산을 이용하여 etching방법으로도 제작하였는데, 마스크의 경계면이 산의 공격을 받아 손상이 심하여 well-define된 깨끗한 마스크를 얻을 수 없었다.

이 방법을 사용하여 제작한 YBCO 마스크와 step edge의 광학현미경 사진이 Fig. 3-3-3에 나타나 있다. Fig. 3-3-3 (a)의 마스크는 비교

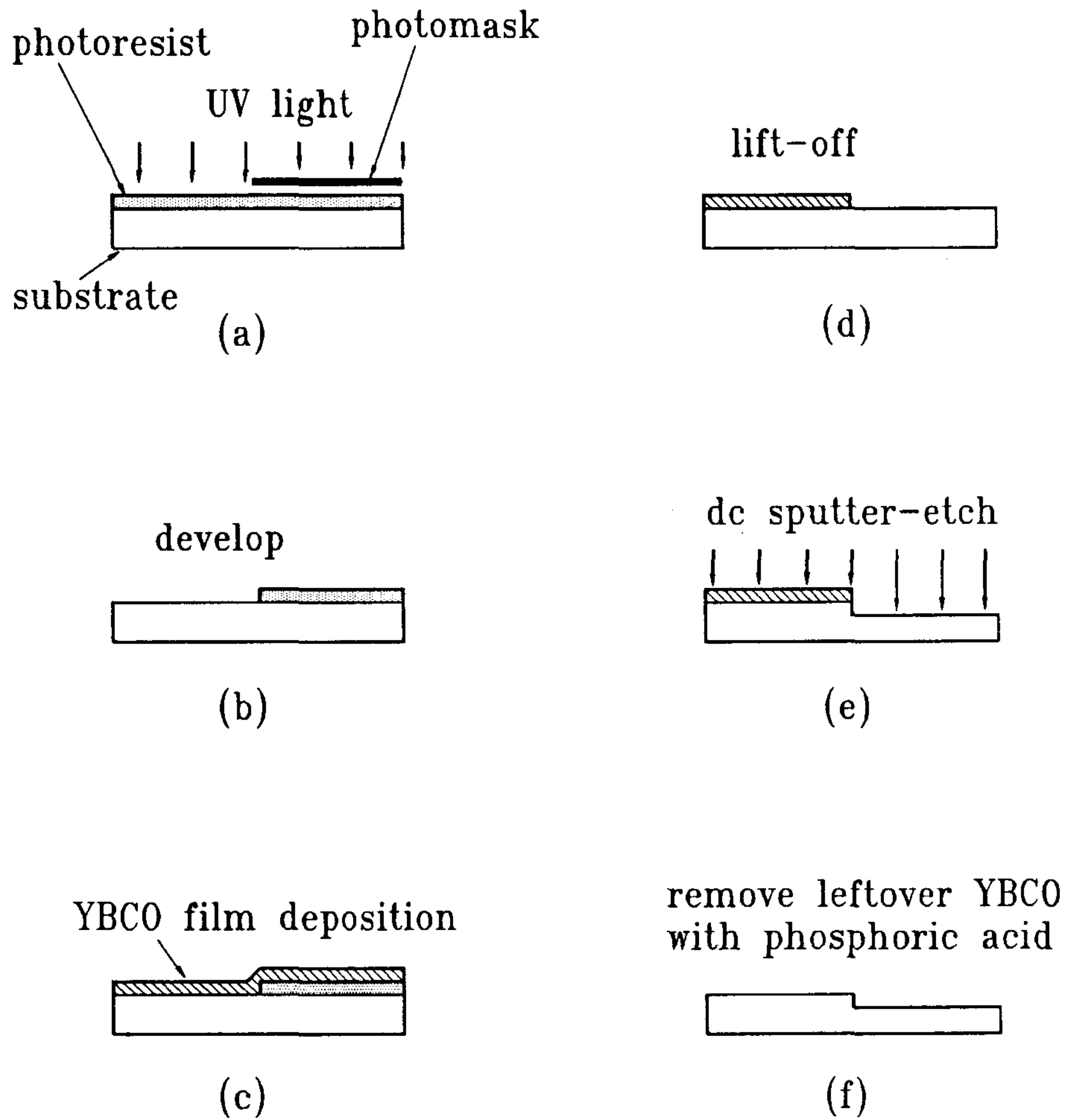


Fig. 3-3-2 Processes of the substrate step-edge fabrication with dc sputter-etch technique

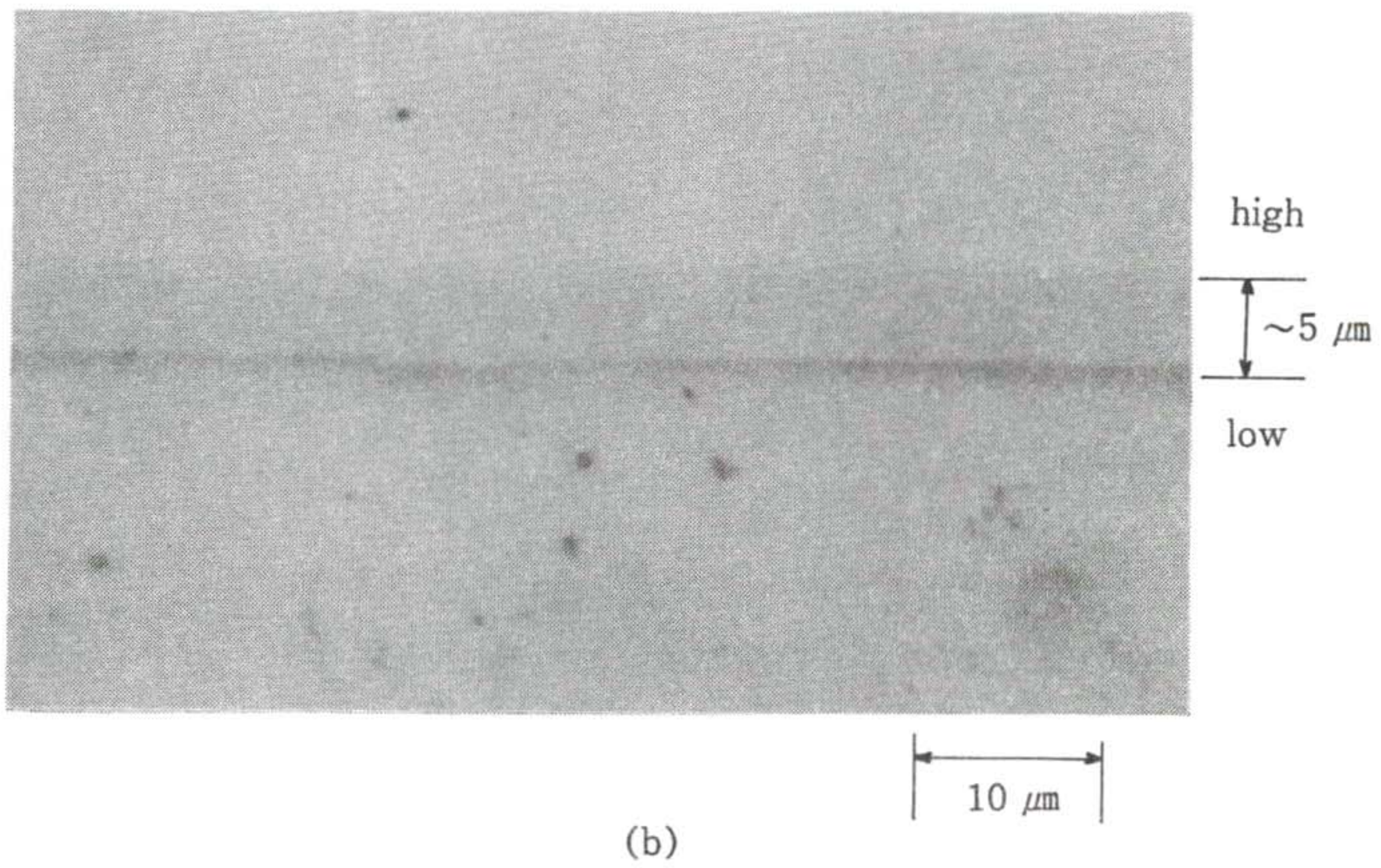
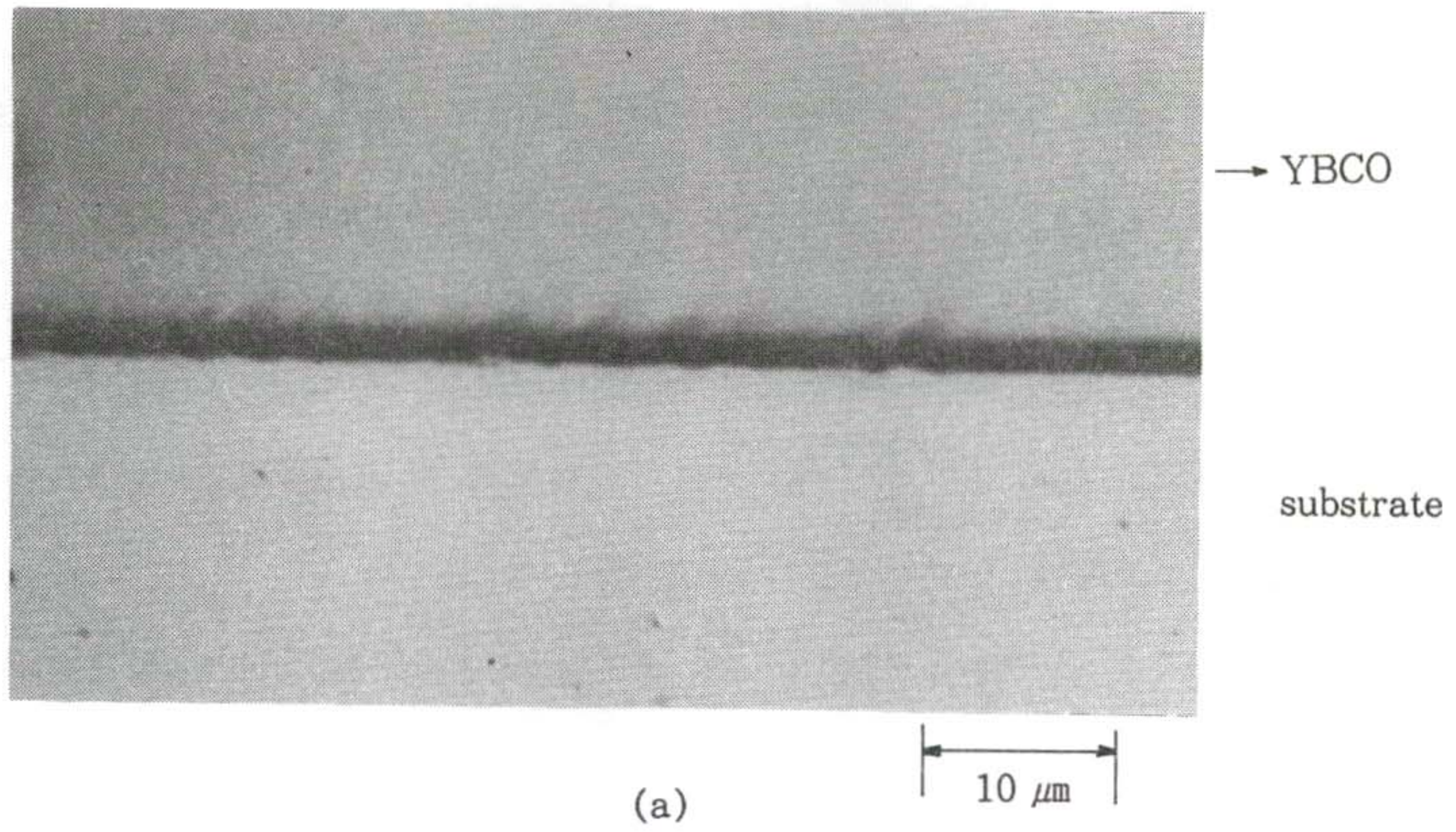


Fig. 3-3-3 (a) YBCO film mask used for the sputter-etch of the substrate.
 (b) Sputter-etched edge of the substrate

적 경계면이 좁게 이루고 있음을 보여주고 있다. Step의 폭이 약 $5\ \mu\text{m}$ 정도로 $1.1\ \mu\text{m}$ 의 높이에 비하여 SQUID loop를 제작하기에는 다소 크다. 여기에서 step이 완만하게 된 원인은 sputtering할 때에 chamber내의 Ar 기체의 압력이 높아서 (약 20 mTorr) Ar이온들의 scattering이 심하고, 이로 인해서 sputtering 이온들의 입사방향이 산만하기 때문이다. 보다 well-define된 step edge를 제작하기 위하여서는 sputtering기체의 압력을 최소한으로 줄여야 한다는 결론을 얻었다.

또 한편, dc sputtering대신에 ion gun을 사용한 ion milling방법을 써서 step edge를 제작하였는데, ion milling식각공정은 Fig. 3-3-4에 그림으로 나타나 있다. 앞서와 마찬가지로, photoresist마스크를 만든 다음, 곧바로 ion milling으로 기판을 식각하고 photoresist를 아세톤으로 제거한다.

Photoresist의 두께는 약 $1.5\ \mu\text{m}$ 내외였다. Photoresist는 YBCO박막과는 달리 SrTiO_3 기판보다도 식각속도가 훨씬 작아서 $1\ \mu\text{m}$ 정도의 기판 식각 후에도 거의 대부분 남아 있었다. 사용한 ion beam은 약 500 eV의 에너지를 가졌으며, low current였기 때문에 식각속도가 늦어 직경 약 5 mm로 focussing하여 사용하였다. 식각지속시간은 약 3~5시간 정도로 중단없이 하였는데 high current beam과는 달리 heating때문에 일어나는 photoresist의 경화 문제가 없었다.

Ion milling방법으로 제작된 step edge부분의 광학현미경 사진이 step 높이를 측정하기 위해 찍은 546 nm파장의 편광간섭사진과 함께 Fig. 3-3-5에 보이고 있다. Fig. 3-3-5 (a)를 보면 step의 폭이 Fig. 3-3-3 (b)와 비교하여 훨씬 좁고, Fig. 3-3-5 (b)로부터 계산한 step의 높이 $1.1\ \mu\text{m}$ 과 거의 비슷한 $1.5\ \mu\text{m}$ 임을 쉽게 알 수 있으며, photoresist 마스크

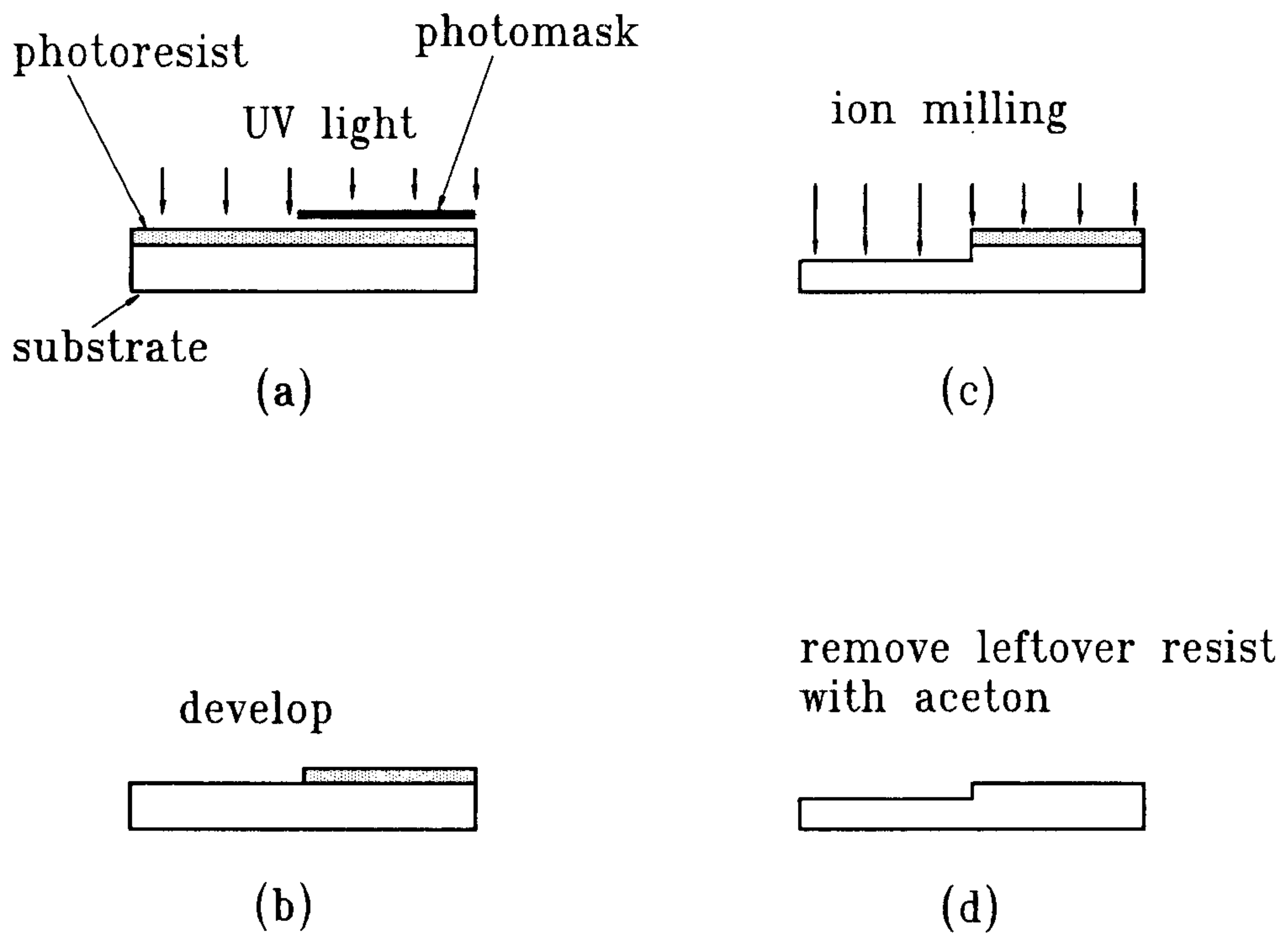


Fig. 3-3-4 Processes of the substrate step-edge fabrication with ion milling technique.

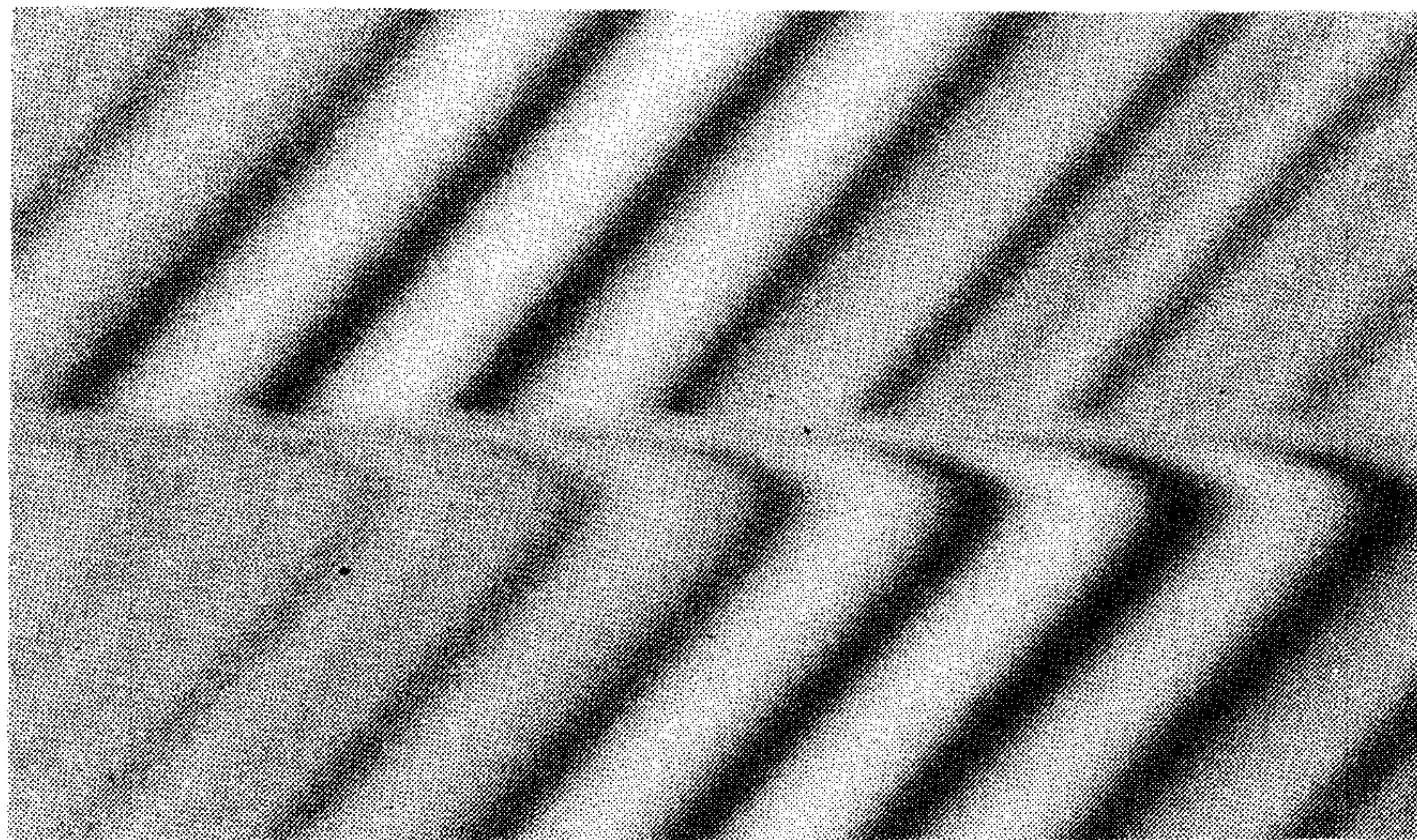
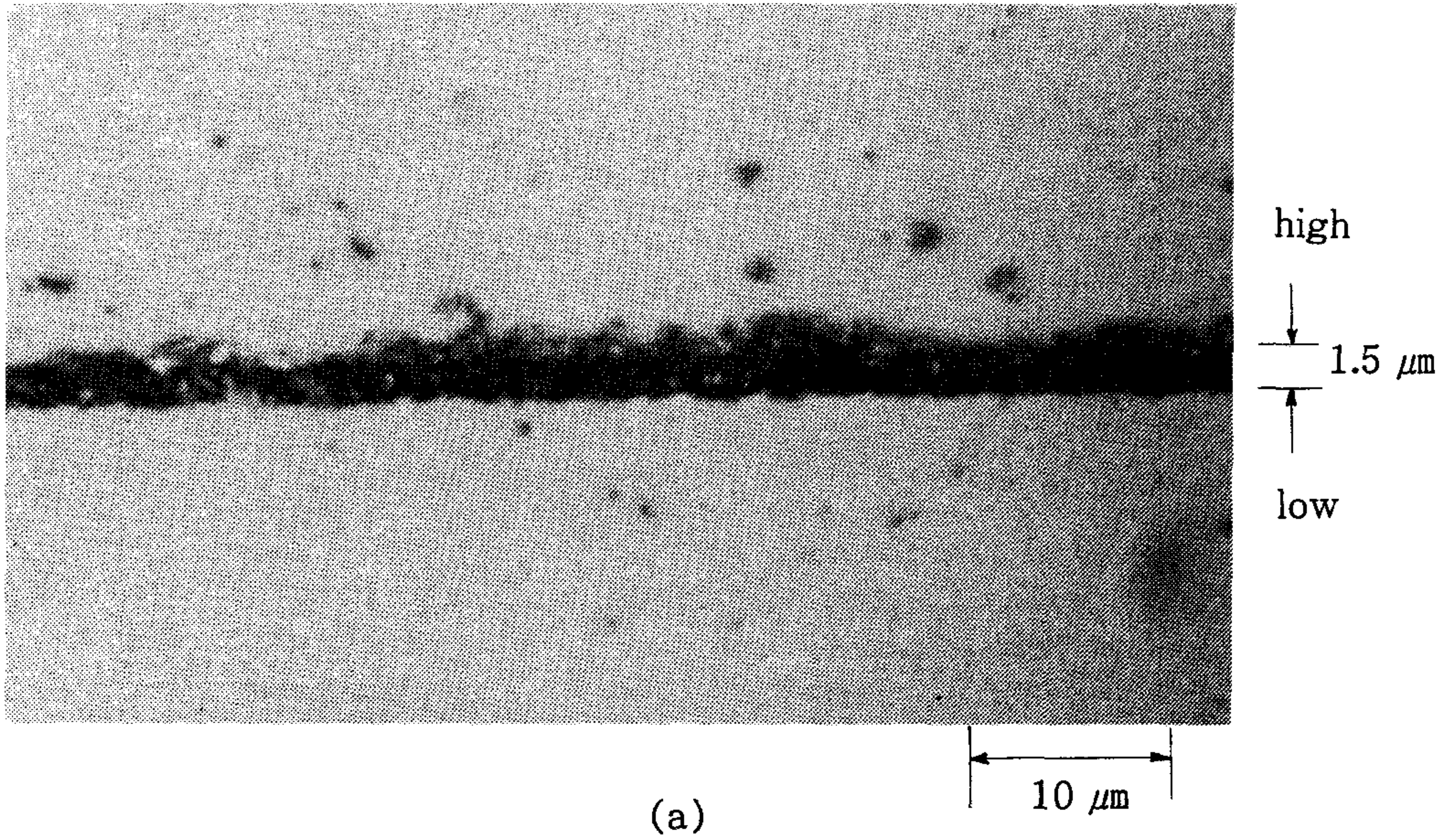


Fig. 3-3-5 (a) Ion-milled substrate step-edge. Sharp edge has been accidentally chipped off due to rubbing to remove left-over hardened photoresist.

(b) Interference pattern of 546 nm wavelength light for step height measurement. One step shift corresponds to 273 nm height.

의 경계면의 경사와 비슷한 크기이다. 이와같이 경계면이 sharp한 이유는 photoresist를 마스크로 사용했을 경우에 ion milling의 selectivity가 좋을 뿐만아니라, 무엇보다도 chamber내의 기체압력이 낮아 ion의 scattering이 작고, 따라서 식각 beam의 방향성이 뛰어나기 때문이다.

Ion milling을 이용한 YBCO step edge junction 및 SQUID의 현미경 사진이 Fig. 3-3-6 (a)에 나타나 있다. Step이 만들어진 기판 위에 초전도 박막을 증착한 다음 photolithography와 ion milling으로 patterning하였다. Step junction의 폭은 약 $5\ \mu\text{m}$, SQUID loop의 크기는 약 $30\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 이다. Fig. 3-3-6 (b)는 ion milling으로 patterning한 $1\ \mu\text{m}$ 폭의 아주 좁은 bridge사진인데, $6\ \mu\text{m}$ bridge폭의 알루미늄박막 마스크를 사용하여 만들었으며, photoresist를 자외선에 overexpose하여 그 폭을 좁혔다. 현재 그 특성을 조사하고 있으며, 이러한 bridge를 step edge에 만들 경우 capacitance가 극히 작은 접합을 제작할 수 있다.

앞으로는 지금까지 축적한 step edge junction제작기술을 활용하여 재현성있는 접합을 제작하고 특성을 연구하며, 이를 이용한 SQUID의 제작 및 그 특성조사를 계획하고 있다. 또한 이 기술을 확장, 궁극적인 Josephson junction 제작법으로 계획하고 있는 edge junction 제작과, 이와 병행하여 bi-crystal 기판 제작 기술개발을 연구하고자 한다.

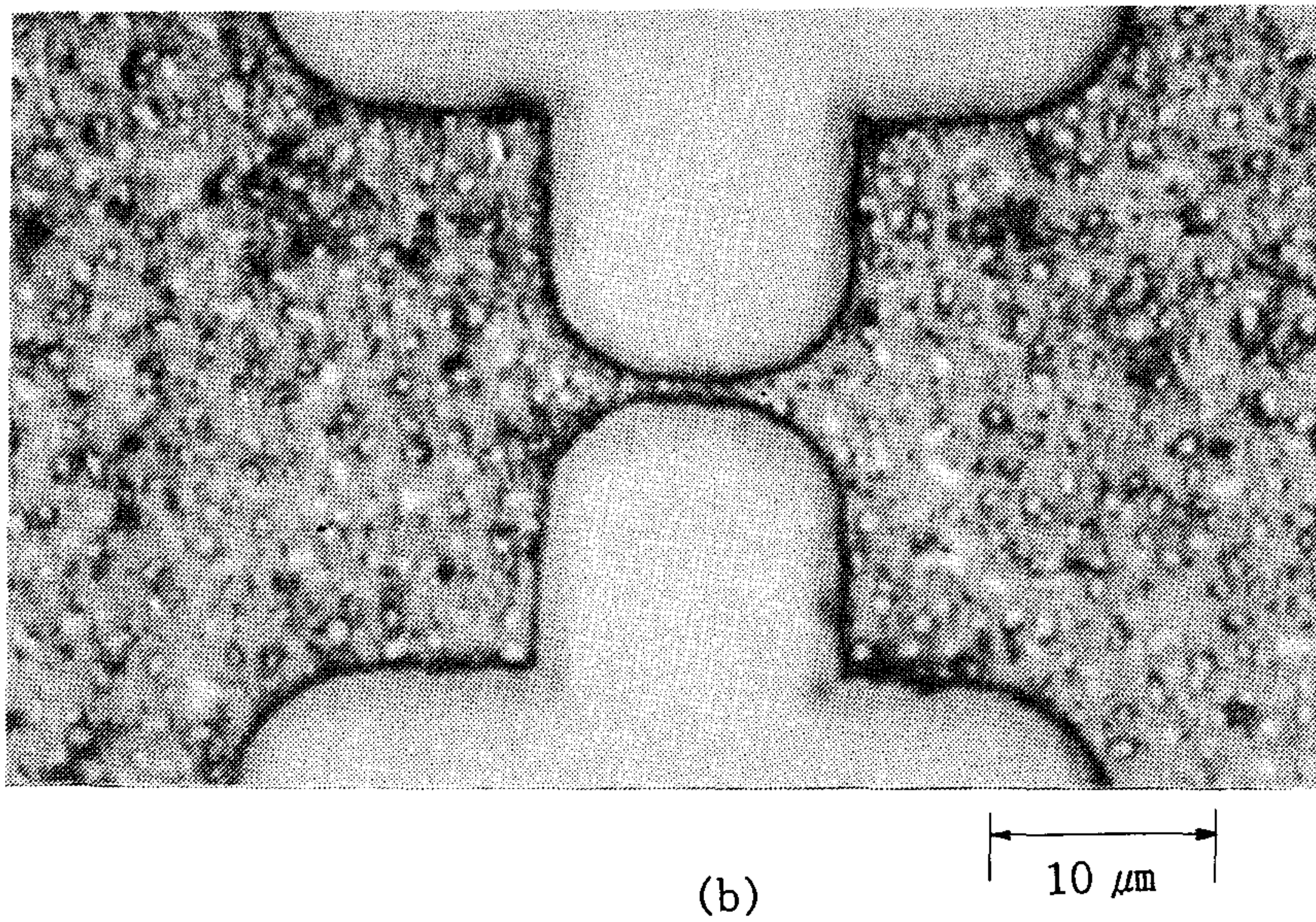
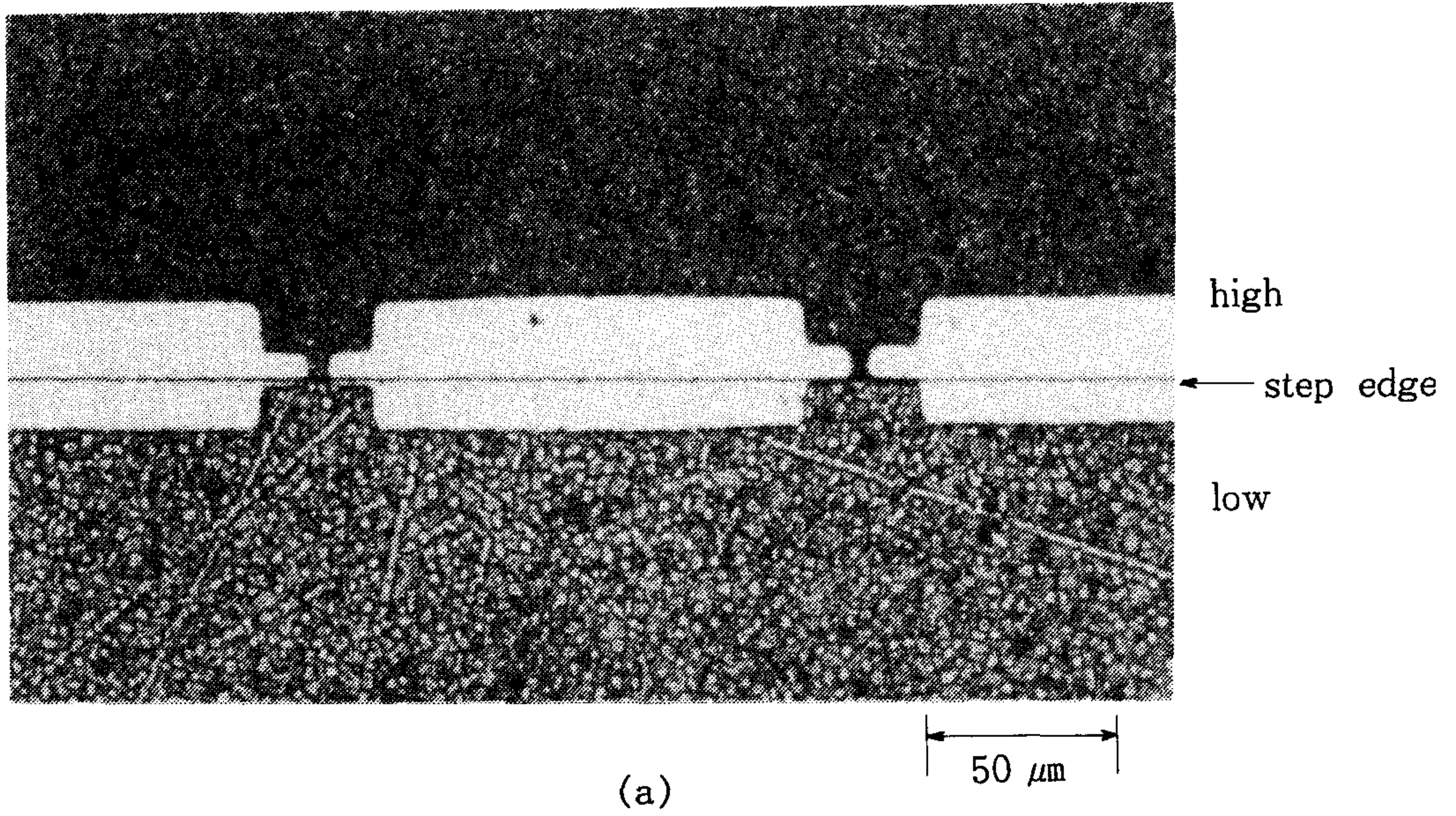


Fig. 3-3-6 (a) SQUID consisting of two $5\ \mu\text{m}$ wide step-edge junctions. The entire structure was patterned with ion milling.
 (b) $1\ \mu\text{m}$ wide YBCO narrow bridge made with ion milling on an overexposed photoresist mask.

제 4 절 결 론

본 장에서는 고온초전도체를 이용해서 조셉슨접합과 SQUID를 개발하고자 한다. 우선 선진 여러 연구그룹에서의 연구동향을 살펴보았다. 초기에는 주로 natural grain boundary를 이용해서 조셉슨접합을 제작했으나 응용가능성이 높지 않아서 현재는 거의 인위적인 grain boundary 접합 및 edge형 접합을 제작하고 있다.

화학적에칭법에 의해 여러가지 조건에서 제작한 YBCO박막을 patterning하였다. 대체로 박막제작시의 온도가 높을수록 박막이 기판에 단단하게 흡착되어 에칭이 잘 되지 않았다. 즉 화학적에칭법에 의해 깨끗한 pattern을 얻기 위해서 가급적 낮은 온도에서 좋은 물성을 갖는 초전도박막을 제작할 수 있는 방법을 찾아야 한다고 생각한다. 또한 이 방법으로는 undercutting효과 때문에 미세부분을 patterning하는데에는 어려움이 따랐다.

본 연구과제에서 목표로 하고 있는 grain boundary junction과 edge junction제작을 위한 일차적인 단계로, step-edge junction을 ion milling과 sputter-etch등 두가지 방법으로 제작하였다. ion milling으로 제작한 step이 기울기가 약 45° 정도로서 sputter-etch방법보다 훨씬 더 sharp한 구조를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R.H. Koch, C.P. Umbach, G.J. Clark, P. Chaudhari and R.B. Laibowitz
Appl. Phys. Lett. 51, 200 (1987).
2. S. Noge, T. Yamashita, Z. Wang, T. Matsui, H. Kurosawa, H. Yamane
and T. Hirai, J.J.A.P. 28, L1581 (1989).
3. D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F.K. LeGoues, Phys. Rev. Lett.
61, 219 (1988).
4. Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, Nature, 332, 139 (1988).
5. R.B. Laibowitz, R.H. Koch, A. Gupta, G. Koren, W.J. Gallagher, V.
Foglietti, B. Oh, J.M. Viggiano, Appl. Phys. Lett. 56, 686 (1990).
6. M. Yoshi, J. Kita, O. Nakatsu and Y. Yamada, J.J.A.P. 30, L587
(1991).
7. D.B. Schwarz, P.M. Mankiewich, R.E. Howard, L.D. Jackel, B.L.
Straughn, E.G. Burhart, A.H. Dayem, IEEE Trans. Magn. MAG25, 1298
(1989).
8. A. Barone and G. Paterno, Physics and Applications of the Josephson
Effect (John Willey & Sons, Inc., New York, 1982) Chap. 1.

제 4 장 YBCO 박막 및 표면의 특성연구

제 1 절 Magnetoresistivity의 각도 의존성 연구

일반적으로 자장하에서 고온초전도체의 저항전이곡선이 종전의 저온초전도체보다 이상하게 훨씬 더 많이 넓어진다는 것은 잘 알려져있으며, 이것은 thermally activated magnetic flux creep이나 flux flow 현상으로 비교적 잘 설명되어왔다.¹⁾ 그러나, 최근 고온초전도체 박막이나 단결정에서 저항측정을 위하여 흘리는 전류와 자장간의 각도를 바꾸어가며 저항을 측정한 실험 결과²⁻⁵⁾가 flux motion model이 예측하는 것과 달라 Lorentz-force-driven flux motion에 근거를 둔 해석에 의문이 제기되고 있다. 다시 말해 flux motion model에 의하면 Lorentz-force가 최대치가 되는 자장과 전류가 수직인 경우 ($H \perp I$) 저항값이 최대값이 되고 Lorentz force가 0이 되는 자장과 전류가 평행인 경우 ($H \parallel I$) 저항값이 최소값이 될 것이라는 것이 예상된다. 그러나 비록 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단결정에서는 flux motion효과가 뚜렷하게 관측되기는 하였지만 다른 실험에서는 $H \perp I$ 의 경우나 $H \parallel I$ 의 경우 거의 같은 값의 저항이 측정되었다. 그래서, 본 연구에서는 고온초전도체에서 Lorentz force가 vortex 움직임에 어떤 영향을 미치는지 좀더 연구하기 위하여 전류와 자장 간의 상대적인 각도를 바꾸어가며 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 저항과 effective pinning energy의 각도 의존성을 조사하였다.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막은 (100) $SrTiO_3$ 기판 위에 chemical vapor deposition

(CVD) 방법으로 제작하였다.⁷⁾ 만들어진 박막은 c 축이 기판표면에 대하여 수직으로 주로 성장하였으며 박막의 두께는 약 0.5 μm 정도였다. 시료는 photolithography와 인산을 사용한 chemical etching을 이용하여 폭 1 mm, 길이 5 mm의 교량모양으로 pattern하였으며 저항은 4단자 방법으로 측정하였다. 저항측정시 전류는 100 μA 를 a 혹은 b 축에 평행하게 흘려주었으며, 솔레노이드 형태의 초전도 자석에 의하여 생성되는 자장은 c 축에 수직되게 걸렸다. 자장하에서 저항의 각도 의존도를 측정하기 위하여 자장과 전류간의 상대적인 방향은 c축을 중심으로 박막을 회전시켜가며 바꾸었다. 시료의 온도는 교정된 carbon-glass thermometer를 사용하여 측정하였으며 온도는 ± 5 mK 내에서 조절되었다.

Fig. 4-1-1은 자장이 걸리지 않았을 때의 저항전이곡선과 2 T의 자장이 걸렸을 때 $\phi=0^\circ$ 과 $\phi=100^\circ$ 에서 측정한 저항전이곡선이다. 여기서 ϕ 는 전류와 자장간의 각도이다. Fig. 4-1-1에서 $\phi=90^\circ$ 대신 $\phi=100^\circ$ 에서의 저항전이곡선이 보고된 이유는 Fig. 4-1-2에서 설명된다. 자장이 없을 때 저항이 0이 되는 온도 T_0 는 90.3 K이며 전이폭 ΔT_c (10% - 90%)는 약 0.8 K이다. 2 T의 자장하에서는 비록 $\phi=0^\circ$ 와 $\phi=100^\circ$ 에서 모두 자장에 의하여 저항전이곡선이 넓어지기는 하였으나 $\phi=100^\circ$ 에서의 저항이 $\phi=0^\circ$ 의 저항보다 더 큰 값을 갖는다. Lorentz force가 없을 때 도 관측되는 자장하에서의 저항전이곡선의 넓어짐은 아래에서 좀더 논의될 것이다. 자장 크기의 의존도를 살펴보기 위하여 8 T의 자장하에서 비슷하게 $\phi=0^\circ$ 와 $\phi=100^\circ$ 에서 저항전이곡선을 측정하였다. 두 각도에서 측정한 전이곡선 간의 차이는 2 T의 자장하에서의 차이보다 더 현격하였으며 이것은 Lorentz-force-driven flux motion model과 일치하는 결과라

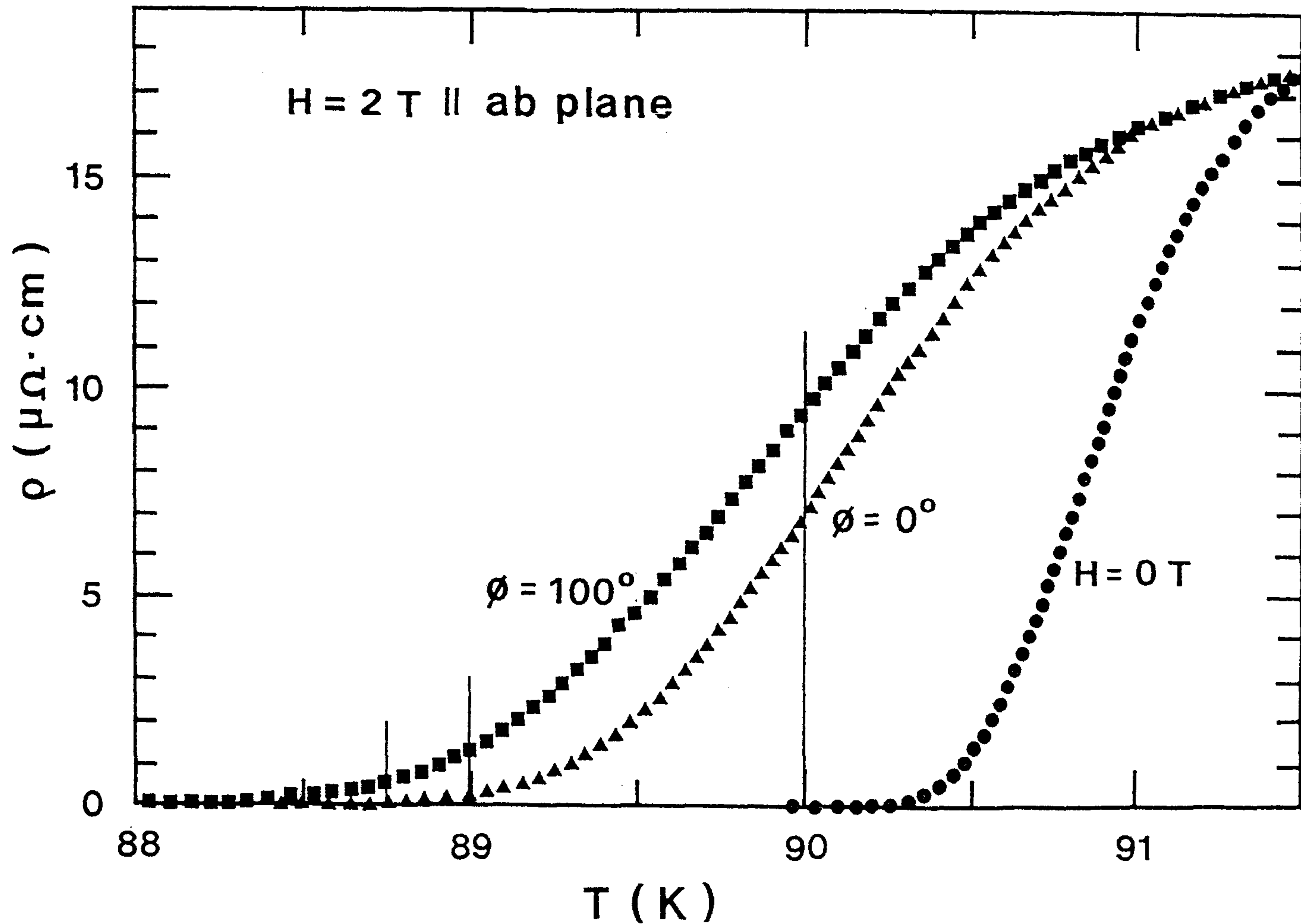


Fig. 4-1-1 Resistive transition in zero and in the magnetic field of 2 T at $\phi=0$ and 100° . The three vertical lines indicate the temperatures, at which angular dependences of the resistivity shown in Fig. 4-1-2 are investigated.

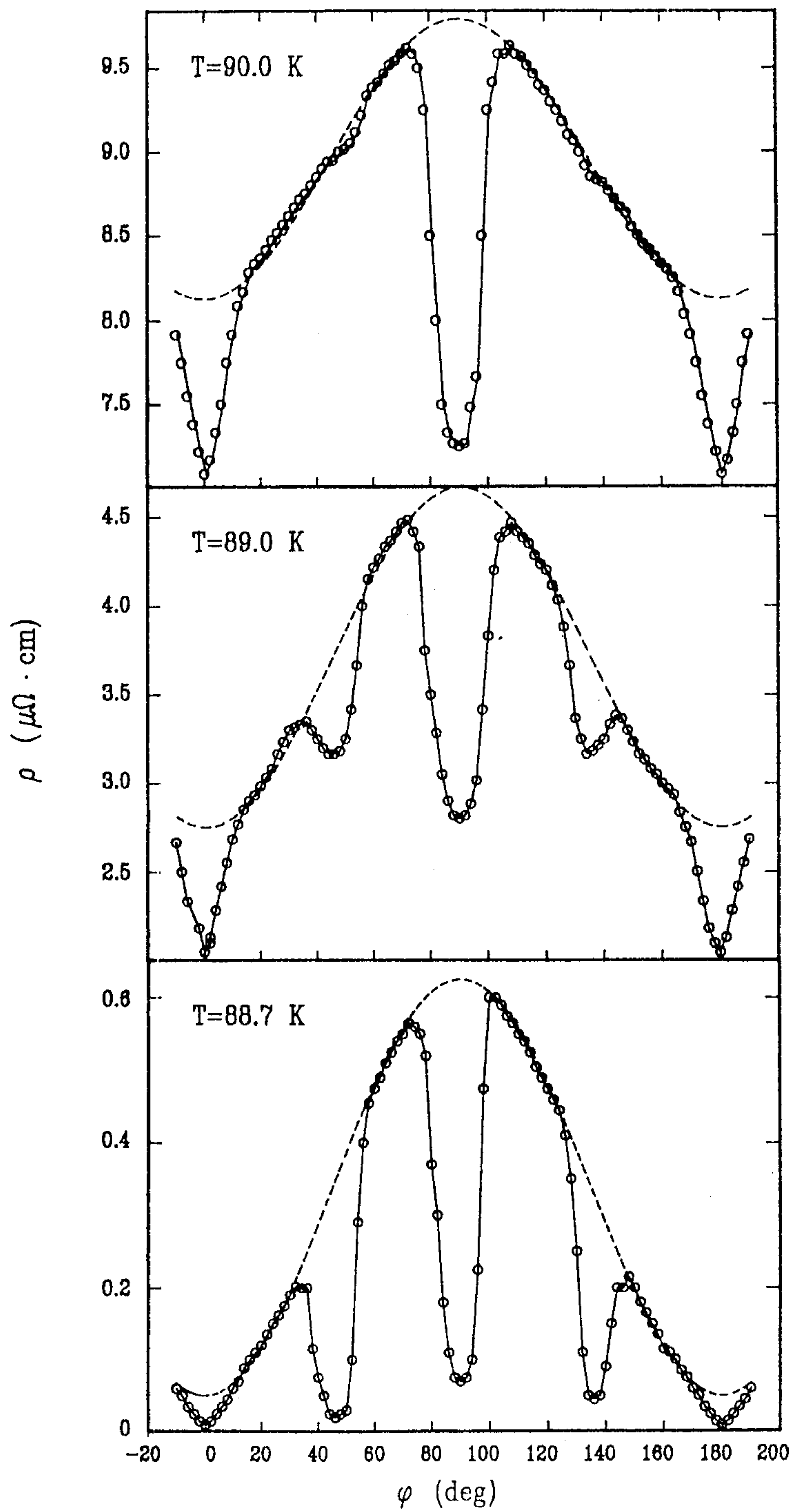


Fig. 4-1-2 Angular dependence of the resistivity at three temperatures of 88.7, 89, and 90 K. The dotted curves represent a $\sin^2\phi$ dependence.

할 수 있겠다. 또한 저항의 전류의존도도 조사해보았다. 그러나 전류밀도 200 A/cm²에 해당하는 전류 1 mA까지는 저항값이 변하지 않았다.

Fig. 4-1-2는 2 T의 자장 하에서 온도가 88.7, 89, 90 K 일 때 측정한 저항의 각도 의존도이다. Lorentz-force driven flux motion model에서는 $H \parallel I(\phi=0^\circ)$ 일 때 최소저항값이, $H \perp I(\phi=90^\circ)$ 일 때 최대저항값이 예상된다. 그러나 Fig. 4-1-2에서는 저항이 $\phi=0^\circ$ 에서 뿐만 아니라 $\phi=90^\circ$ 에서도 최소값을 갖으며, 온도가 88.7 K와 89 K의 경우에는 $\phi=45^\circ$ 와 $\phi=135^\circ$ 에서도 저항이 최소값을 갖는다. 이와 비슷한 저항의 각도 의존도는 Y. Iye 등⁸⁾에 의해서도 보고된 일이 있다. 그들도 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막에서 실험하였는데 그들은 $\phi=0^\circ$ 과 $\phi=90^\circ$ 에서의 drop은 ab-plane의 이방성 때문에, 그리고 $\phi=45^\circ$ 와 $\phi=135^\circ$ 에서의 drop은 twin boundary에 의한 flux pinning 때문일 것이라고 해석하였다.

관측된 저항의 각도 의존도를 설명하기 위하여 Fig. 4-1-3에서와 같이 effective pinning energy U_{eff} 를 여러 각도에서 Arrhenius plot의 직선 부분으로부터 구하였다. $\phi=0, 45, 90, 135$ 그리고 180° 에서 peak이 보인다. 사용된 시료가 완전한 단결정 박막이 아니며 이 경우 grain boundary는 a와 b축에 평행하게 형성되므로 $\phi=45$ 와 135° 의 peak은 twin boundary에서의 flux pinning에 기인하며, 반면 $\phi=0$ 과 90° 에서의 peak은 grain boundary에서의 flux pinning에 기인한다고 생각할 수 있겠다. 다시말해 관측된 U_{eff} 의 peak들은 flux line들이 grain boundary나 twin boundary와 평행하게 될 때 grain boundary나 twin boundary들이 강한 pinning center역할을 한다는 것을 암시한다 할 수 있겠다.

Flux creep model⁹⁾에서 creep 속도는

$$V_{\phi} = 2\nu_0 L \exp(-U_0/k_B T) \sinh(JBVL/k_B T) \quad (4-1-1)$$

와 같이 주어진다. 여기서 ν_0 는 부피가 V 인 flux bundle이 U_0 의 energy barrier를 넘어 L 만큼의 거리를 움직이는 frequency factor이며 J 는 전류 밀도, B 는 자속이다. 만약 Lorentz force term인 $\sinh(JBVL/k_B T)$ 가 크다면 $2\sinh(JBVL/k_B T) \sim \exp(JBVL/k_B T)$ 가 되며, 따라서 우리는

$$V_{\phi} = \nu_0 L \exp(-(U_0 - JBVL)/k_B T) \quad (4-1-2)$$

과 같은 관계식을 얻게된다. 그렇게 되면 본 실험에서는 전류 J 와 자장 B 가 수직이 아니므로 U_{eff} 는 실제로 $U_0 - JBVL \sin\phi$ 와 같게된다. Fig. 4-1-3에서 점선은 U_0 의 값을 1.90 eV 그리고 $JBVL$ 의 값을 0.17 eV로 가정하고 계산한 $U_0 - JBVL \sin\phi$ 를 나타낸다. Peak을 제외하고는 $U_0 - JBVL \sin\phi$ 의 관계와 실험적으로 결정된 U_{eff} 와 비교적 잘 일치한다. 여기서 U_0 의 값은 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단결정의 magnetoresistivity 측정으로부터 구해낸 값⁶⁾과 잘 일치한다. 만약 L 의 값이 3.2×10^{-6} cm의 값을 갖는 d ($\phi_0 = Bd^2$)와 거의 비슷하다고 가정한다면 J 의 값이 20 A/cm²이고 B 의 값이 2 T이므로 0.17 eV의 값을 갖는 $JBVL$ 로부터 V 의 값이 2.2×10^{-12} cm³로 결정된다. V 의 값, 2.2×10^{-12} cm³은 PbTl alloy에서의 값에 상응한다.¹⁰⁾

Fig. 4-1-4는 T_{∞} 의 각도 의존도이다. U_{eff} 와 비슷하게 자장이 grain boundary나 twin boundary방향과 평행하게 걸릴때 peak들이 보이며, peak들을 제외하고는 U_{eff} 의 경우와 마찬가지로 $\sin\phi$ 의 의존도를 따른다. 그러나 이것은 T_{∞} 가 전류와 자장간의 상대적인 방향에 무관하게 같은 값을 갖는다는 보고된 결과와는 상반된 것이다.⁶⁾

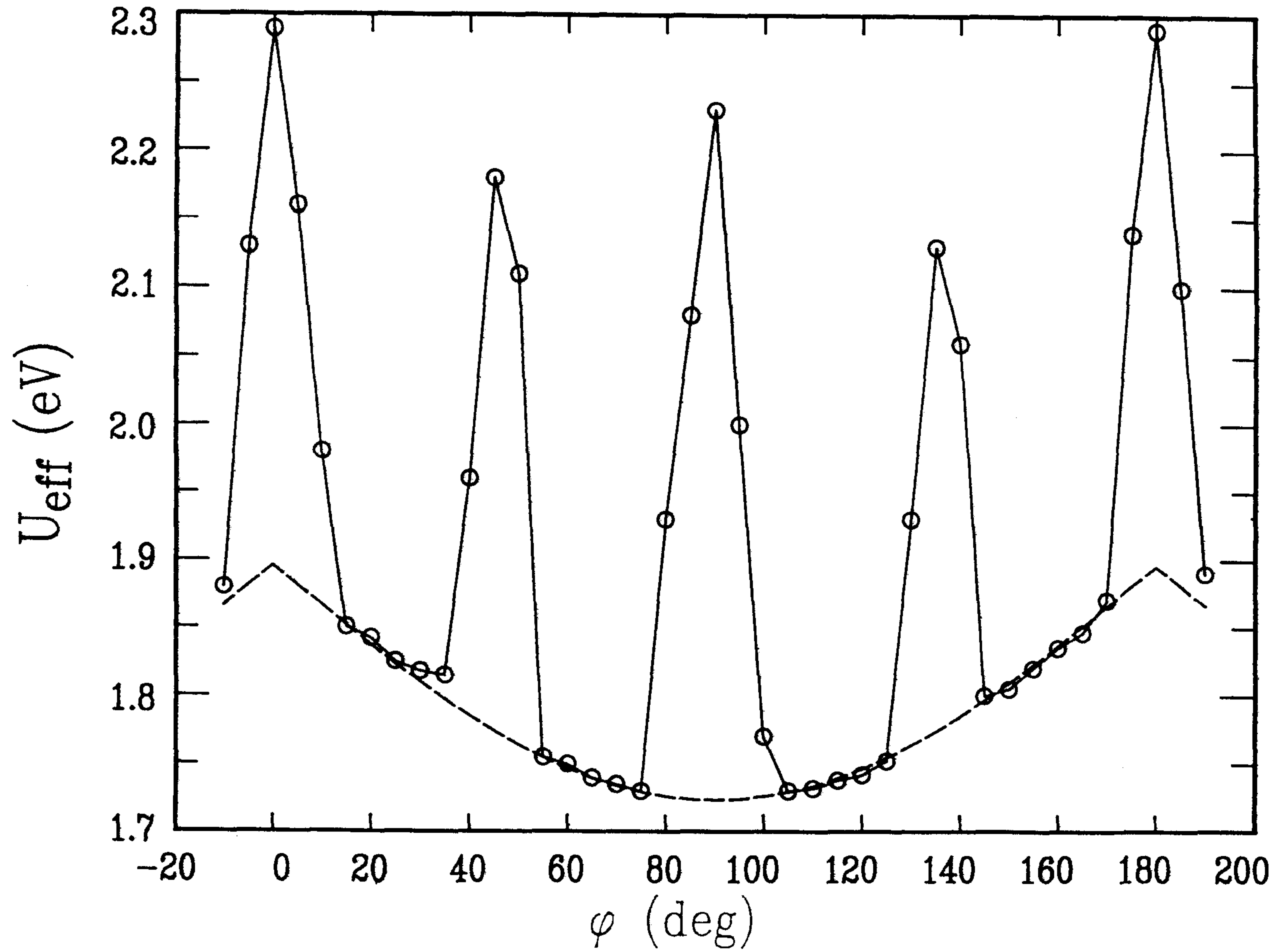


Fig. 4-1-3 Angular dependence of the effective pinning energy U_{eff} . The dotted curve represents a $\sin\phi$ dependence.

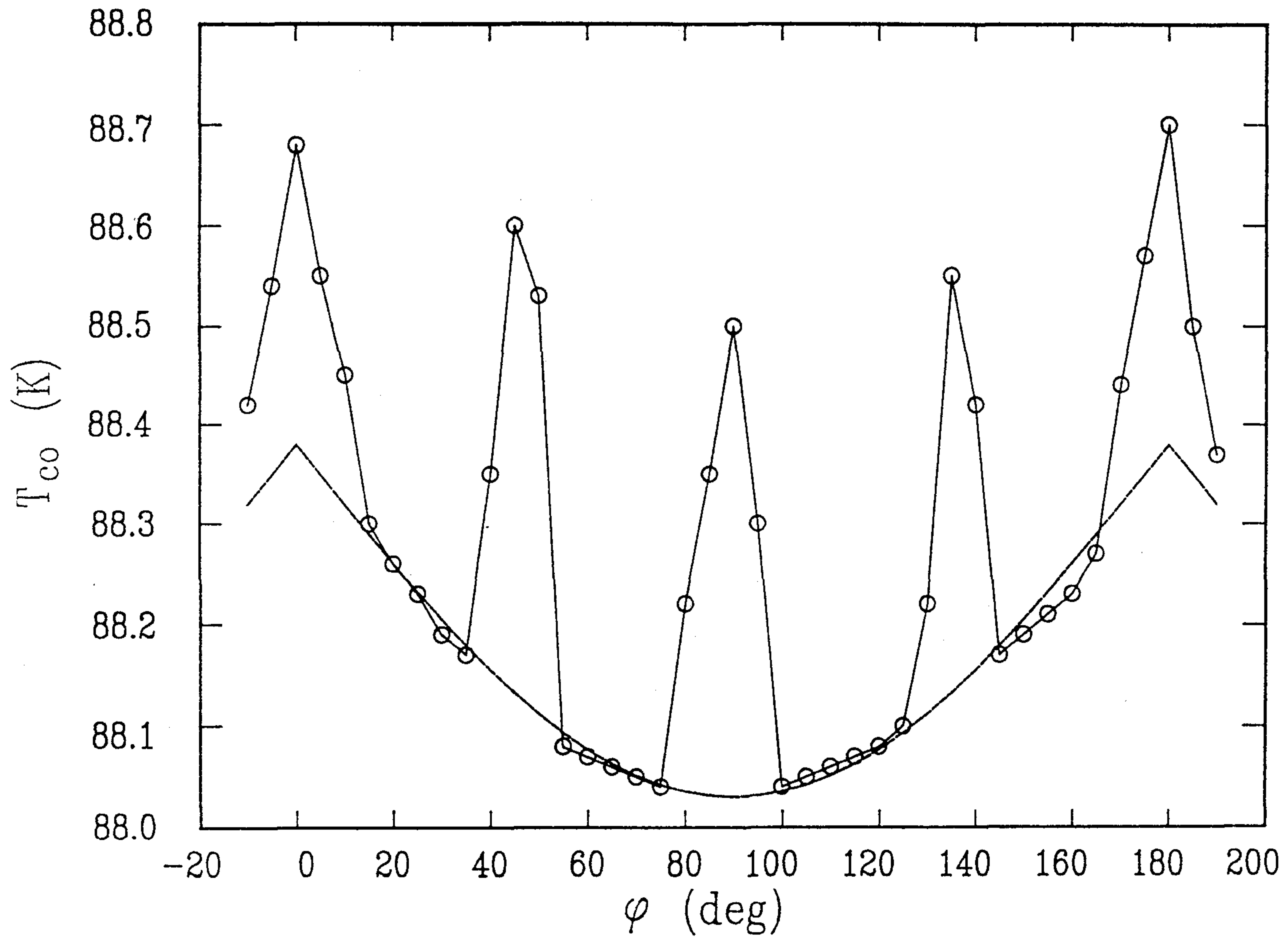


Fig. 4-1-4 Angular dependence of the zero resistance temperature T_{co} . The dotted curve represent a $\sin \phi$ dependence.

Fig. 4-1-3에서의 peak 위치들이 Fig. 4-1-2에서의 resistivity drop 위치들과 일치한다. 이것은 resistivity drop들도 자장이 twin boundary나 grain boundary의 방향과 평행하게 걸릴 때 flux line들이 twin boundary나 grain boundary에서의 pinning에 기인한다는 것을 의미한다 하겠다. 그러나 온도가 올라갈수록 $\phi=45$ 와 135° 에서의 resistivity drop은 점점 약해지는 반면 $\phi=0$ 와 90° 에서의 resistivity drop은 온도에 영향을 받지 않았다. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 단결정에서의 비슷한 실험에서도 비슷한 twin boundary에서의 flux pinning의 온도 의존도가 관측되었다. Fig. 4-1-2에서 점선은 Lorentz-force-driven flux motion에 기인하는 저항에서 예상되는 $\sin^2\phi$ 의존도를 나타낸다. Resistivity drop을 제외하고는 결과가 $\sin^2\phi$ 의존도를 따르는데 이것은 자장하에서의 저항을 flux motion model을 이용하여 해석하는 것이 맞다는 것을 지지하는 것이라 하겠다.

Lorentz-force-driven flux motion model이 저항의 각도 의존도를 잘 설명하고 있기는 하나 Fig. 4-1-1에서 본 바와 같이 Lorentz-force가 없을 때도 저항전이가 넓어지므로 이 model이 완전히 resistive loss를 설명한다고 볼 수 없다는 견해가 있다. Lorentz-force가 없을 때의 저항전이의 넓어짐을 설명하기 위하여 Josephson-junction tunneling¹¹⁾, flux line melting¹²⁾, 혹은 알려지지 않은 mechanism⁶⁾에 기인한다는 설등이 제안되어왔다. 그러나 $H \parallel I$ 의 경우 거시적으로는 Lorentz force가 0이지만 미시적으로는 시료내에 존재하는 defect들 때문에 전류 혹은 flux line들의 방향이 항상 평행이 아니므로 $H \parallel I$ 의 경우라도 실제로는 Lorentz force가 0이 아닐 수도 있다는 추측을 할 수 있겠다. 만약 이것이 사실이라면 $H \parallel I$ 에서도 넓어지는 저항전이를 또다른 mechanism을 도입하지

않고라도 설명할 수 있겠다. 그러나 $H \parallel I$ 에서의 넓어지는 저항전이를 분명히 설명하기 위해서는 좀더 연구를 해야할 것이다.

여러 고온초전도 박막에서 $H \parallel I$ 와 $H \perp I$ 의 방향으로 저항을 측정한 실험들이 보고되어왔다.^{2,3)} 보고된 결과들은 주로 두 방향에서의 저항값이 거의 차이가 없으므로 Lorentz force가 고온초전도에서의 resistive loss의 근원이 아닐 것이라는 제안들이었다. 그러나 본 연구의 결과는 만약 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막에서 처럼 grain boundary들이 강력한 pinning center 역할을 한다면 두 방향, 즉 $H \parallel I$ 와 $H \perp I$ 에서 저항전이곡선이 거의 같을 수도 있다는 것을 가리킨다. 그러므로 고온초전도체에 magnetic flux motion picture를 적용할 수 있는지 없는지를 시험해보기 위해서는 질이 좋은 단결정을 시료로 사용하거나 grain boundary가 있는 박막을 시료로 사용할 경우에는 grain boundary에 의한 flux pinning 효과를 고려해야 할 것이다.

본 연구를 요약하면 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막에서 저항 ρ , effective pinning energy U_{eff} , 그리고 저항이 0이 되는 온도 T_∞ 의 각도 의존도를 연구하였다. Lorentz-force driven flux motion model에서 예측한 바대로 resistivity drop과 U_{eff} , T_∞ 에서의 peak들을 제외하고는 저항의 각도 의존도는 $\sin^2\phi$ 의 형태를 따랐으며 U_{eff} 와 T_∞ 의 각도 의존도는 $\sin\phi$ 의 형태를 따랐다. Resistivity drop과 U_{eff} 와 T_∞ 에서의 peak들은 grain boundary나 twin boundary의 방향과 평행하게 걸릴 때 flux line들이 grain boundary나 twin boundary에 의하여 pinning되어 관측되었다. 그러나 온도가 증가함에 따라 twin boundary에 의한 flux pinning은 약해졌으나 grain boundary에 의한 flux pinning은 온도에 영향을 받지 않았다. Flux line들이 twin boundary에서 뿐

만 아니라 grain boundary에서도 pin되기 때문에 고온초전도 박막에서의 magnetoresistivity 측정결과를 해석할 때에는 특별한 주의가 필요하다.

제 2 절 박막제작기술 개발을 위한 ion beam sputtering효과 기초연구

YBCO고온초전도체 박막을 만드는 기술 중 널리 사용되고 있는 방법 중의 하나가 glow discharge sputtering 기술이다. 그러나 이 magnetron sputtering 방법은 기본이 되는 sputtering process가 일차 이온의 에너지, 충돌 각도, 질량 대 전하비, 이온 속 밀도, 등의 parameter가 완전히 조절되지 못 할뿐만 아니라 빠른 중성 입자들에 의한 resputtering, 스퍼터링된 입자들의 운동에너지 분포에 따른 sticking coefficient의 차이, 등의 문제 때문에 실험에 관련된 모든 변수가 관리되어야만 결과의 재현성을 얻을 수 있다. 그러나 실험의 모든 변수를 관리한다는 것은 용이한 일이 아니다. off-axis sputtering 등의 방법으로 일부분의 문제를 피해가기도 하지만 기본적인 문제점은 계속 남아 있다고 생각한다.

본 연구에서는 표준연구소의 무기분석 연구실에서 그동안 꾸준히 연구해온 sputtering에 관해 축적된 지식과 연구 결과를 활용하여 보다 근본적인 방법으로 sputtering을 응용한 박막 개발 연구를 수행하고자 한다. 새로히 추구하고자 하는 개념을 기술하면, 먼저 이온원에서 발생된 일정한 에너지를 가진 일차이온을 sputtering에 사용함으로써 sputtering에 관련된 변수를 좀 더 자세히 관리하고자 한다. 둘째로 스퍼터링에 아르

곤 이온보다는 산소이온빔을 사용함으로써 아르곤 이온에 의한 선택 스퍼터링(preferential sputtering)때문에 발생하는 target의 산소조성이 감소하여 target의 화학적 상태가 변하는 현상을 감소시키고자 하였다. 세재로 일반적으로 sputtering에서 발생하는 fast neutral에 의한 resputtering 혹은 성장하고 있는 박막에 주는 damage에 의하여 박막의 surface morphology와 조성이 영향을 받을 수도 있다고 생각된다. 이 문제를 없애기 위하여 sputtering threshold energy(흔히 60 eV)보다 조금 높은 이온 에너지를 사용함으로써, sputtering에 의한 fast neutral문제를 없앨 수 있다고 생각된다.

먼저 산소 이온빔과 아르곤 이온빔에 의한 sputtering의 차이를 살펴보기 위하여 sintering에 의하여 제작한 YBCO 고온초전도체를 산소 이온빔과 아르곤 이온빔에 의하여 sputtering한 후 표면 조성 및 전자구조의 변화를 X-ray Photoelectron Spectroscopy에 의하여 in-situ로 측정하였다. X-ray Photoelectron Spectroscopy는 고체의 미세 전자 구조를 연구하는데 매우 유용한 방법이다. 고온초전도체의 발견 이래 많은 산화물 초전도체의 전자구조가 X-ray Photoelectron Spectroscopy에 의하여 연구되었다. 이와 관련한 주요 문제점 중의 하나는 시료 표면을 어떻게 깨끗하게 하는 방법에 관한 것이다. 일반적으로 초고진공에서 시료 표면을 깨끗하게 하기위하여 불활성 기체에 의한 스퍼터링이 주로 사용되어 왔으나, 고온초전도체의 경우 preferential sputtering에 의한 조성 변화가 심하여 아르곤이나 네온에 의해 스퍼터링된 표면의 조성은 전체 시료의 조성과 다르며 특히 산소의 부족이 심하다는 것이 알려져 있다. 산소의 양은 초전도 특성에 매우 중요하므로 대부분의 연구자들은 스퍼터링에

의한 시료 표면 처리 방법을 포기하고 깨끗한 표면을 얻기 위하여 scraping 혹은 fracturing 등의 방법을 사용하나 이 경우에도 grain boundary가 주로 측정된 가능성이 있고 transgranular 지역에 extrinsic materials과 오염 물질이 모이기 쉬우므로 문제점들이 완전히 해결된 것은 아니다.

본 연구에서는 가속된 산소 이온빔에 의하여 고온초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 표면이 어떻게 변화하는가를 XPS를 이용하여 알아보았다.¹³⁾ 특히 산소 stoichiometry의 변화와 표면으로 부터의 오염물질의 제거에 초점을 두어 실험을 수행하였다. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 시료는 고체상태 반응법에 의하여 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 를 혼합하여 공기 중에서 48시간 동안 $900^\circ C$ 에서 가열한 후 10 mm의 pellet모양으로 성형한 후, 흐르는 산소 분위기에서 12시간 동안 $950^\circ C$ 에서 소결하여 만들었다. 10%~90% 전이는 $90.7 K-87.2 K$ 에 걸쳐 일어났고, $86.5 K$ 에서 저항이 영이 되었다. 산소 스퍼터링은 3.5 keV의 O_2^+ , $0.65 \mu A$ 의 조건에서 90분간 지속된 후 XPS측정을 수행하였다.

Fig. 4-2-1, 4-2-2, 4-2-3과 Table 4-2-1에서와 같이, Cu 2p와 Ba 3d, 4d의 XPS 스펙트럼으로부터 산소 스퍼터링한 후에도 불활성 기체 이온 스퍼터링과 달리 Cu-O면의 산소량은 잘 유지되면서 표면의 불순물도 모도 제거됐다는 결론을 얻을 수 있었다. Fig. 4-2-1은 YBCO 시료를 (a) in-situ scraping (b) Ar sputtering (c) O_2 sputtering 한 후의 Cu $2p_{3/2}$ XPS spectrum이다. Ar sputtering한 시료 (Fig. 4-2-1 (b))에서는 942 eV의 binding energy에서 satellite structure가 보이지 않았다. 이는 산소가 우선적으로 Ar 이온에 의하여 sputtering되기 때문이며 이에 따라 Cu의 valency가 2가(CuO -like state)에서 1가(Cu_2O -like

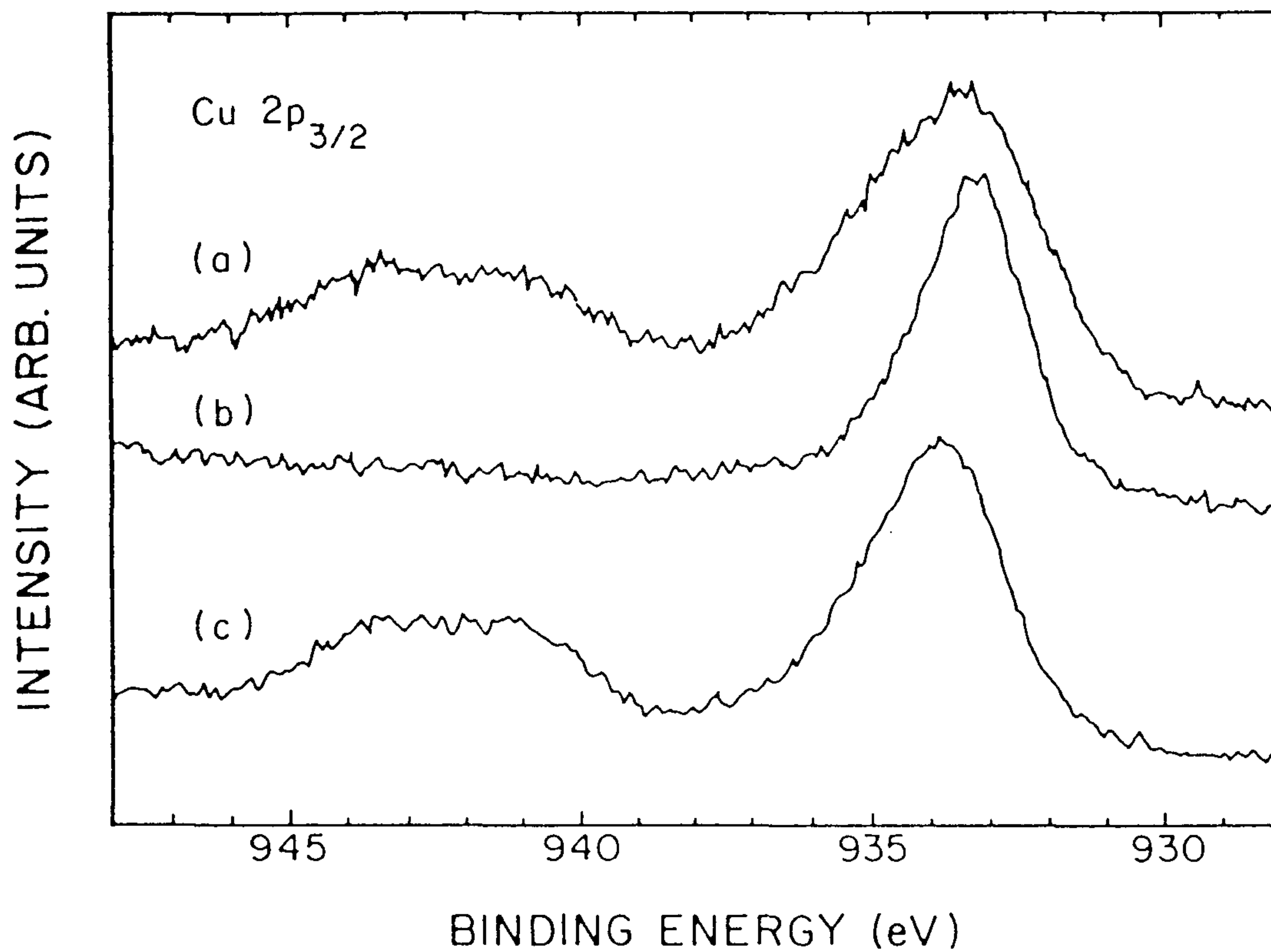


Fig. 4-2-1 Cu 2p_{2/2} spectra (a) in situ scraped, (b) Ar sputtered and (c) O₂ sputtered YBa₂Cu₃O_{7-x} sample.

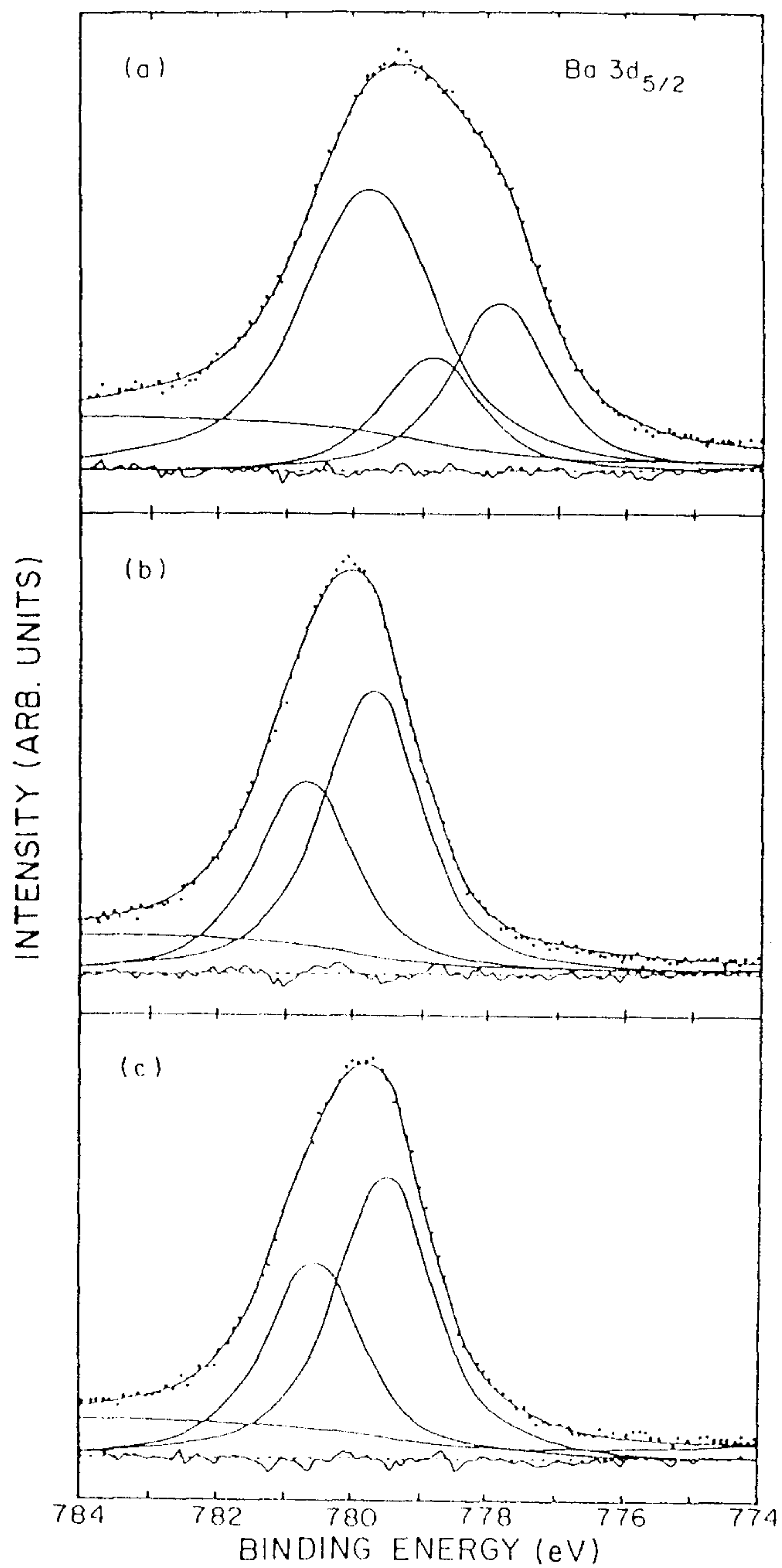


Fig. 4-2-2 Ba 3d_{5/2} spectra (dotted line) and their fitted curves (solid lines) for (a) in situ scraped, (b) Ar sputtered and (c) O₂ sputtered YBa₂Cu₃O_{7-x}. The overall life time broadening of Ba 3d_{5/2} is 1.13 eV and the instrumental resolution 1.00 eV(FWHM). The residual and the inelastic background line are displayed.

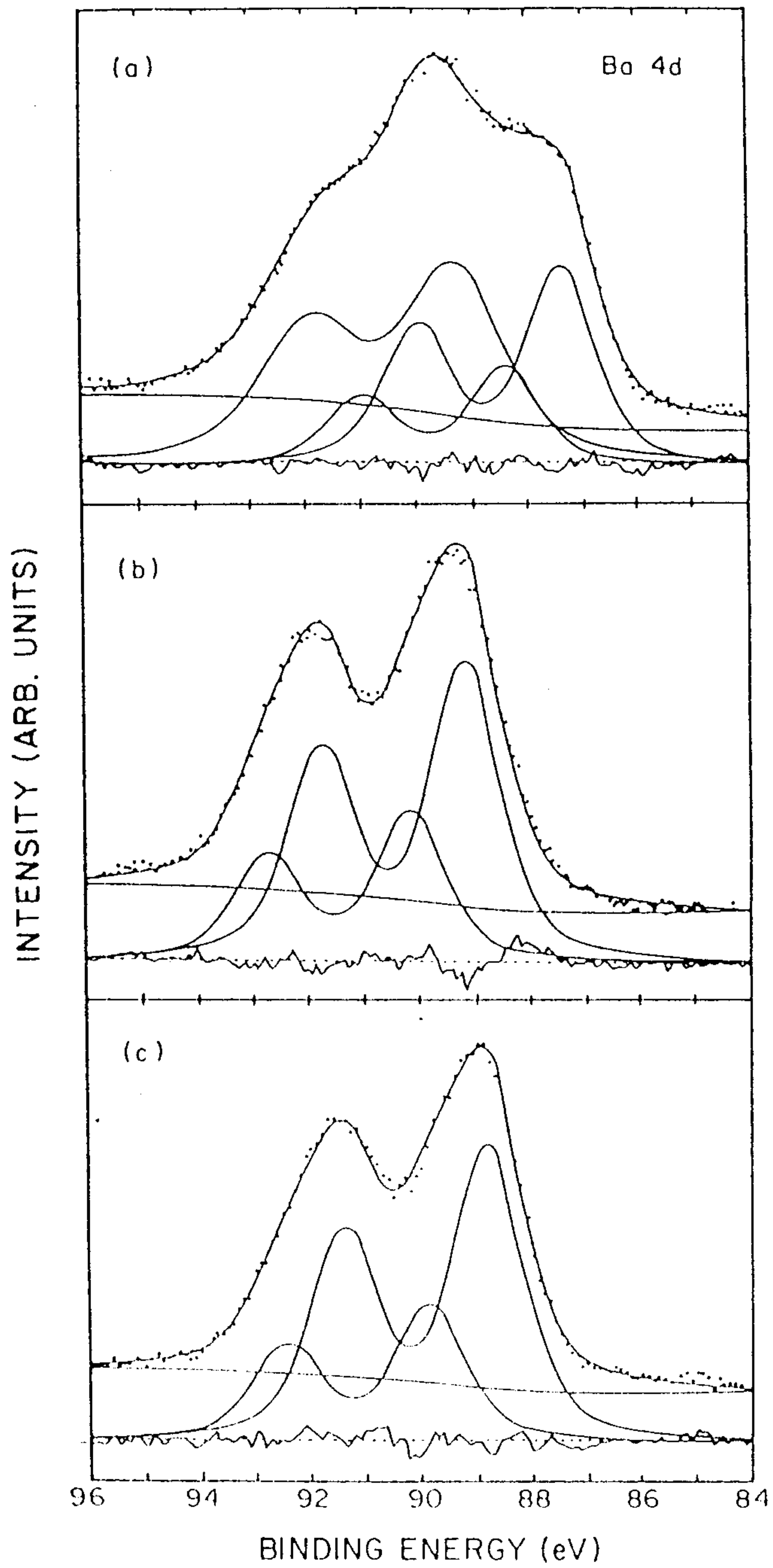


Fig. 4-2-3 Ba 4d spectra and their fitted curves for (a) in situ scraped, (b) Ar sputtered and (c) O₂ sputtered YBa₂Cu₃O_{7-x}. The overall life time broadening of Ba 4d is 0.78 eV.

state)로 변했기 때문이다. 반면에 O₂ sputtered된 시료는 뚜렷한 satellite structure를 보여주어 산소에 의한 스퍼터링에 의하여는 산소의 valency 와 산소의 stoichiometry는 변화하지 않았음을 알 수 있다.

Table. 4-2-1 Binding energies and relative intensities with respect to the intrinsic bulk component of deconvoluted peaks for the Ba core-level spectra shown in Fig. 4-2-2 and 4-2-3.

Condition	Component	Binding Energy(eV) of Ba 3d _{5/2}	Relative Intensity	Binding Energy(eV) of Ba 4d _{5/2}	Relative Intensity
in situ	Bulk	777.96	1	87.46	1
scraped	Surface	778.96	0.68	88.46	0.50
	Contamination	779.92	2.28	89.41	1.46
Ar sputtered	Bulk	779.81	1	89.30	1
	Surface	780.78	0.68	90.26	0.50
O ₂ sputtered	Bulk	779.54	1	88.84	1
	Surface	780.58	0.69	89.87	0.46

다만 Ba주위의 산소는 intrinsic superconduction phase의 산소와 완전히 동일하지는 않은 것 같았다. 이 결과는 Ba위치 부근의 국부적인 구조의 조절이 더욱 복잡하다는 것을 의미한다. 이러한 정보는 rf-magnetron 스퍼터링법에 의한 고온초전도체 박막의 질을 향상시키는데 유용할 수도

있다. 고온초전도 시료로부터 rf-sputter에 의하여 박막을 제조할 경우, 아르곤과 산소 혼합 가스를 사용하는데, 가속 산소 이온과 아르곤 이온이 산화물 초전도 박막의 표면에 어떠한 영향을 미치는지는 잘 알려져 있지 않았는데 이번 연구 결과 일부분 규명이 되었고 산화물 초전도 박막의 rf-sputter deposition조건을 최적화하는데 좋은 자료가 될 수 있다.

또한 Ba 3d와 4d core level XPS 스펙트럼의 chemical shift에 대하여 그동안 논란이 되어왔던 것을 피크의 위치 뿐만아니라 lineshape도 고려하여 새로이 해석하는 제안을 하였다. 산화물 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 에는 여러 extrinsic phase가 있고 다결정 시료를 scraping하여 표면에 존재하는 오염물질을 모두 제거하지 못하므로, intrinsic한 특성을 확인하고 연구하는 것은 어렵다. 특히 Ba은 반응성이 높고 소결 시료의 순도, 화학양론적 특성, 시료 준비 조건에 따라서 $BaCO_3$, BaO , $Ba(OH)_2$ 와 같은 원하지 않은 화합물들이 포함되어 있다. 따라서 Ba의 core level spectrum은 상호 일치하지 않는 면이 많았다. 본 연구에서는 스펙트럼을 binding energy position 뿐만 아니라 line shape까지 포함하여 자세히 fitting하므로써 Ba의 core level 3d, 4d XPS peak에 extrinsic contaminations, intrinsic surface layers, 그리고 superconducting bulk의 각 성분이 포함되어 있음을 밝혔다. 그리고 fracturing이 Ba-O면을 따라 일어날 가능성이 높다는 결론도 이끌어 낼 수 있었다.

이상의 관련 기초 연구에서 얻어진 결과는 현재 설계 제작 중인 ion beam sputtering deposition chamber에 산소 이온빔을 이용한 sputtering deposition, etching에 활용하여 보통의 가속 아르곤 이온에 기초한

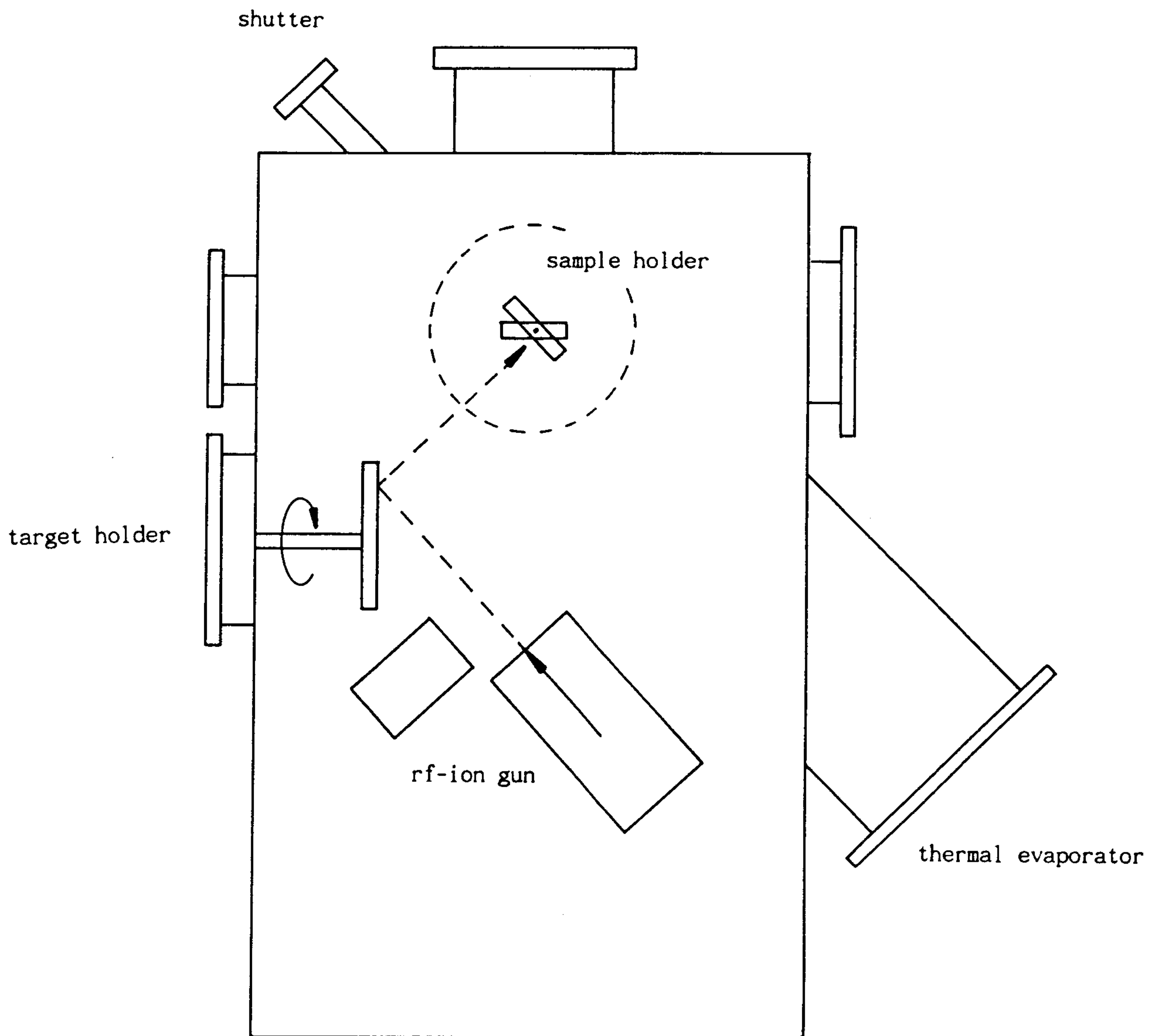
sputtering deposition, etching과 다른 새로운 혹은 향상된 특성의 고온초전도체 박막 제작 및 에칭 기술의 연구개발에 활용할 예정이다. 특히 low energy oxygen ion beam에 의해 타겟 시료가 sputtering되므로써 타겟의 조성 변화가 없이 sputtering deposition process가 일어날 수 있다거나, 에칭을 하는 경우 시료의 damage를 최소화하여 시료의 표면까지 초전도상인 CuO phase를 유지할 수 있다는 것도 주목할 만한 가능성중의 하나이다. 이는 고온초전도체 박막을 이용한 junction을 만드는 경우 그 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 요인이 될 것이라 생각된다. 또한 50 eV의 저에너지 이온을 이용하여 ion beam sputtering deposition를 수행하는 경우 resputtering의 문제를 일으키는 fast neutral이 거의 발생하지 않는다는 것도 흥미로운 결과를 줄 수 있다고 생각된다. 이는 resputtering에 의한 조성 변화 뿐만 아니라 surface roughness에도 영향을 미칠 수 있다고 생각한다. 최근 스위스의 Swiss Federal Institute of Technology에서 발표한 single target ion beam sputtered YBCO film의 연구 결과는 ion beam sputtering에 의하여 single target으로 $T_c = 90 \pm 0.5$ K이고 전이폭이 1 K이하인 YBCO박막을 잘 만들 수 있다는 것을 보여주었다.¹⁴⁾ 그 실험에서는 500 eV, 20 mA의 low power와 아르곤 이온을 사용했지만 본 실험에서는 50-100 eV의 저에너지와 산소 이온빔을 사용함으로써 더욱 흥미있는 연구 결과가 예상된다.

현재 이러한 ion beam sputtering deposition실험을 위한 rf-ion gun을 미국의 Ion Technology라는 회사로부터 구매 중이며 sputtering chamber의 설계가 완성된 상태이다. rf-ion gun은 filamentless oxygen ion source로서 100% 산소 분위기에서 500시간까지 작동할 수 있으며 이온 에

너지 범위가 50 eV에서 1200 eV까지이며 이온전류는 15 mA-100 mA를 발생할 수 있다. internal mounting이 가능하여 Fig. 4-2-4에서 보는 바와 같이 박막 성장진공 용기 안에서 rf-ion gun의 각도를 바꿀 수 있게 설계되어 sputtering deposition으로도 사용할 수 있고 박막의 에칭으로도 사용할 수 있다. 또한 thermal evaporation source도 설치되어 ion beam assisted thin film deposition도 시도할 수 있게 설계되어 있다.

이 ion beam sputtering deposition chamber는 XPS/AES/SIMS와 STM/LEED가 각각 설치된 초고진공 표면 조성 및 구조 분석 장치에 연결될 예정이므로 sample transfer system under ultra-high vacuum이 완성되면, ion beam sputtering에 의하여 제작된 박막을 공기 중에 노출하지 않고 초고진공 하에서 표면 분석기로 박막시료를 이동하여 표면 분석이 가능하므로 고온초전도체 박막의 성장과정 연구 및 성장 조건 최적화 연구에 많은 도움이 될 것이라 생각된다. 현재 XPS/AES/SIMS 다목적 표면 분석 장비는 설치 완료되어 사용 중이며 STM/LEED 표면 구조 분석 장비는 초고진공 스테인레스 용기를 제작하여 진공 검사와 시료 조작 기구 설치 등의 작업이 완성 단계에 있고 초고진공에서의 STM/LEED 표면 분석이 연말 경에는 가능하리라고 생각된다. Magnetron sputtering보다 박막 성장공정이 자세히 관리되는 ion beam sputtering에 의하여 박막을 성장시키고, 성장되는 박막의 조성과 atomic scale의 surface morphology를 in-situ로 분석할 수 있다는 것은 앞으로 결정 성장 방향의 조절과 박막 표면의 microscopic morphology에 영향을 미치는 요인들의 규명에 도움이 되리라고 생각된다.

특히 최근에 무기 분석실에서 발견하여 Applied Physics Letters에 보고



(a)

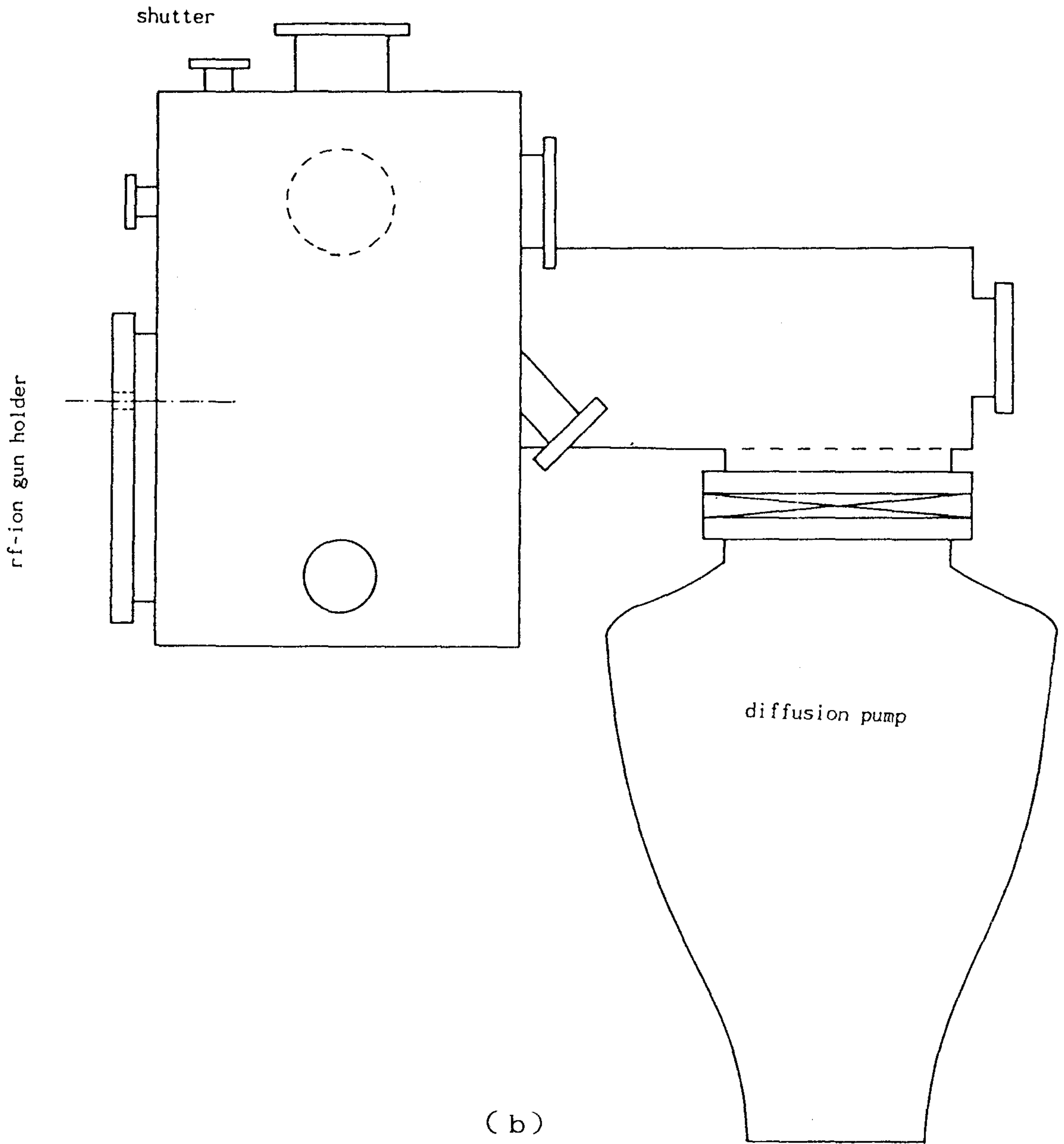


Fig. 4-2-4 Schematic diagram of the ion beam sputtering system.

한 sputtering과정에서 일차 이온의 입사 각도가 surface topography에 미치는 영향에 관한 연구¹⁵⁾는 고온초전도체 박막을 ion beam sputtering에 의하여 제작하는데 큰 도움을 주리라고 생각된다. 간단히 그 내용을 정리하면 Ni/Cr 다층막 박막을 산소빔으로 sputtering할 때, 그 입사각도가 normal or near normal인 경우 surface roughening이 일어나지 않고 surface normal로 부터 20°보다 glancing한 각도로 일차 이온이 입사하면 surface roughening이 발생한다는 것이다. XPS측정에 의하면 normal or near normal incidence의 경우 표면이 완전히 산화막 상태로 유지되지만 입사각도가 30°를 넘어서면 metallic component가 남아 있는 것을 측정하였다. 아르곤 이온을 사용하여 이와 같은 실험을 수행한 결과는 산소빔을 사용했을 때와 같이 심하지는 않지만 역시 시료 표면에 대하여 수직인 경우 surface roughening이 가장 적게 일어났다. 이 연구 결과가 sputtering에 의한 YBCO고온초전도체 박막 연구에 시사하는 바는 박막 성장과정에 있어 sputtering된 원자들의 입사 각도가 의외로 큰 요인일 수 있다는 것이다. 현재 제작 중인 ion beam sputtering 박막 장비는 sputtering target에 대하여 시료의 각도를 변경할 수 있게 되어 있어 이에 관한 연구도 수행할 수 있다.

제 3 절 결 론

YBCO 박막의 초전도 전이온도구간에서 박막의 비저항과 effective pinning energy 및 저항이 0이되는 온도(T_{∞})를 외부의 자장과 박막내의 전류의 각도를 변화시키면서 측정하여 각도 의존성을 측정하였다. 비저항의 각도 의존도는 effective pinning energy의 극대점 및 T_{∞} 의 극대점이 나타나는 각도에서 극소점을 나타내며 그 이외의 각도에서는 Lorentz-force driven flux motion model에서 예측한바대로 $\sin^2\phi$ 의 형태를 따랐다. 또한 U_{eff} 및 T_{∞} 의 각도 의존도는 $\sin\phi$ 의 형태를 따랐다.

비저항의 극대점과 U_{eff} 및 T_{∞} 의 peak들은 외부의 자장이 박막내의 grain boundary나 twin boundary의 방향과 평행할때 나타나고 있어 flux line들이 이들 결함에 pinning되는 것을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 twin boundary에 의한 flux pinning효과는 약해졌으나 grain boundary에 의한 flux pinning효과는 온도의 영향을 크게 받지 않았다. Flux line들이 twin boundary에서 뿐만 아니라 grain boundary에서도 pinning되기 때문에 고온초전도 박막에서 측정된 magnetoresistivity를 해석할 때에는 특별한 주의가 필요한 것을 알았다.

Sputtering에 의한 고온초전도 박막 제작시의 문제점을 이해하고 새로운 방법의 가능성을 개발하기 위하여 ion beam을 이용하여 고온초전도체의 표면을 sputtering하고 표면상태를 XPS로 연구하였다. 일반적으로 사용되는 Ar 이온에 의한 sputtering에서는 구리의 원자수가 2가(CuO상태)에서 1가(Cu_2O 상태)로 변하여 초전도성에 필수적인 산소가 우선적으로 sputtering되지만 산소이온에 의한 sputtering에서는 초전도성이 그대로 유

지되면서 sputtering이 일어남을 알았다.

이러한 기초연구에서 얻어진 결과를 기초로 산소이온빔을 이용한 sputtering deposition 및 etching 장치를 설계 제작하고 있다. 이러한 새로운 system을 이용하여 기존의 가속 Ar 이온에 의한 sputtering 및 etching과 다른 특성의 초전도 박막제작이 가능할 것으로 예상되며 특히 low energy 산소빔에 의해 타겟이 sputtering되므로써 타겟의 조성변화가 없이 sputter-deposition이 가능하며 damage를 최소화하는 etching이 가능할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. For a review, see A.P. Malozemoff, T.K. Worthington, E. Zeldov, N.C. Yeh, M.W. McElfresh, and F. Holtzberg, in *Strong Correlations and Superconductivity*, Springer Series in Solid State Sciences Vol.89, edited by H. Fukuyama, S. Maekawa, and A.P. Malozemoff(Springer-Verlag, Heidelberg, 1989), p.349.
2. K.C. Woo, K.E. Gray, R.T. Kampwirth, J.H. Kang, S.J. Stein, R. East, and D.H. McKay, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 1877 (1989).
3. A.A.A. Youssef, T. Fukami, and S. Mase, *Solid State Commun.*, 74, 257 (1990).
4. Y. Iye, S. Nakamura, and T. Tamegai, *Physica C*, 159, 433 (1989).
5. K. Kitazawa, S. Kambe, M. Naito, I. Tanaka, and H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L555 (1989).
6. W.K. Kwok, U. Welp, G.W. Carbtree, K.G. Vandervoot, R. Hulscher, and J.Z. Liu, *Phys. rev. Lett.*, 64, 966 (1990).
7. H.G. Lee, J.S. Park, C.J. Kim, J.C. Lee, G.W. Hong, I.S. Chang, and D.Y. Won (to be published)
8. Y. Iye, S. Nakamura, T. Tamegai, T. Tersahima, and Y. Bando, in *Proceedings of MRS '89 Fall Meeting, Boston, 27 November-1 December 1989* (Materials Research Society, Pittsburgh), p. 871.
9. P.W. Anderson and Y.B. Kim, *Rev. Mod. Phys.*, 36, 39 (1964).

10. M.R. Beasley, R. Labusch, and W.W. Webb, Phys. Rev., 181, 682 (1969).
11. D.H. Kim, K.E. Grey, R.T. Kampwirth, K.C. Woo, D.M. McKay, and J. Stein, Phys. Rev., B41, 11642 (1990).
12. D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett., 60, 1973 (1988) ; P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, and D.J. Bishop, *ibid* 61, 1666 (1988).
13. M. Han, S.-J. Oh, J. Lee, Z.G. Khim and D.W. Moon, "X-ray Photoemission Study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ Surfaces Sputtered by Oxygen", Submitted to Phys. rev.
14. A.G. Gauzzi, M.L. Lucia, B.J. Kellet, J.H. James and D. Pavuna, "Large Area Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films Grown by Single Target Ion Beam Sputtering", Submitted to Physics C.
15. K.J. Kim and D.W. Moon, "Significant improvement of Depth Resolution of Cr/Ni multilayered thin film by Secondary Ion Mass Spectrometry Profiling under O_2^+ ion bombardment", Applied Physics Letters (accepted).

여 백

부 록

<출판논문>

여 백

GROWTH OF SUPERCONDUCTING Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O FILMS BY AN ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS METHOD

N.H. Hur, W.K. Oh, Y.K. Park, Y.S. Moon* and J.C. Park

Korea Standards Research Institute, P.O. Box 3, Taedok Science Town, Taejon, Korea

(Received 30 March 1990 by J. Kanamori)

Superconducting films of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O on MgO (100) substrate were prepared by an ultrasonic spray pyrolysis method. The substrate was rotated during a deposition process to increase uniformity on the film surface. The films were sintered both in air and PbO atmosphere. Highly *c*-axis oriented films which have a low T_c phase ($T_c = 80$ K) in the bismuth superconductor can be reproducibly generated. X-ray diffraction data for the low T_c phase was indexed to (001) reflections of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ structure. The *c*-axis lattice parameter estimated from the diffraction angles was 30.90 Å. Films annealed in PbO atmosphere produced a high T_c phase ($T_c = 110$ K) in the bismuth superconductor.

INTRODUCTION

SINCE high- T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors have been discovered [1], many methods for fabrication of the superconducting films have been investigated. These methods include sputtering [2], laser ablation [3], electron beam evaporation [4], and so on. However, a major disadvantage in these techniques is the difficulty of controlling the chemical stoichiometry, which is important in obtaining pure and single phase films. One alternative approach to make chemically pure and homogeneous films is the ultrasonic spray pyrolysis method [5]. This process involves generation of micron-sized droplets from the precursor solution which are then deposited onto a hot substrate. The deposited precursors are sintered to the superconducting oxide films in a hot furnace. In this process, each mist contains multicomponent materials and can act as a separate reaction chamber. Reactions thus take place within a chemically homogeneous media, which result in the formation of chemically homogeneous films.

In the present paper, an ultrasonic spray pyrolysis method for generating superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films is described. Substrates were rotated during a deposition process to increase a uniformity on the surface. The samples were sintered both in air and PbO atmosphere. The films were characterized by

X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and four-point resistance measurements.

EXPERIMENTAL

Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films were prepared by an ultrasonic spray pyrolysis technique. The deposition apparatus [6] mainly consists of an ultrasonic nebulizer and a hot plate equipped with a substrate rotator. A commercial humidifier was used to spray the precursor solution. A 0.1 M aqueous solution of metal nitrates was used as a precursor material. The atomic ratio of Pb, Bi, Sr, Ca, and Cu in the solution was 0.5:2.0:2.0:2.0:3.0. Single crystals of MgO in (100) direction were used as substrates. The substrate temperature was kept at 230°C during deposition. The substrate was placed on a hot plate with a rotator. Oxygen carrier gas was flowed at a rate of 4 l min⁻¹. The solution was sprayed onto a hot and rotating substrate four times for one min. The spray deposited films were heated at 400°C for 1 h and then at 800°C for 10 min, before sintering. The sintering was carried in the temperature region of 800°C to 860°C both in air and PbO atmosphere. Under these conditions, a typical thickness of the films was 1 to 2 μm. X-ray diffraction patterns of the films were obtained by using Rigaku RAD diffractometer equipped with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The film surface was investigated by a scanning electron microscope. The resistivity of the film as a function of temperature was measured by a four point probe technique.

* Kyungwon University, Department of Physics, Seongnam, Kyungki, Korea.



Fig. 1. Scanning electron micrograph of a spray deposited film sintered at 860°C for 10 h in air.

RESULTS AND DISCUSSION

The properties of the spray deposited films largely depend on the deposition conditions including oxygen flow rate, substrate temperature, precursor concentration, substrate rotation rate, and substrate to nozzle distance. All of the parameters illustrated in the experimental section were optimized to grow a smooth and uniform oxide film.

Figure 1 shows a typical scanning electron micrograph of the spray deposited film on MgO substrate. The surface of the film displays randomly aligned platelike crystals which are appeared to be connected with melt textured polycrystalline materials. These platelike crystals were usually formed in slightly melted bismuth superconductors [7]. Similar types of surface morphology have also been observed in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O films grown by r.f. sputterings [8].

Figure 2 shows an X-ray powder diffraction pattern of the film which was sintered at 860°C for 10 h. The XRD pattern was well corresponded to that of the low T_c ($T_c = 80$ K) phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor. All peaks except for a strong peak of the MgO substrate at $2\theta = 43^\circ$ are indexed to (00 l) reflections in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ structure [9]. The c -axis lattice constant calculated from the diffraction angles is 30.90 Å. The enhanced intensities of (00 l) reflections and lack of other reflections normally observed in the bulk samples indicate that crystalline grains on the film are highly oriented with c -axis perpendicular to the substrate.

Figure 3 displays the resistivity data as a function of temperature for the films sintered at different conditions. Films of the curves (a) and (b) were sintered at 860°C for 10 h and at 800°C for 20 h in the air, respectively. The first film (a) yielded zero resistivity at

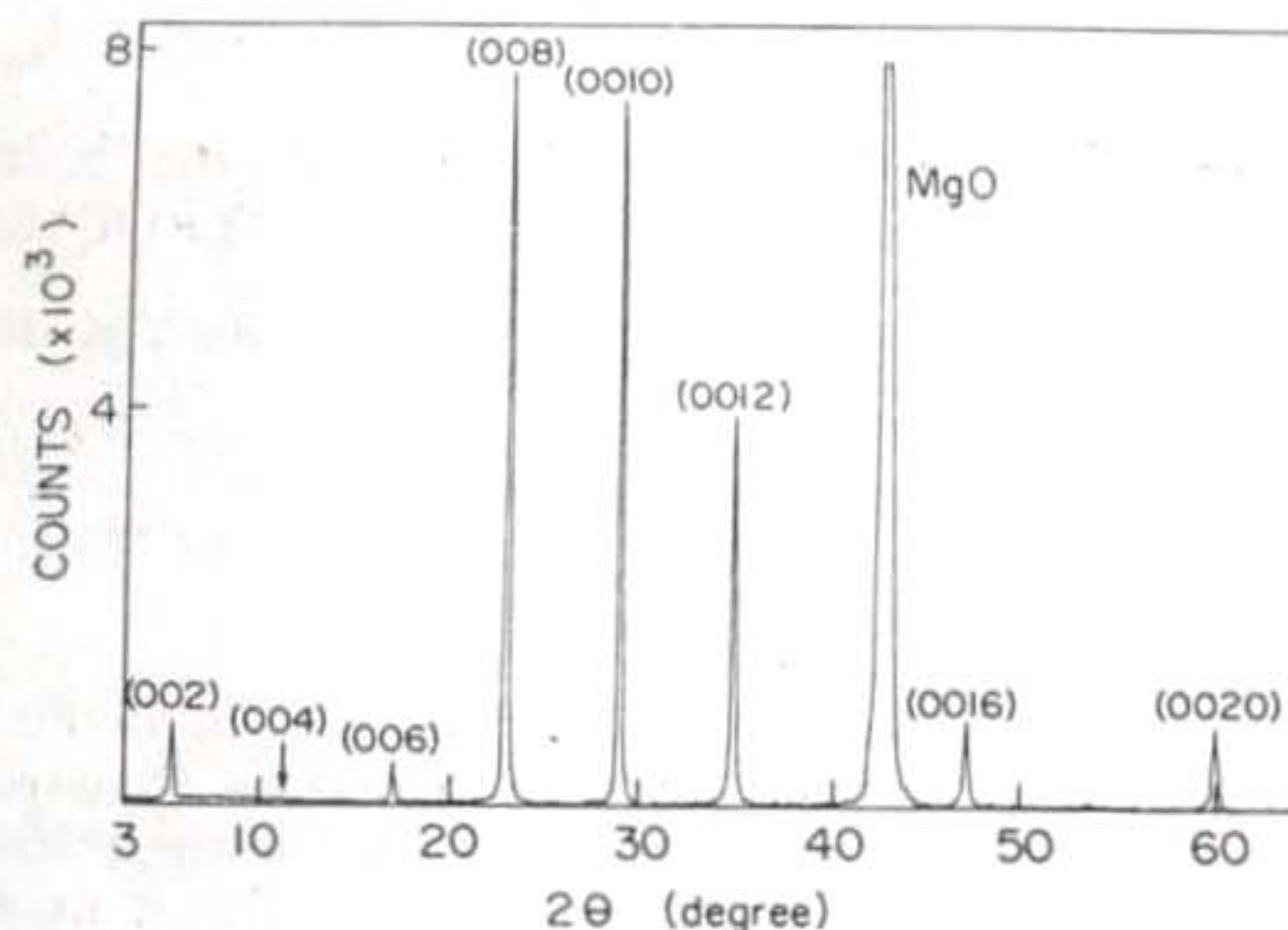


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O film annealed at 860°C for 10 h in air.

78 K. The second film (b) displays a small indication of resistivity drop at 110 K but zero resistivity around 65 K. Films having major portion of the low T_c phase ($T_c = 80$ K) can be prepared reproducibly when films were sintered in the temperature range from 800°C to 860°C in the air. Many attempts to increase the volume fraction of the high T_c phase ($T_c = 110$ K) in the bismuth superconductor have been made by changing chemical stoichiometries, sintering conditions, etc. However, we could not isolate the high T_c phase under these conditions. This may be due to the loss of PbO in the sintering process [10], which causes failure in the formation of the high T_c phase. The film was thus sintered in the PbO atmosphere in order to compensate the loss of PbO during annealing. As we expected, sintering in the PbO atmosphere increases the volume fraction of the high T_c phase as shown in curve (c).

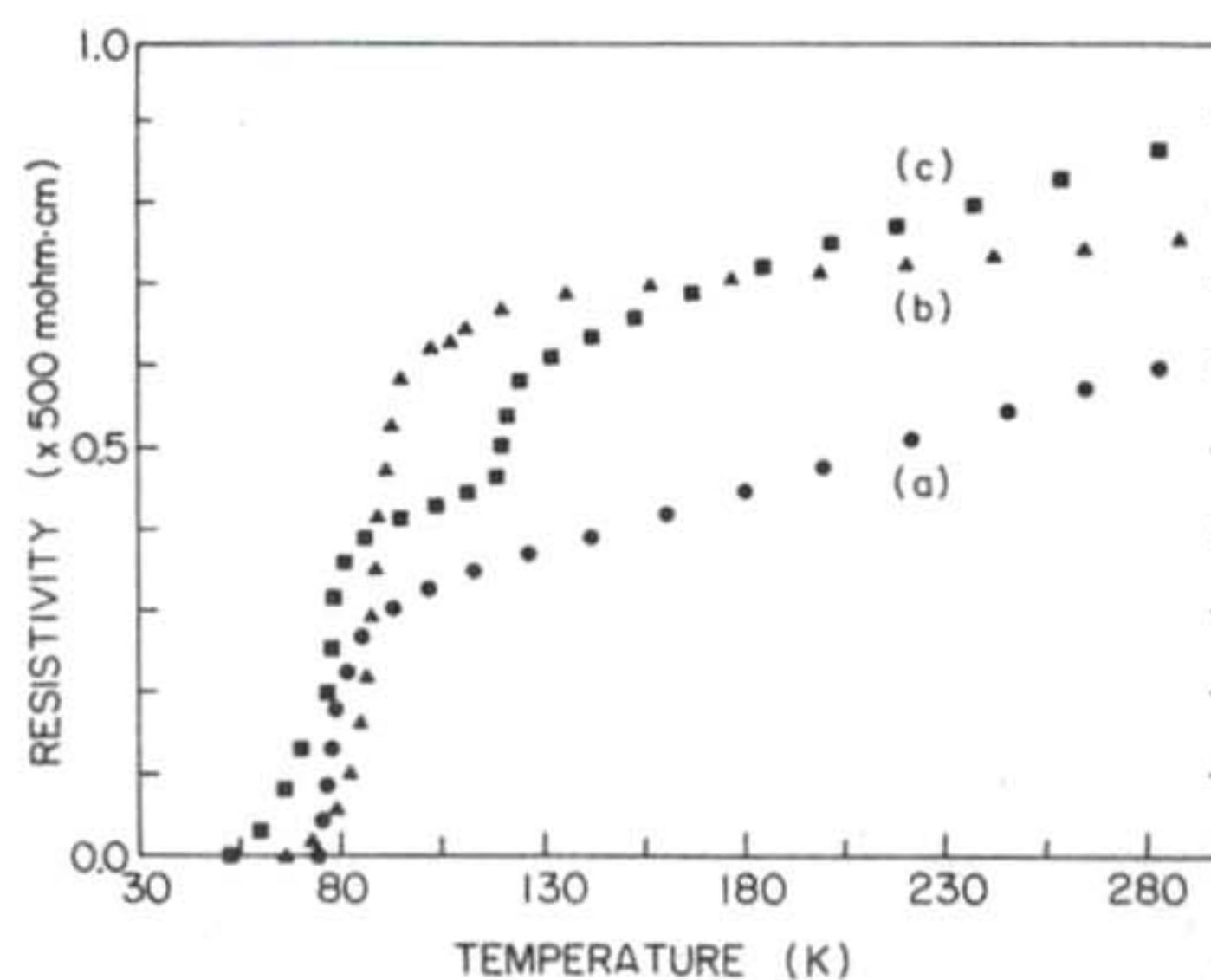


Fig. 3. Resistivity vs temperature plots for spray deposited films: (a) sintered in air at 860°C for 10 h and (b) at 800°C for 20 h, and (c) annealed at 820°C for 10 h in PbO atmosphere.

In summary, superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O oxide films were grown by a simple ultrasonic spray pyrolysis method. We have prepared reproducibly the bismuth films with a low T_c phase ($T_c = 80$ K). Films annealed in PbO atmosphere showed a possibility of isolate the high T_c phase. Currently we are investigating to get a pure high T_c phase and increase uniformity on the film surface.

Acknowledgements – This work was generously supported by the Ministry of Science and Technology in Korea. We thank Drs Y.S. Kim, S.S. Kim, H.K. Lee, and H.S. Yoon for their helpful discussion. We are grateful to Mr S.K. Lee and Ms J.M. Koh for their assistance.

REFERENCES

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitoki & T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
2. (a) A. Tanaka, T. Machi, N. Kamehara & K. Niwa, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1362 (1989); (b) K. Nakamura, J. Sato & K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L77 (1990); (c) J.H. Kang, R.T. Kampwirth & K.E. Gray, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 2226 (1989); (d) D.W. Face, M.J. Neal, M.M. Matthiesen, J.T. Kucera, J. Crain, J.M. Graybeal, T.P. Orlando & D.A. Rudman, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 246 (1988).
3. (a) H. Tabata, T. Kawai, M. Kanai, O. Murata & S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L430 (1989); (b) W. Ludorf, X.Z. Wang & D. Bauerle, *Appl. Phys.* **A49**, 221 (1989).
4. (a) M. Mukaida, K. Kuroda & S. Miyazawa, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1129 (1989); (b) I. Teraski, Y. Nakayama, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Hasegawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1480 (1988).
5. (a) H. Nobumasa, K. Shimizu, Y. Kitano & T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1669 (1988); (b) T.T. Kodas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **28**, 794 (1989).
6. (a) A.K. Saxena, S.P.S. Arya, B. Das, A.K. Singh, R.S. Tiwari & O.N. Srivastava, *Solid State Commun.* **66**, 1063 (1988); (b) W. DeSisto, M. Sosnowski, F. Smith, J. Deluca, R. Kershaw, K. Dwight & A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **24**, 753 (1989).
7. D. Shi, M. Tang, M.S. Boley, M. Hash, K. Vandervort, H. Claus & Y.N. Lwin, *Phys. Rev.* **B40**, 2247 (1989).
8. (a) J.J. Yeh & M. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 769 (1989); (b) Y. Kozono, T. Ohno, M. Kasai, M. Hanazono & Y. Sugita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L646 (1989); (c) A.S. Edelstein, W.F. Henshaw, A.K. Singh, V. Provenzano, M.S. Osofsky, T.M. Tritt, S.B. Qadri, E.F. Skelton, R.J. Payne, F.J. Rachford & W.W. Fuller, *Solid State Commun.* **68**, 659 (1988).
9. J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B.G. Gagle, L.H. Grene, W.R. Mckinnon, G.W. Hull, M. Giroud & D.M. Hwang, *Phys. Rev.* **B37**, 9382 (1988).
10. (a) S.K. Dew, N.R. Osborne, P.J. Mulhern & R.R. Parsons, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1929 (1989); (b) A. Takano, M. Yoshimoto, H. Koinuma & H. Nagata, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 798 (1989).

LOW FREQUENCY NOISE MEASUREMENT IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ THICK FILMS.*

K.-H. Yoo and J. C. Park

Korea Standards Research Institute, P.O.Box 3, Taedok Science Town, Taejon, 305-606, Republic of Korea

The measurements of the low frequency noise near the transition temperature in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films having different shape of the superconducting resistive transition curve are reported. The results show that temperature dependence of the noise power is dependent on the resistive transition width. For the sample whose resistive transition is sharp, a single noise peak is observed near T_{∞} . On the other hand, the sample, whose resistive transition is broad, exhibits two noise peaks near T_{∞} and onset T_c . The investigation of the current and magnetic field dependence of the noise power suggests that the noise peak near T_{∞} may be due to the vortex motion, while the noise peak near onset T_c may be associated with the thermal fluctuation.

1. INTRODUCTION

Since the discovery of superconductivity in ceramic oxides (1), much interest has been focused on the low frequency excess noise near the transition region of high T_c superconductor. Because of the short coherence length, the high T_c oxides exhibit a rather unusually broad transition and noticeable fluctuation effects are expected at temperatures near the transition temperature. Actually, recent noise measurements (2-5) of the high T_c oxides showed that the magnitude of the excess noise in the transition region was larger than that in the normal or superconducting state. However, although all measurements showed higher noise power in the transition region, detailed temperature dependence of the noise was different from measurement to measurement. One of possible sources of this discrepancy may be that the samples used in the measurements had different superconducting transition temperature and width. Although the mechanism is not clear to determine the superconducting resistive transition curve, the origin of the low frequency excess noise may be dependent on the shape of the resistive transition curve. Thus, we have measured the excess noise of two $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films having different transition temperature and width, and report the results in this paper.

2. EXPERIMENT

The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick film used in this study was prepared by the screen printing method on the substrate of YSZ and its thickness was about 10 μm . The onset T_c of this film was about 96 K and the transition width measured with the dc current of 1 mA was about 6 K.

Noise and resistivity measurements on samples were made using a four-probe method. After scribing the film to make a narrow line shape of 10 x 1 mm^2 , the current and voltage contacts were made using silver paste and baked at 700 $^\circ\text{C}$ for 1 h in O_2 atmosphere to reduce the contact resistance. For noise measurements a steady current passing through the sample was

supplied by a battery in series with a large wire-wound resistor. The noise voltage appearing across the sample was amplified by PAR 116 preamplifier. The amplified noise signal was then analyzed using HP 3582A spectrum analyzer. The excess noise power was obtained by subtracting the background, due to Johnson noise and instrumental noise measured with no excitation current, from the total noise power.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the excess noise power of a sample (sample A) at 10 Hz measured with various bias currents near the transition region. At the current of 5 mA, the noise power is almost independent of temperature. However, for the current of 7.5 mA a sharp noise peak is observed just above T_{∞} . As the current increases further, the noise peak becomes higher and broader, and the peak temperature shifts to lower temperature. The arrow in Fig. 1 represents the peak temperature of $(dR/dT)^2$ calculated from the R vs. T plot. Unlike the result reported by Testa et al. (2), the peak temperature of the noise is different from that of $(dR/dT)^2$ indicating that the noise peak cannot be due to equilibrium temperature fluctuation. The noise was also measured in the presence of the applied magnetic field. When the magnetic field of 14 gauss was applied, the noise peak was suppressed. The observed current and magnetic field dependences of the noise are similar to those reported by Voss et al. (6), who measured the noise power of granular aluminum films in the frequency range of 10 ~ 100 kHz and interpreted their results in terms of a vortex model. Therefore, it may be inferred that the measured noise peak may be due to the vortex motion. However, the vortex model cannot be quantitatively compared to the measured noise, since the measured noise scaled approximately as $1/f$ in the frequency range of 5 ~ 60 Hz, while the vortex model is based on the shot noise which is independent of the frequency. Indeed, when the noise power was plotted as a function of the voltage, the noise increased much steeper than $S_v \propto V$

* This work was supported by the Ministry of Science and Technology, Republic of Korea.

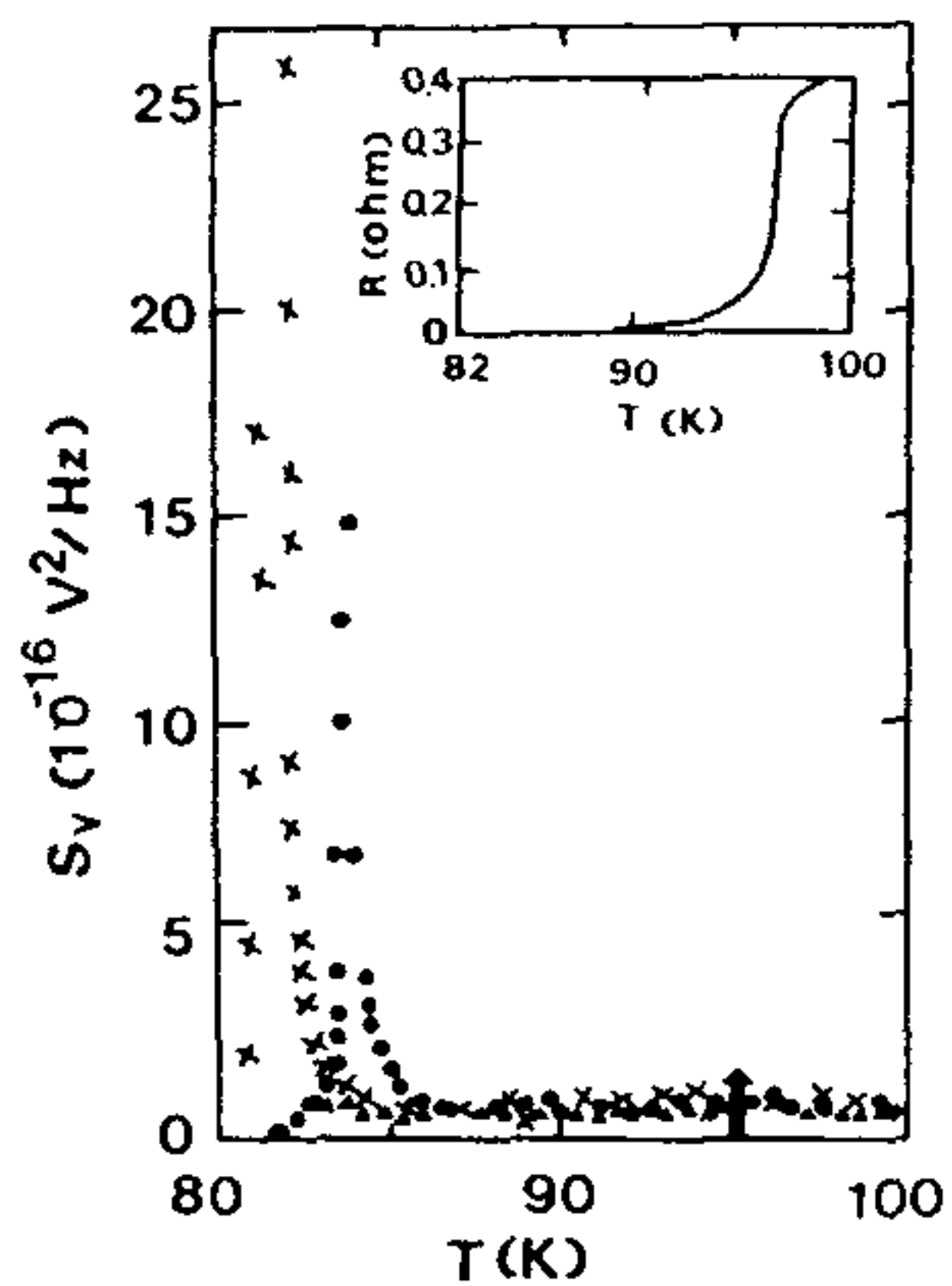


Figure 1

$S_V(10 \text{ Hz})$ vs. T for sample A measured with various bias currents: (\blacktriangle) 5 mA; (\bullet) 7.5 mA; (\times) 10 mA. The insert shows R vs. T for the current of 7.5 mA.

predicted by the vortex model at smaller voltages than the peak position.

Sample B, whose transition temperature and width are different from those of sample A, was prepared by reducing the oxygen content through annealing sample A at 700 °C for 3 h in air. The resistance of sample B in the normal state exhibited little dependence on the temperature, and T_{CO} measured with the current of 1 mA decreased to 60 K as shown in the insert of Fig. 2.

Figure 2 shows the measured noise of sample B with various dc driving currents. Unlike the results of sample A, there appear two noise peaks, one near the onset transition temperature and the other one near the tail region of the resistance transition. As the current increases, the noise peak near T_{CO} shows similar dependence to sample A. On the other hand, the noise peak near onset T_C becomes higher upon increasing the current, but the peak temperature remains

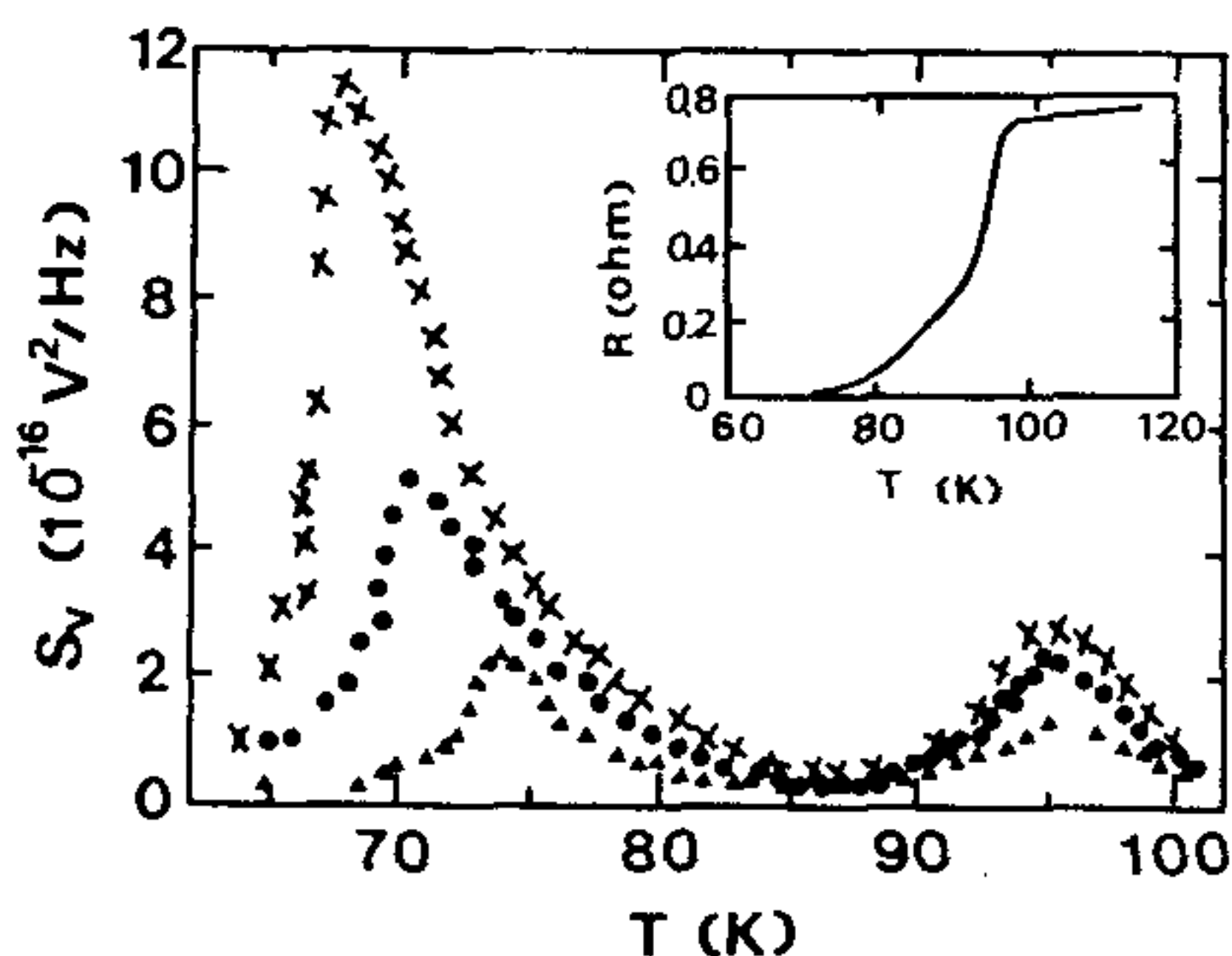


Figure 2

$S_V(10 \text{ Hz})$ vs. T for sample B measured with various bias currents: (\blacktriangle) 5 mA; (\bullet) 8 mA; (\times) 10 mA. The insert shows R vs. T for the current of 1 mA.

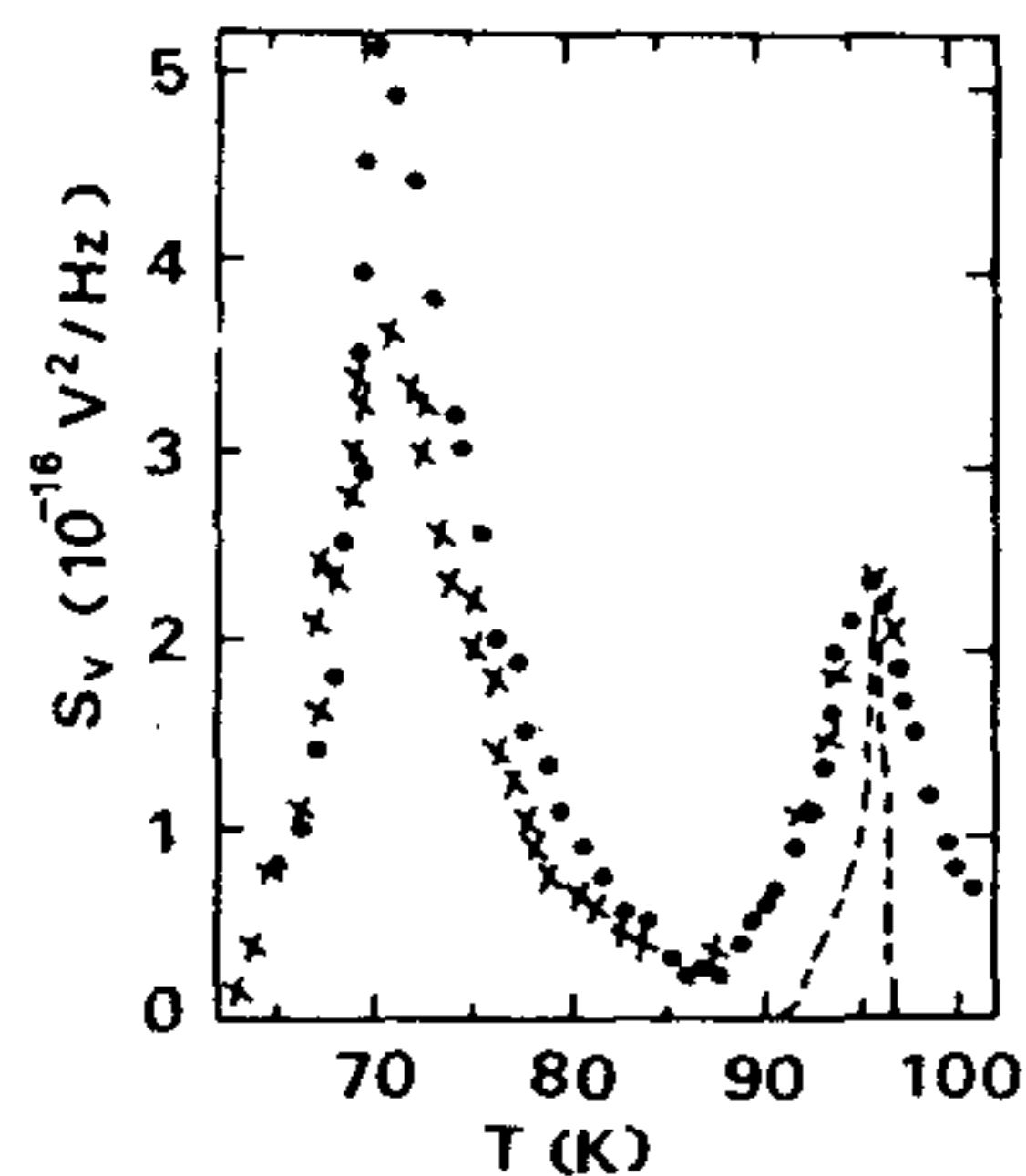


Figure 3

Magnetic field dependence of the noise for sample B: (\bullet) 0 gauss; (\times) 14 gauss. The dashed curve represents $(TdR/dT)^2$ calculated from R vs. T curve.

unchanged. Furthermore, two noise peaks show different magnetic field dependence as shown in Fig. 3. The magnitude of the noise peak near T_{CO} becomes smaller by applying the magnetic field with the peak temperature unchanged, while the noise peak near onset T_C does not show any noticeable dependence on the magnetic field. These results indicate that two noise peaks near T_{CO} and onset T_C are due to different mechanisms. The noise peak near T_{CO} may be considered to be due to the vortex motion as sample A. On the other hand, the noise peak near onset T_C appears to be associated with equilibrium temperature fluctuations. The dashed curve in Fig. 3 shows $(TdR/dT)^2$ calculated from the R vs. T curve measured with the bias current of 8 mA. The peak temperature of the noise near onset T_C is consistent with that of $(TdR/dT)^2$, although the peak width of the noise is narrower than that of $(TdR/dT)^2$.

In conclusion, we have shown that the $1/f$ noise near the transition region of $YBa_2Cu_3O_x$ films is closely related to the shape of the resistive transition curve. Particularly, depending on the resistive transition width, different temperature dependence of the low frequency noise power was measured.

REFERENCES

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* 64, 189 (1986).
- [2] J.A. Testa et al., *Phys. Rev.* B38, 2922 (1988).
- [3] J.H. Lee, S.C. Lee and Z.G. Khim, *Phys. Rev.* B40, 6806 (1989).
- [4] P. Rosenthal et al., *IEEE Trans. Magn.* MAG-25, 973 (1989).
- [5] R. D. Black et al., *Appl. Phys. Lett.* 55, 2233 (1989).
- [6] R.F. Voss, C.M. Knoedler, and P.M. Horn, Vortex noise at the superconducting transition in granular aluminum films, in: *Inhomogeneous Superconductors - 1979*(Berkeley Springs, WV), eds. D. V. Gubser, T.L. Francavilla, S.A. Wolf, and J.R. Leibowitz (AIP, New York, 1979), pp. 314 ~ 318.

Y₁Ba₂Cu₄O₈ 초전도체의 분해에 따른 flux pinning 효과 연구

이규원 · 박용기 · 박종철

한국표준연구소

(1990년 12월 21일 받음, 1991년 7월 9일 최종 수정본 받음)

Flux pinning 효과를 간단히 실험할 수 있는 SQUID magnetometer를 이용하여 Y₁Ba₂Cu₄O₈와 이를 940°C에서 1.5~10분씩 분해시킨 시료들의 pinning 효과를 조사하였다. Flux pinning 효과는 M-H hysteresis 실험과 flux creep 실험을 통하여 조사되었는데, M-H hysteresis 실험결과 분해가 시작되면 J_c의 증가와 관계가 있는 잔류자화값이 약 4~10배로 크게 증가하였다. 시간에 따른 자화의 변화를 조사한 결과 모든 시료에서 flux creep은 시간의 log 함수적으로 일어났으며, 분해가 되면 단위시간당 creep rate가 약간 증가하는 현상을 보였다.

Thermally activated flux creep model의 관계식을 이용하여 계산한 pinning energy는 Y₁Ba₂Cu₄O₈의 경우 0.18 eV이었으나, 분해가 되면 0.41~0.52 eV로 증가하는 것으로 나타났다.

I. 서 론

Type-II 초전도체에 H_{c1} 이상의 외부자장이 가해지면 magnetic flux들이 초전도체속으로 침투하여 mixed state가 된다. 이 침투한 flux들은 열에너지를 받거나 전류가 흐르면, 초전도체내에서 이동하여 초전도 상태를 파괴시킨다. 그러나 초전도체의 구조적 결함이나 불순물들이 존재하여 flux들의 pinning center 역할을 하게 되면 flux들은 자유로이 움직이기가 어렵게 된다. 이러한 pinning center가 많고 적음은 magnetic hysteresis loop에서 trap된 flux들에 의한 잔류자화의 크기로서 알 수 있으며,^[1] 열에너지의 영향으로 구속상태를 벗어나 이동하는 flux creep 현상은 시간에 따른 자기 모멘트의 변화량으로 알 수 있다.^[2]

최근에 합성에 성공한 Y₁Ba₂Cu₄O₈ 초전도체^[3]는 T_c는 80 K 정도이지만 초전도상이 안정되어 있고 수분에 대해서도 강한 것으로 알려져 있다. S. Jin^[4] 등은 이러한 Y₁Ba₂Cu₄O₈를 900°C가 넘는 높은 온도로 가열하면 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}와 CuO로 분해되고, 이때 석출된 CuO 또는 이와 관련된 결함들이 pinning center의 역할을 할 것으로 보고 이에 대한 연구를 하고 있다.

본 연구에서는 고상반응법으로 Y₁Ba₂Cu₄O₈를 합성하고 이것을 940°C에서 1.5분~10분 분해시켰을 때의 pinning 효과를 M-H hysteresis 실험과 flux creep 실험을 통하여 조사하였다. 또 thermally activated flux creep

model^[2]을 이용하여 pinning energy^[5]도 계산하였다.

II. 시료제작 및 측정

Y₁Ba₂Cu₄O₈의 합성은 Y₂O₃, Ba(NO₃)₂, CuO를 810°C에서 산소를 흘리면서 24시간 calcination한 후 분쇄하여, 250 MPa 정도의 압력으로 성형한 후 다시 같은 온도로 1주일 정도 sintering하여 제조하였다. 자세한 방법은 참고문헌^[6]에 나와 있다. 제조된 시료를 XRD 분석과 T_c 측정을 하여 Y₁Ba₂Cu₄O₈인 것을 확인한 후 940°C에서 Table 1과 같은 시간으로 분해시켜서 각각의 시료를 준비하였다. Table 1에서 Y5-2는 순수한 Y₁Ba₂Cu₄O₈이고 Y5-5부터 Y5-8은 940°C에서 1.5분~10분씩 분해시킨 시료를 표시한다. Pinning 효과의 연구는 시간에 따른 flux creep 측정과 M-H hysteresis 실험으로 조사되었는데, 모든 실험은 SQUID magnetometer(Quantum Design : MPMS)를 이용하였다.

균일한 조성이나 결정구조를 가진 type-II 초전도체는 H_{c1} 이상의 외부 자장을 서서히 증가시켰다가 감소시켜도 M-H 경로가 가역적이다. 그러나 결정구조적 결함이나 불순물이 포함되어 있으면 초전도체에 침투한 flux들이 불순물 등에 구속되어 magnetic hysteresis 현상을 보이는데 flux trap이 많을수록 hysteresis 현상은 더욱 크게 일어난다.^[1] 이러한 역할을 하는 pinning center의 존재를 조사하기 위하여 M-H hysteresis 실험을 하였는데 시료의 온도가 60 K로 되었을 때, 0부터 20,000 gauss까지 자장을 천천히 증가한 후 다시 감소시켰다.

*본 연구는 과학기술처 연구비 지원으로 수행된 것임.

Table 1. Sample nomenclature

Sample	Y5-2	Y5-5	Y5-6	Y5-7	Y5-8
Decomposition Time (min)	0	1.5	3	5	10

이때 자장이 증가할 때의 5000 gauss에서 자화값과 감소시킬 때 5000 gauss에서 자화값의 차이를 잔류자화, ΔM 으로 정하고 각 시료의 단위체적당 ΔM 의 변화를 비교하였다.

한편, pinning center에 구속된 flux들은 pinning energy 이상의 열에너지를 얻으면 구속상태를 벗어나 움직일 수 있게 된다. 이 flux creep 현상은 초기에는 빨리 일어나고 시간이 지날수록 천천히 일어나는데, P. W. Anderson^[2]의 thermally activated flux creep model에 의하면 log 함수형으로 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 flux creep 현상을 관측하기 위하여 준비된 시료들의 온도가 60 K로 안정되었을 때, 5000 gauss의 자장을 가한 후 시간에 따른 단위체적당 자화값의 변화를 측정하였다. SQUID magnetometer의 측정능력상 자장을 가한 후 약 2분 후부터 측정을 시작하였으며, 약 1.26×10^4 초(≈ 3.5 시간) 동안 측정한 후 단위시간당 creep rate, $dM/d(1nt)$ 로 계산하여 서로 비교하였다.

III. 결과 및 토의

Fig. 1은 810°C에서 제작된 Y5-2의 XRD pattern으로 전형적인 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 상임을 보여주고 있다.^[7] Fig. 2는 시료들의 온도에 따른 자화율로서 Y5-2는 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 의 특성대로 80 K부터 초전도 전이가 일어나고 있다. 그러나 940°C에서 1.5분간 분해시킨 Y5-5를 자세히 살펴보면 90 K부터 초전도 전이가 일어났으며 3분 이상 분해한 시료에서는 더욱 뚜렷하게 일어났다.

S. Jin^[4]에 의하면 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 상은 840°C 이하에서만 안정하고 900°C 이상에서는 불안정하여 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 와 CuO로 분해되는 것으로 알려져 있다. 이 현상은 Fig. 2에서도 잘 나타났는데, 940°C에서 1.5분만 가열하여도 Y5-2에서 보이지 않았던 90 K 근처의 초전도 전이가 보이기 시작했으며 분해시간이 길어질수록 더욱 뚜렷하게 분해가 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 시료들의 grain 크기를 비교하기 위하여 SEM으로 관찰한 결과를 보이고 있다. 분해시간에 따라 약간 커지는 듯하지만 뚜렷하게 증가하는 것 같지는 않았다. Grain의 크기도 불규칙하지만 대략 1~2 μm

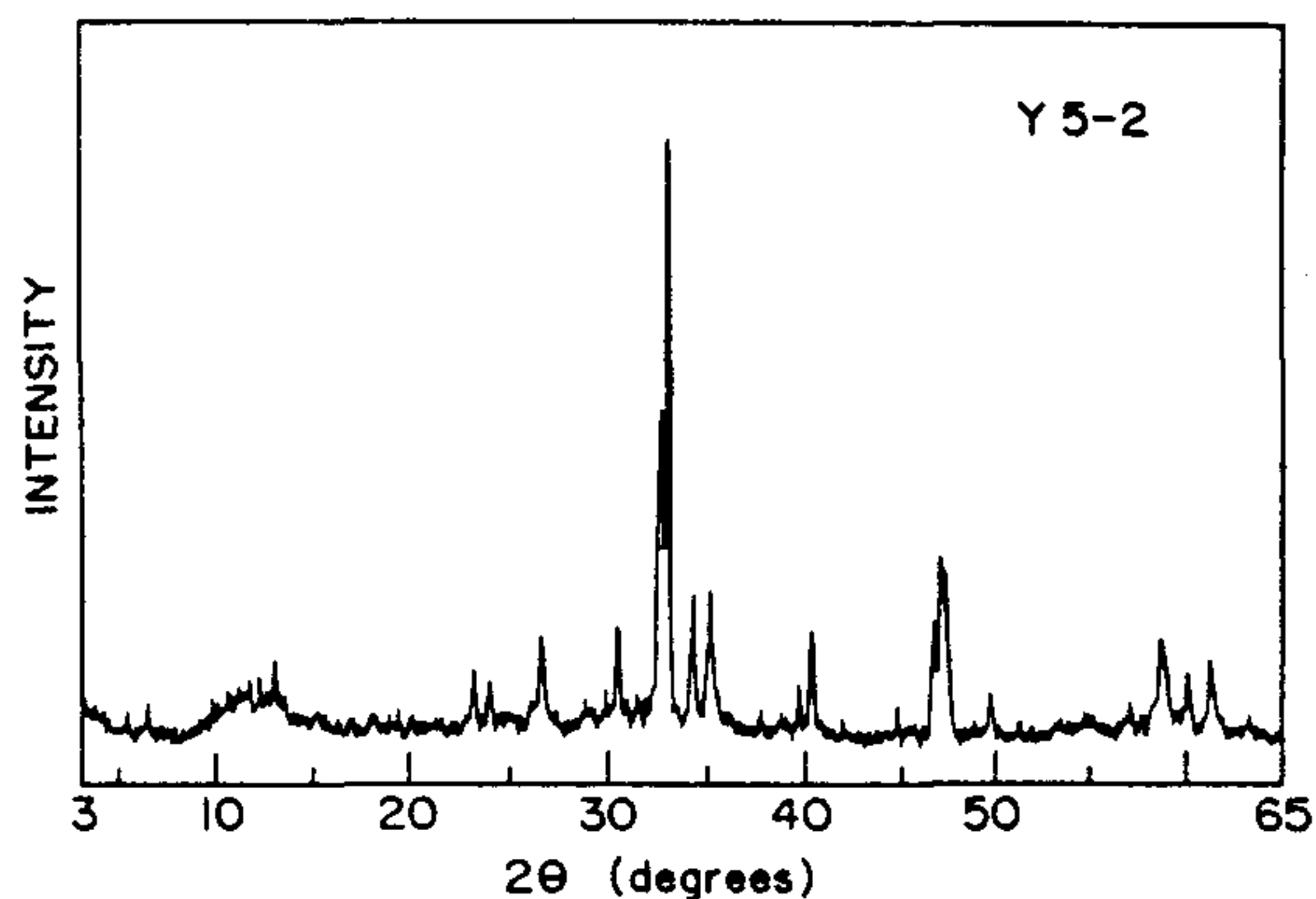


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of specimen Y5-2.

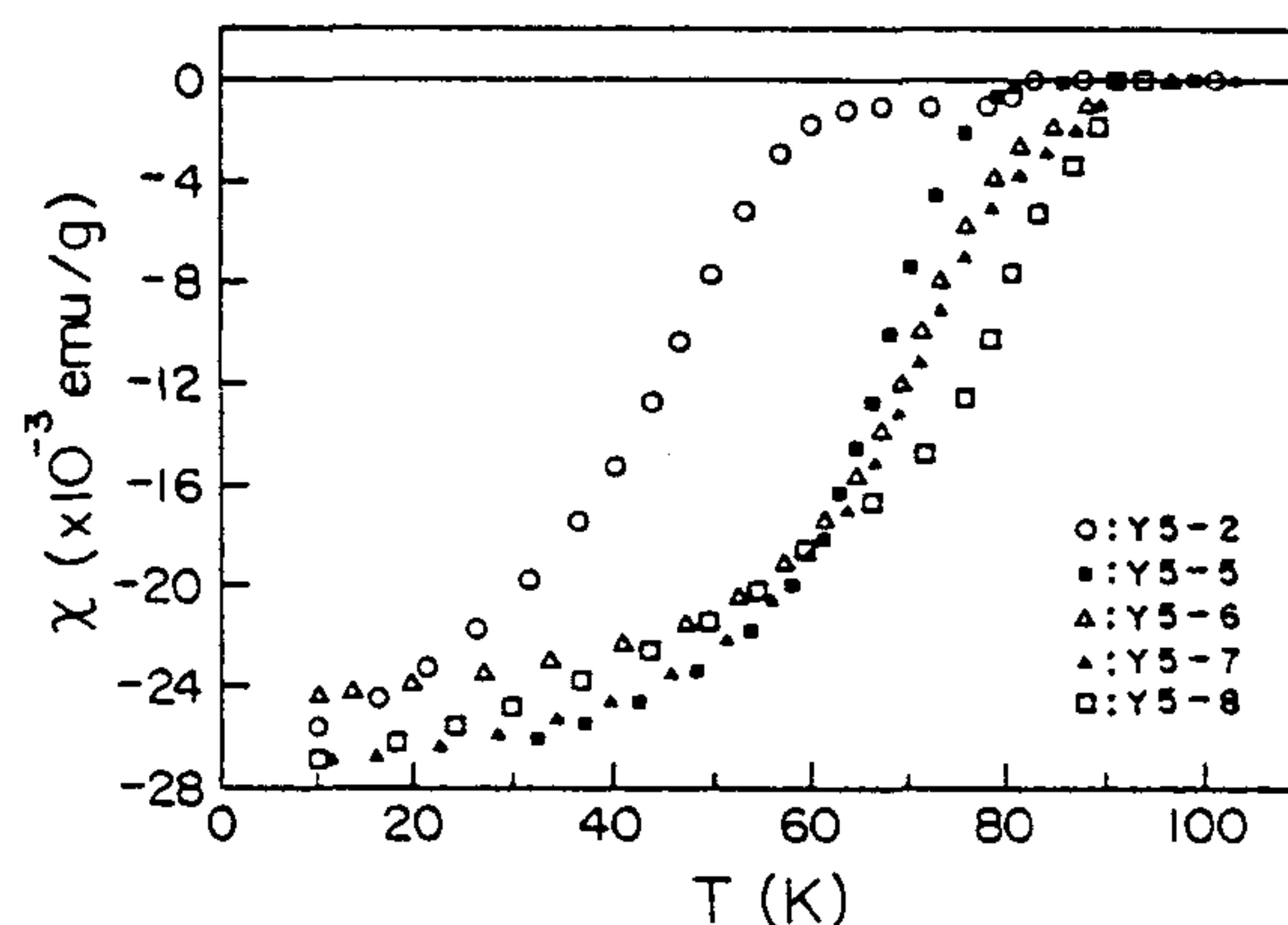


Fig. 2. Susceptibility vs temperature curve for specimens. Specimens were zero-field cooled and measured with the magnetic field of 20 G.

정도로 커다란 차이를 보이지 않았다. 다만 (a)는 전형적인 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 상^[8]인 둥글둥글한 상들로 구성되어 있었으며 가열시간이 길어질수록 판상의 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ^[9]가 나타난 것으로 보아 분해가 되는 것을 알 수 있었다. Fig. 3(d)에서 표시한 작은 점들은 너무 작아 EDAX로 분석할 수 없었지만 석출된 CuO로 추정되며 분해시간이 길어질수록 그 수가 많아지는 것을 보였다. $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 와 이를 분해시킨 시료들의 flux pinning 효과를 조사하기 위하여 M-H hysteresis를 측정한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. Y5-2의 경우 자장을 증가시킨 후 감소시켰을 때 flux pinning에 의해 생긴 5000 gauss에서 단위체적당 ΔM 은 0.29 emu/cc이었으나 분해된 시료에서는 각각 1.18, 2.39, 2.68, 3.30 emu/cc로 크게 증가하였다. Fig. 2의 자화율 측정결과와 Fig. 3의 grain 크기 비교에서 커다란 차이를 보이지 않았던 시료들의 조건을 고려할 때, M-

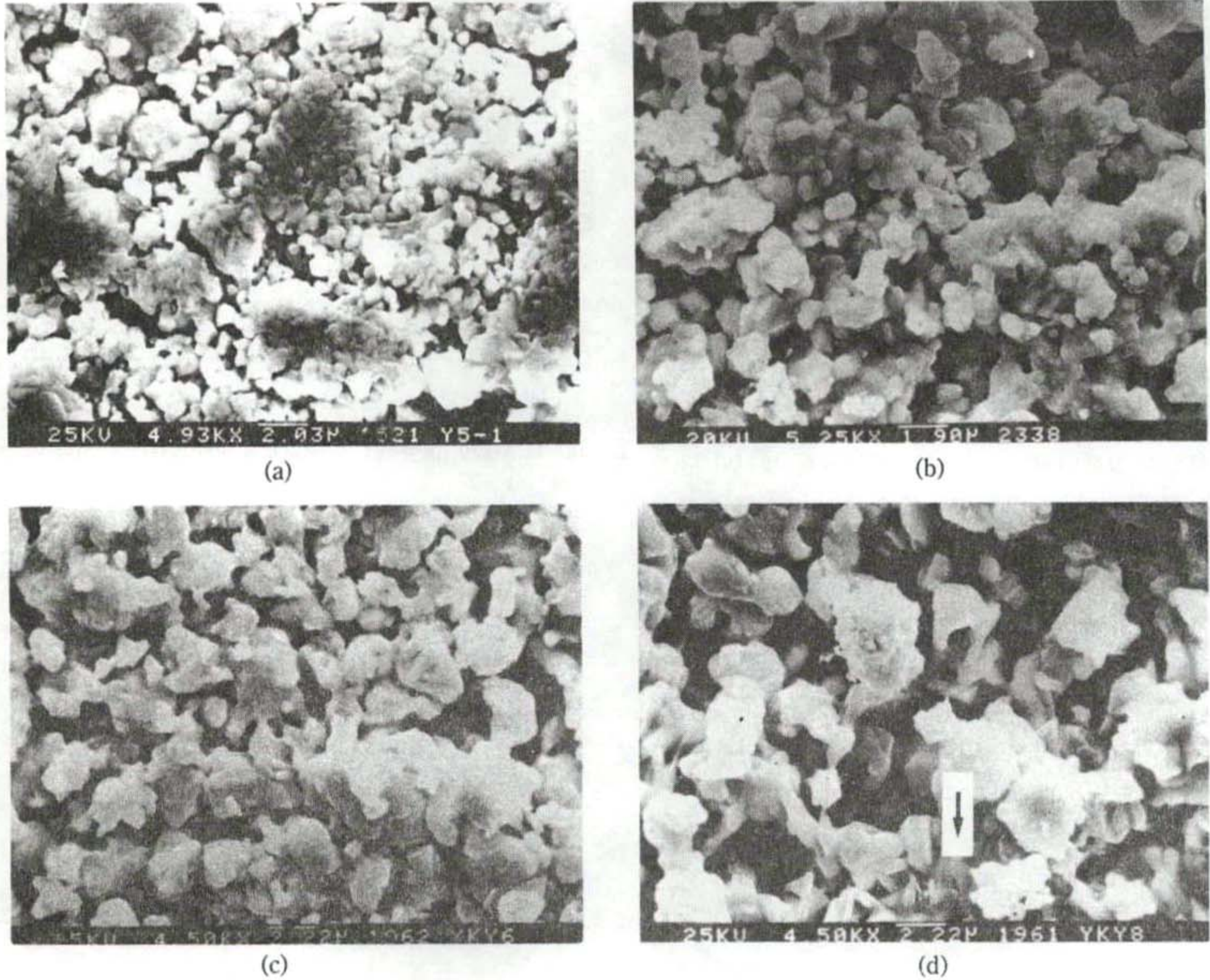


Fig. 3. SEM micrographs of specimens: (a) Y5-2; (b) Y5-5; (c) Y5-6; (d) Y5-8.

H hysteresis 실험결과는 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 가 $940^\circ C$ 에서 분해가 되면, flux pinning 효과가 약 4배~10배 크게 증가하는 것을 보여주고 있다. 현재의 실험결과만으로는 분해될 때 석출된 CuO 혹은 이와 관련된 결함 등이 pinning center의 역할을 하였는지 정확히 알 수 없으나, $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 의 분해가 flux pinning 증가의 하나의 방법이 될 가능성을 보여주고 있다.

한편 pinning center에 구속된 flux들이 구속상태를 벗어나 이동하는 flux creep 현상을 관찰하기 위하여 5000 gauss의 자장을 가하고 약 1.26×10^4 초 동안 자화값의 변화를 측정한 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. X축은 초를 자연 log값으로 환산한 값이고, Y축은 단위체적당 자화값을 나타내는데 모든 시료에서 flux creep은 시간의 log 함수형으로 일어났다. 단위시간당 flux creep이 빨리 일어날수록 J_c 에 나쁜 영향을 줄 수 있는데, Fig. 5에서 각 시료의 초기자화값으로 normalize시킨 $dM/d(1nt)$ 는 0.0041(Y5-2)에서 0.0066(Y5-5), 0.0080(Y5-6), 0.0070(Y5-7), 0.0070(Y5-8)으로 분해가 되면 오히려 약간 증가현

상을 보였다.

본래 예상하기는 분해되면서 석출된 CuO들 혹은 이와 관련된 결함들이 pinning center가 되어 많은 양의 flux가 trap되고, 즉 ΔM 이 커지고, 동시에 $dM/d(1nt)$ 도 감소할 것으로 생각했었다. 그러나 실험결과에 의하면 ΔM 은 약 4~10배로 크게 증가하였으나, 감소될 것으로 예상된 $dM/d(1nt)$ 도 약 2배 정도 증가추세를 보였다. $dM/d(1nt)$ 의 증가원인은 현재 정확히 알 수 없으나, 분해시간이 3분 이상되면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 초기 자화값이 약 2.0 emu/cc에서 약 3.75 emu/cc 이상으로 증가하는 결과로 보아, 많은 양의 flux들이 분해된 시료에 trap되었으므로 단위시간당 이동할 가능성이 높아져서 나타난 결과로 추측된다.

모든 시료에서 flux creep 현상이 시간의 log 함수형으로 일어났으므로 각 시료들의 pinning energy, U 는 다음과 같이 구할 수 있다.^[5]

$$\frac{1}{\Delta M} \cdot \frac{dM}{d(1nt)} = \frac{kT}{U} \quad (1)$$

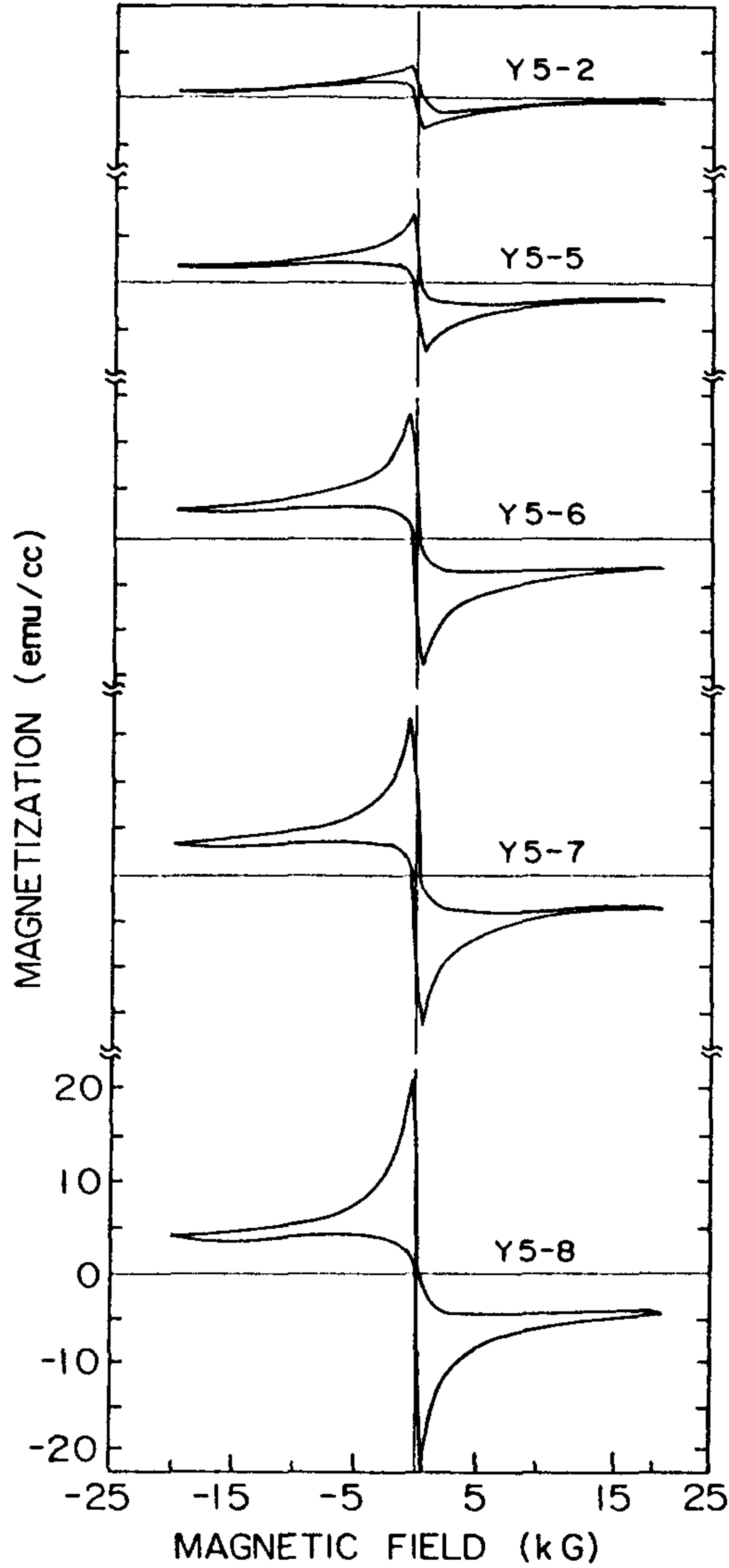


Fig. 4. Result of the M-H hysteresis measurement at $T=60$ K.

여기서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도를 나타낸다. Fig. 5에서 구한 $dM/d(\ln t)$ 와 Fig. 4에서 구한 ΔM 을 이용하여 U 를 계산한 결과가 Table 2에 나타나 있다.

Table 2에선 보는 바와 같이 Y5-2 시료의 pinning energy는 0.18 eV이었으나, 분해를 시작하면서 약 0.4 eV 수준으로 증가하였다. 이는 비록 creep rate도 증가하였으나 잔류자화값이 더욱 큰 폭으로 증가하여 나타난 결과로 생각된다. 본래 (1)식은 불순물이 없는 단상의 초전도체에 적용되므로 본 실험과 같이 불순물이 포함된 bulk 시료에서 구한 pinning energy는 정확한 값이라 말할 수 없다. 그러나 시료들의 SEM 사진에 의한 mor-

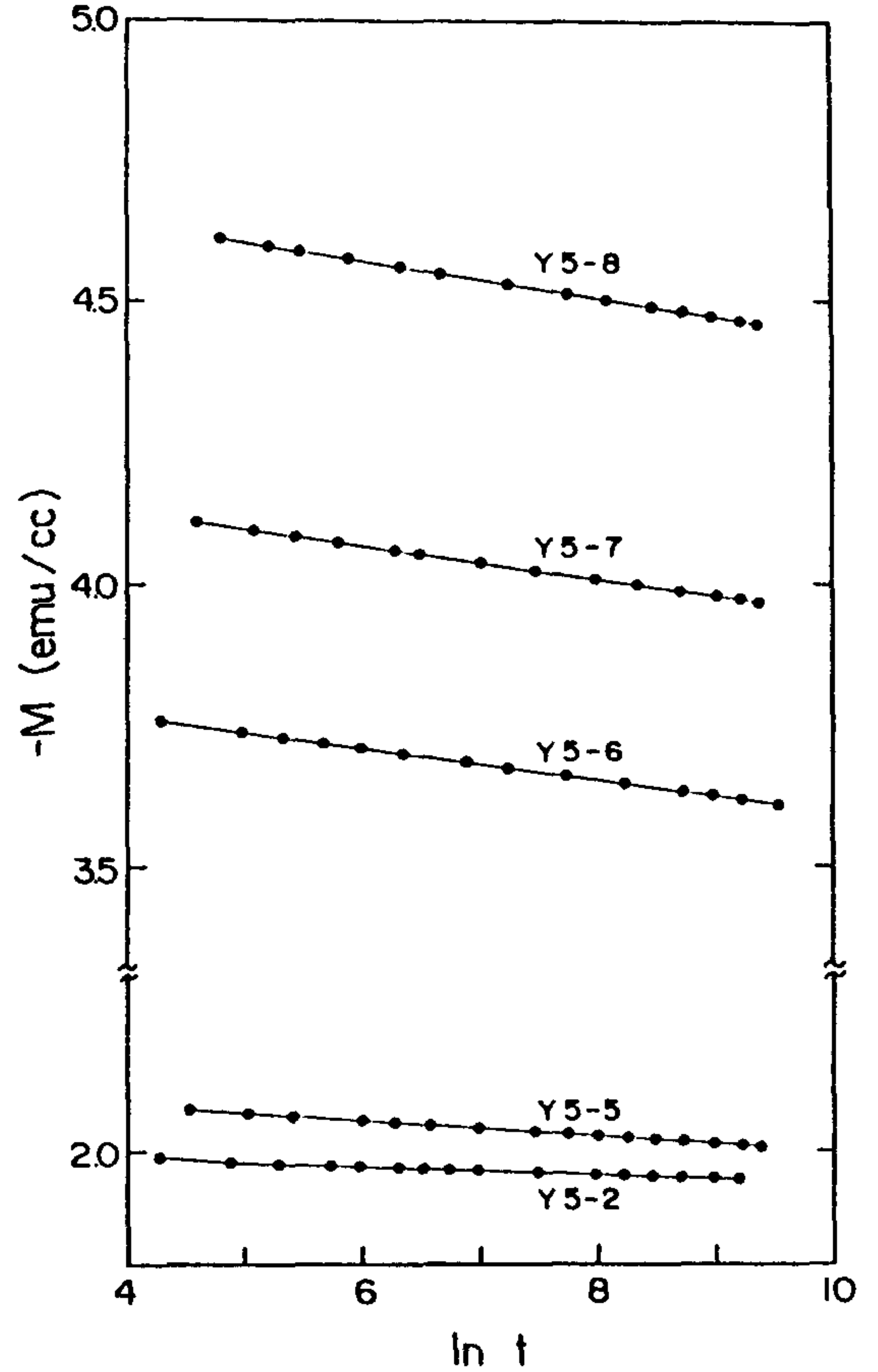


Fig. 5. Result of the magnetization measurement with logarithmic time at $T=60$ K and $H=5000$ G.

Table 2. Pinning energies of samples at $T=60$ K and $H=5000$ G

Sample	Y5-2	Y5-5	Y5-6	Y5-7	Y5-8
U (eV)	0.18	0.44	0.41	0.46	0.52

phology 분석과 유사한 실험조건 등을 고려하여 측정된 값들을 비교하여 볼 때, 본 연구의 결과는 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 초전도체가 분해되면 pinning 효과가 향상될 수 있다는 가능성을 보여주고 있다.

IV. 결 론

초전도 재료분야에서 연구가 되고 있는 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 초전도체를 940°C로 분해시키면서 flux creep를 측정할 결과, 모든 시료에서 flux creep은 thermally activated flux creep 모델과 같이 log 함수형으로 일어났으나 flux

creep rate는 약간 증가하였다. M-H hysteresis 실험결과, J_c 향상에 직접 관여하는 잔류자화는 분해가 되면 4~10배 증가하여 flux pinning 효과가 크게 증가함을 알 수 있었다.

Thermally activated flux creep 모델의 관계식에 의하여 구한 pinning energy는 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 의 경우 0.18 eV이었으나, 분해가 시작되면 약 0.4 eV 수준으로 증가하였다. 불순물이 섞여있는 bulk 시료에서 실험하였으므로 정확한 측정이라 볼 수는 없겠으나 유사한 실험 조건을 고려할 때 뚜렷한 pinning 효과의 향상을 알 수 있었다.

본 연구를 수행한 결과, 비록 $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ 초전도체가 940°C에서 1.5~10분의 분해조건에서는 기대한 만큼 큰 pinning 효과를 얻지 못했으나, 분해온도 혹은 시간 등의 분해조건을 잘 알아내면 J_c 를 향상시킬 수 있는 pinning 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction*

- to Superconductivity* (Pergamon Press, 1980), p. 199.
- [2] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 309 (1962).
- [3] H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang and G. Thomas, *Nature* **331**, 596 (1988).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, S. Nakahara, J. E. Graebner, H. M. O'Bryan, R. A. Fastnacht and G. W. Kammlott, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1287 (1990).
- [5] Y. Xu, M. Suenaga, A. R. Moodenbaugh and D. O. Welch, *Phys. Rev.* **B40**, 10882 (1989).
- [6] Y. K. Park, N. H. Hur, K. W. Lee, D. H. Ha, W. K. Oh, K. Park and J. C. Park, *Proc. 7th Korea-Japan Seminar on New Ceramics*, 245 (1990).
- [7] P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. De Santolo, J. Kwo, M. Hong and L. J. Martinez-Miranda, *Nature* **334**, 141 (1988).
- [8] S. Jin, H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, T. H. Tiefel, R. J. Cava, R. A. Fastnacht and G. W. Kammlott, *Physica* **C165**, 415 (1990).
- [9] Y. K. Park, H. K. Lee, N. M. Hwang, H. C. Kwon, J. C. Park and D. N. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, C297 (1988).

Flux Pinning Effect in Decomposed $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ Superconductor

K. W. LEE, Y. K. PARK and J. C. PARK
Korea Standards Research Institute, Taejon 305-606

(Received 21 December 1990, in final form 9 July 1991)

The pinning energies of pure and decomposed $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ superconductors were measured using SQUID magnetometer. The magnetization difference for the increasing and decreasing fields measured in the specimens decomposed at 940°C were about 4~10 times higher than that measured in the pure $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ specimen. The flux creep rate, however, was found to be also increased by the factor of 2 by the decomposition in the flux creep measurement. The pinning energies were calculated using the thermally activated flux creep model. The estimated pinning energy of the decomposed specimen ranged from 0.41 eV to 0.52 eV while that of pure $Y_1Ba_2Cu_4O_8$ was 0.18 eV.

ACOUSTIC RESPONSE OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ FILMS

Soon-Gul Lee, C.C. Chi, G. Koren, A. Gupta, and Armin Segmüller

IBM, Thomas J. Watson Research Center
P.O. Box 218
Yorktown Heights, New York 10598.

INTRODUCTION

Since the discovery of high temperature oxide superconductors many different experiments have been conducted to find some clues to the understanding of the basic mechanism. Acoustic attenuation measurement was one of the techniques applied to the conventional metal superconductors to verify the existence of a superconducting gap (Morse and Bohm, 1957). It would be natural to apply the standard acoustic echo technique to the oxide superconductors. However, unlike the conventional metal superconductors, large single crystals of the oxide superconductors suitable for the bulk acoustic measurement is still not available. Therefore most reported acoustic measurements were done using ceramic samples (Horie et al., 1987; Bhattacharya et al., 1988; Xu et al., 1989). Unfortunately, the reported data on ceramic samples showed substantial variations from samples to samples. It is not surprising because the porosity and the process-dependent intergrain materials of the ceramic sample can cause a large scattering background as well as sample-to-sample variations. Nevertheless several broad peaks of the acoustic attenuation as a function of temperature have been observed more than once by different groups. There have been two reported acoustic measurements on single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Saint-Paul et al., 1988; Shi et al., 1989). Saint Paul et al. used a conventional echo technique with a quartz rod buffer between the transducer and a small single crystal. They reported a gradual reduction of attenuation with decreasing temperature without any broad peaks often seen in ceramic samples. On the other hand, Shi et al. reported such peaks of a single crystal sample using a vibrating reed technique. None of the experiments on either ceramics or single crystals have indicated a superconducting gap below the superconducting transition temperature.

In this paper, we report the results of acoustic attenuation measurements on high quality of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films epitaxially grown on LiNbO_3 substrates (Höhler et al., 1989; Lee et al., 1989) using the surface acoustic wave (SAW) technique. Similar technique has been previously used to study superconducting Pb and Sn films (Akao, 1969). We have also carried out a systematic study of the effects of oxygen deficiency on dc resistivity and acoustic attenuation.

EXPERIMENTAL DETAILS

It is clear that the SAW attenuation of high T_c oxides is meaningful only if high quality films can be grown on the SAW substrates. Otherwise, the interfacial coupling between the film and substrate is going to dominate the attenuation. We have demonstrated our capability to fabricate high quality epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films on the Y-cut LiNbO_3 substrates (Lee et al., 1989), one of the commonly used SAW media. Fully oxygenated superconducting films are deposited *in situ* using a standard laser ablation technique. Typical thickness of the film is 1 μm . X-ray diffraction studies were

conducted to find the orientation of the film. The c-axis of the film is normal to the substrate plane and (110) orientation is parallel to the [00.1] orientation of the hexagonal lattice or the Z-direction of the substrate. Films have two domains with the [11.0] acting as a mirror plane. LiNbO_3 crystal has a trigonal symmetry with the lattice constants of a hexagonal unit cell with $a = 5.148 \text{ \AA}$ and $c = 13.863 \text{ \AA}$ (Weis and Gaylord, 1985). The plane of Y-cut crystal has a rectangular unit cell with lattice parameters 5.148 \AA and 13.863 \AA . The shorter side is closer to the diagonal of the a-b plane of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($a = 3.822 \text{ \AA}$, $b = 3.891 \text{ \AA}$), but the lattice match is still relatively poor in comparison with the well-known lattice matching substrates, SrTiO_3 or gallates (Koren et al., 1989). The room temperature resistivity of the films ranges from 200 to 700 $\mu\Omega\text{-cm}$, and the zero-resistance T_c varies from 88 to 92 K with a transition width of 0.5 to 2 K. The critical current density of one thinner film was measured to be $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ at 77 K. Such a high value is a good indicator of good crystalline orientation of the film and the absence of non-stoichiometric intergranular materials.

A schematic diagram of the experimental setup for the acoustic measurement is shown in Figure 1. Prior to the deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films three identical gold or platinum transducers are patterned on the Y-cut LiNbO_3 substrates with equal spacing, 6 mm. Each transducer is made of 10 pairs of interdigital fingers and is designed for 30 MHz SAWs. Width of the fingers is $30 \mu\text{m}$ and gap between fingers is also $30 \mu\text{m}$. The center transducer is used as a surface wave generator, and the end sets are the receivers. The high T_c film, typically $1 \mu\text{m}$ thick and 3-4 mm wide, is deposited between the generator and one of the receivers. Thus one receiver detects the SAW transmitted through the film and substrate, and the other one detects SAW transmitted through the substrate only. The latter is used as a reference to normalize out any possible effects due to the bare substrate.

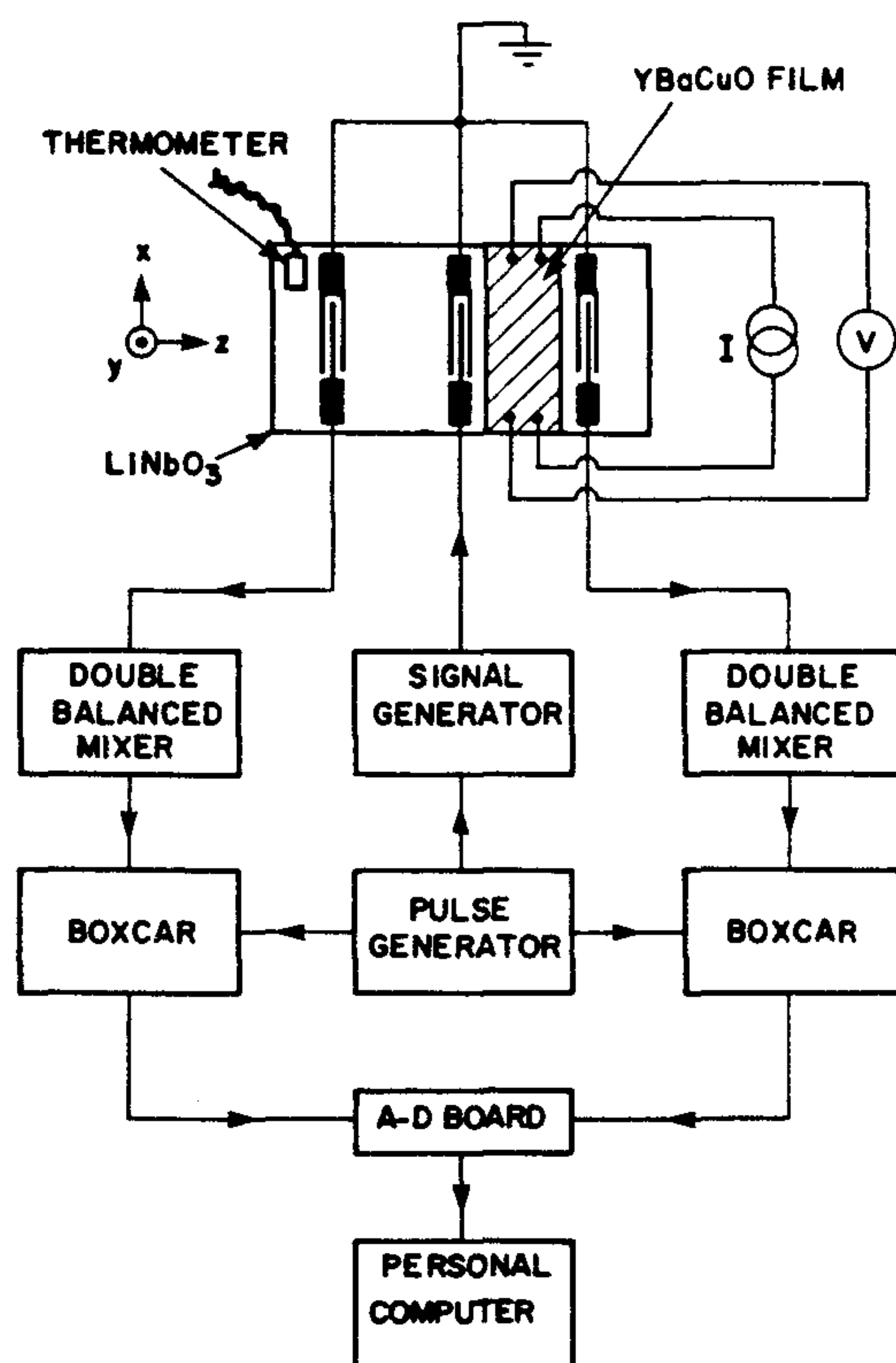


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup for the acoustic measurement. x, y, and z coordinates indicate the crystallographic axes of the LiNbO_3 substrate.

A cold finger cryostat is used with the sample in a vacuum environment. The cryostat is equipped with three thin gold braided coaxial cables for rf signals and several pairs of twisted wires for dc resistance measurements and thermometry. To generate SAW a 30 MHz sine wave gated by a pulse generator with a pulse width of 0.5 to 1 μ sec and a period of 100 μ sec is applied to the center transducer. A pulse train of surface acoustic waves is generated and propagates in both directions. To avoid reflection of the waves by the edges of the substrate, surfaces near both edges of the substrate are crosshatched by a diamond scribe. In addition, sufficiently lengthening the pulse period helps to avoid the interference effect caused by edge reflections. The signal detected by each finger set is self mixed, then amplified by a boxcar, and finally digitized and recorded by a personal computer. Acoustic attenuation of the film is obtained by dividing the signal through the film side by that through the bare side. Sample temperature is monitored by a Si diode thermometer attached to the substrate. Both acoustic signals and the dc resistance of the film are measured simultaneously as the temperature of substrate is decreased slowly from room temperature to about 4 K, lowest obtainable temperature.

Before presenting our results it should be pointed out that there is a difference between the SAW technique and the usual pulse echo technique. Unlike the usual echo technique in which the bulk sound waves can be purely longitudinal or transverse, SAW is inherently a combination of both. Furthermore, for our case, the surface acoustic wave propagates along the diagonal direction of the ab plane of the high T_c film. As a result, the observed attenuation is an average over all three axes of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ film, similar to the case of bulk acoustic attenuation in randomly oriented ceramics, but without the complications of voids and intergranular materials.

We have studied a total of eight different samples. In this paper we focus on two of them, labelled S1 and S2. Judged by their room temperature resistivity and T_c , these two are the best in this group. Figs. 2 and 3 show the results of S1 and S2. They have very similar resistance and resistive transition, and yet the temperature dependences of their acoustic attenuation are very different. S1 has two broad peaks, one at 135 K and the other near 250 K, while S2 shows only a monotonic decrease. Roughly speaking, half of our samples showed a behaviour similar to S1 with variations in the peak height but not the peak temperatures. And the other half are similar to S2. The latter have in general a larger attenuation than the former as illustrated in Figs. 2 and 3 for S1 and S2. This implies that peaks might be overshadowed by a larger monotonic background. The only common feature for all the samples is the overall attenuation reduction with T . At the present moment, we do not know the reason for these two kinds of behaviors. There does not seem to be any correlations with dc resistivity or T_c . Our results can be considered as a miniature scope of what have been published in the literature about the acoustic attenuation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ceramics and single crystals. Most likely the variations are caused by some subtle crystalline defects which does not affect T_c or resistivity. Once this is understood, the acoustic attenuation can be used as a sensitive probe for sample quality.

Consistent with other reports, our acoustic attenuation data do not show any evidence of superconducting gap near T_c . Near the low T_c of the usual metal superconductors, electron-phonon interaction is the dominant mechanism for acoustic attenuation. A sharp decrease of quasiparticle density due to the gap opening results in an abrupt drop of the attenuation at T_c (Schrieffer, 1964). For the high T_c superconductor a rough estimate using $\alpha \simeq (mv_F/Mv_s)q^2\ell$ (Callaway, 1974) indicates that the attenuation due to electron-phonon interaction is several orders of magnitude smaller than that actually observed. Here m and M are effective electron mass and atomic mass respectively, v_F and v_s are fermi velocity and sound velocity respectively, q is phonon momentum, and ℓ is electron mean free path. Moreover, the attenuation due to a simple electron-phonon interaction increases as temperature decreases as predicted from the above equation. Our results and others suggest that the electron-phonon interaction is simply dominated by some other attenuation mechanisms for high T_c superconductors.

An important advantage of using thin film samples over bulk single crystals is that the annealing time required to change the oxygen content is much shorter. It takes typically hours for thin films versus weeks for single crystals. To study the role of oxy-

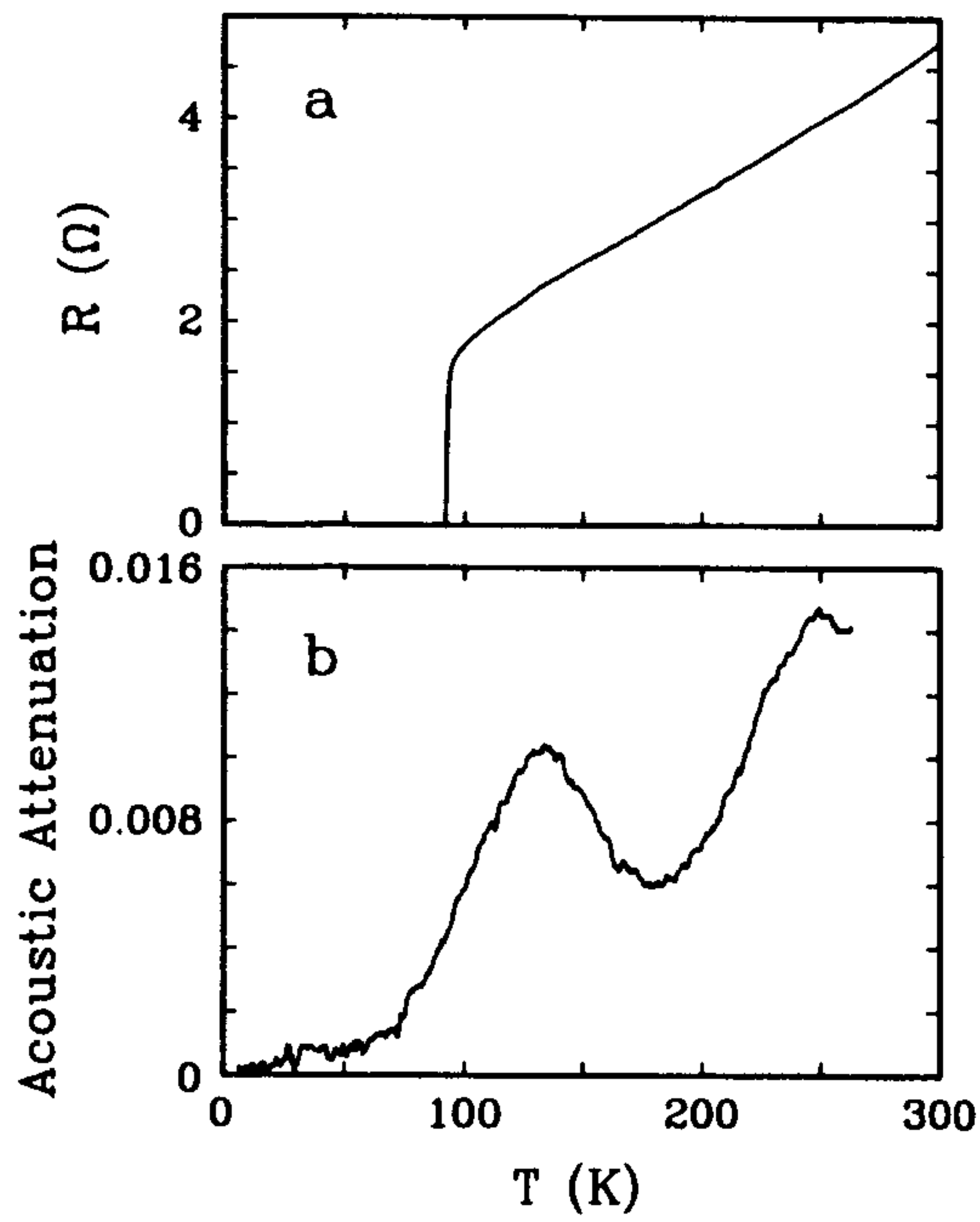


Fig. 2. Results for sample S1 in full oxygen state. (a) Resistance versus temperature. (b) Normalized acoustic attenuation versus temperature.

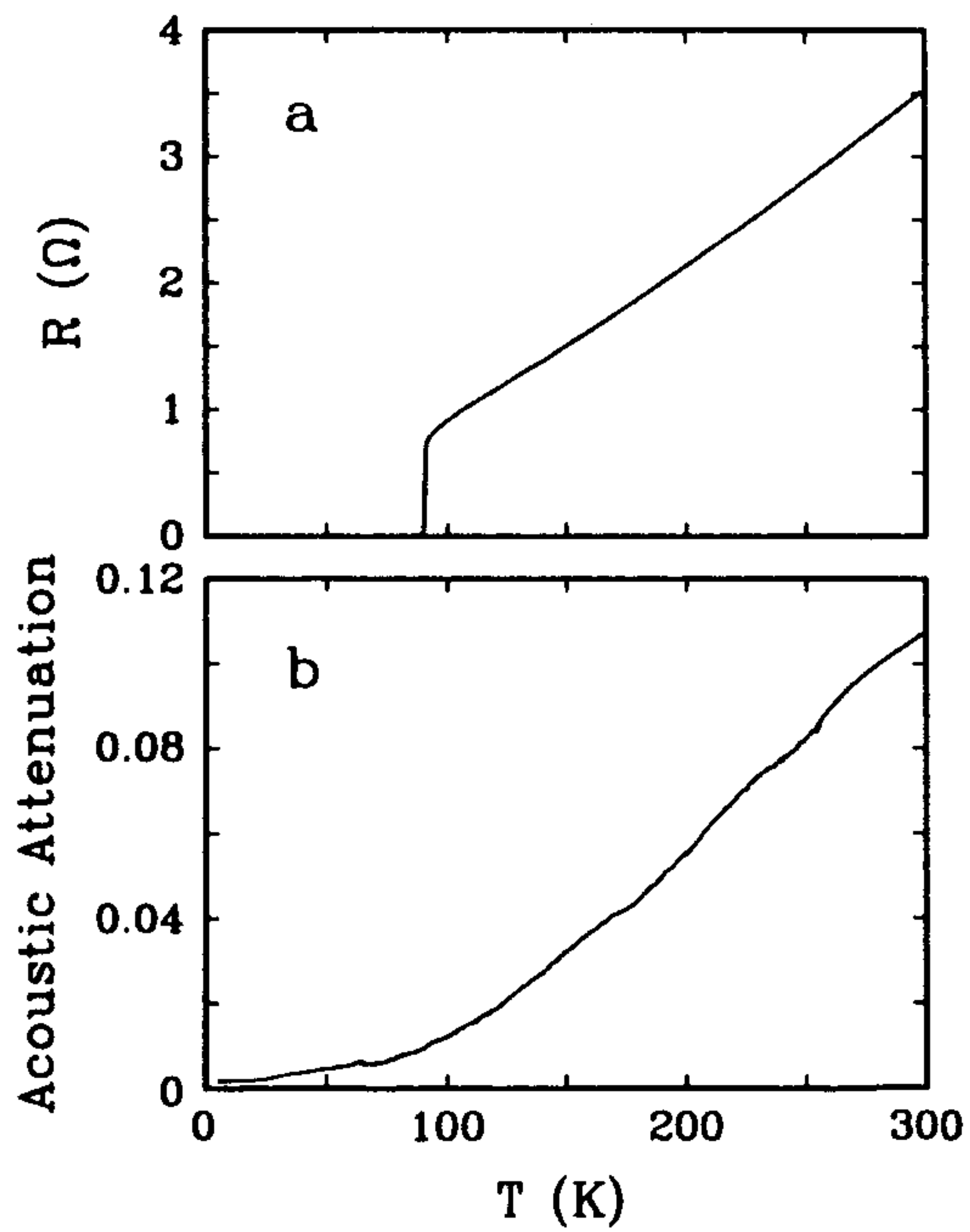


Fig. 3. Results for sample S2 in full oxygen state. (a) Resistance versus temperature. (b) Normalized acoustic attenuation versus temperature.

gen atoms in the acoustic response we annealed oxygen out gradually and repeated the measurement at each step. The oxygen content was controlled by annealing the sample in the quartz tube furnace with a small amount of oxygen gas flowing. Annealing temperature was 500 °C. For sample S1, the oxygen was gradually reduced by increasing annealing time in vacuum. For sample S2, the oxygen content was controlled by the oxygen flow rate. During annealing the sample resistance was indirectly monitored *in situ* by measuring the resistance of a nearby control film. In the metallic regime the annealing time required to reach an equilibrium resistance for a given condition is typically 10 minutes, while in semiconducting and insulating regimes it takes about an hour. After each annealing, the c-axis lattice constant of the film was determined by X-ray diffraction spectrum. Its oxygen content was then inferred from the relation of oxygen content and the c axis lattice constant for the powdered ceramics (Cava et al., 1987; Specht et al., 1988; Koren et al., 1989). The estimated oxygen content for S2 is shown in Table I. In Table I the lattice constant for the fully oxygenated film is 11.71 Å, which is substantially larger than 11.68 Å for power samples. It indicates that the film may be strained by the lattice mismatch.

Table I. Parameters for sample 2 in different oxygen contents.

	$R_{300K}(\Omega)$	$c(\text{Å})$	x^a
A	4.8	11.707	6.83
B	82	11.811	6.14
C	1.7×10^3	11.845	5.90
D	$> 10^7$	11.866	5.76

^aCalculated by using the results of powdered sample.

The oxygen extraction process is reversible. The oxygen in the sample can be completely replenished by annealing at 500 C in oxygen atmosphere. Both the resistance and the acoustic attenuation versus temperature curves of the re-oxygenated sample are nearly identical to those of the virgin sample.

Figs. 4 and 5 show the acoustic attenuation data for four different oxygen contents and their corresponding resistance curves for the samples S1 and S2 respectively. Although the acoustic attenuation curves are quite different when both samples are in full oxygen content, they become similar to each other when the sample oxygen depletion is significant. Note that the resistance curves for S1 and S2 are quite different when both samples are in the oxygen depleted states. It is probably due to the inhomogeneity of oxygen distribution in S1 caused by the time-controlled vacuum annealing process. The oxygen-flow-rate-controlled annealing process produced a more homogeneous oxygen depletion for the sample S2, which was substantiated by the line width of its X-ray diffraction spectrum. It is a fact that the resistance is largely determined by the most conducting path in the sample, while the acoustic attenuation is averaged over the whole sample.

It is interesting to point out that the linear slopes of the resistance curves A and B in Fig. 5 are almost identical. Several resistance curves, not shown in Fig. 5, with oxygen contents between those of A and B all have the same linear slope while the room temperature resistance increases with decreasing oxygen content. Similar behaviors have also been observed for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films on SrTiO_3 substrates (Koren et al., 1989). On the other hand, the resistance as a function of temperature is very different for oxygen deficient bulk ceramic samples (Cava et al., 1987). This indicates that the grain boundary material of ceramic samples behaves differently when oxygen is taken out.

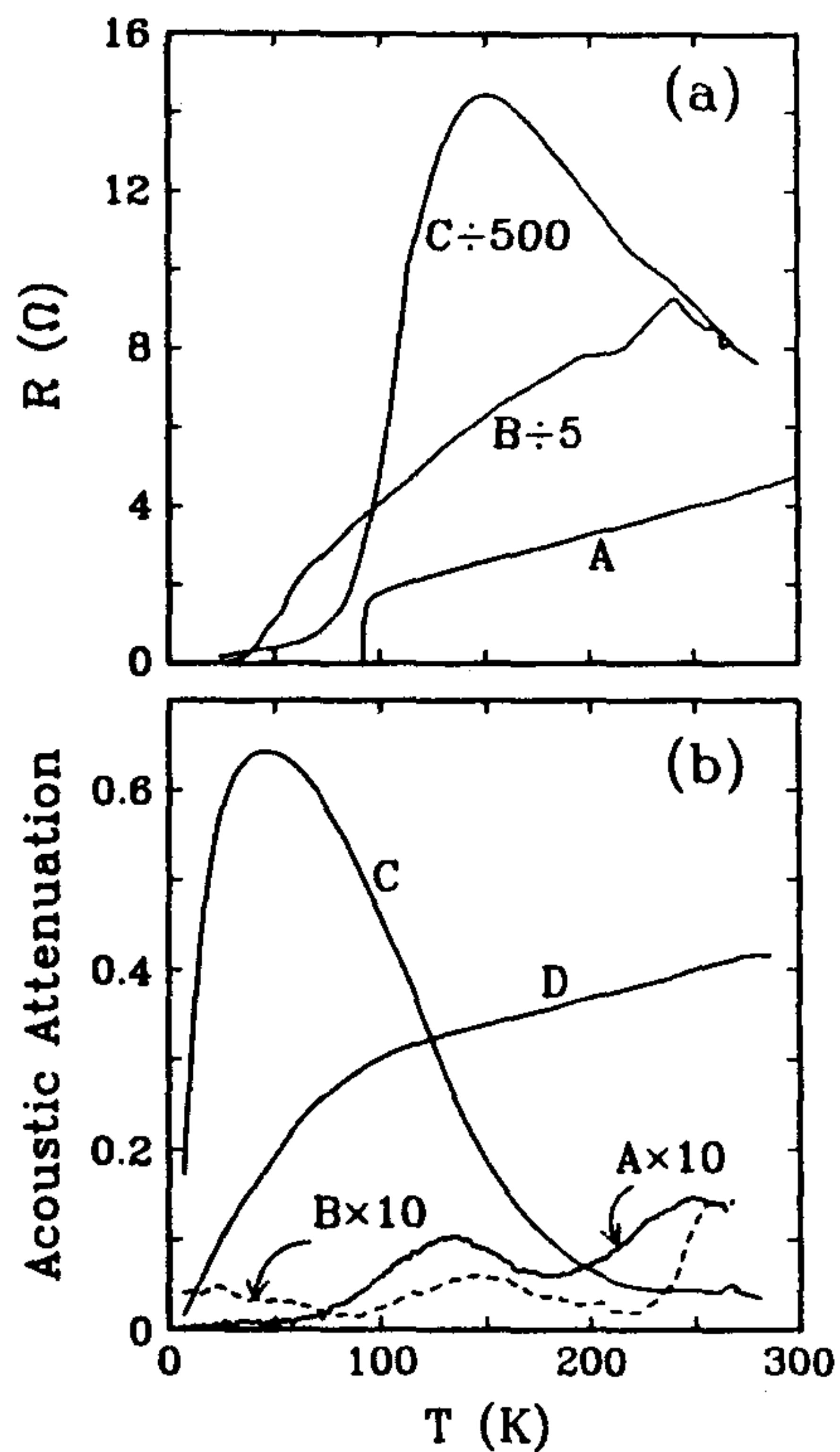


Fig. 4. Results for various oxygen states of sample S1. (a) Resistance versus temperature. $R(T)$ for the insulating state D has a room temperature resistance of $> 20M\Omega$ and is not shown here. (b) Normalized acoustic attenuation versus temperature.

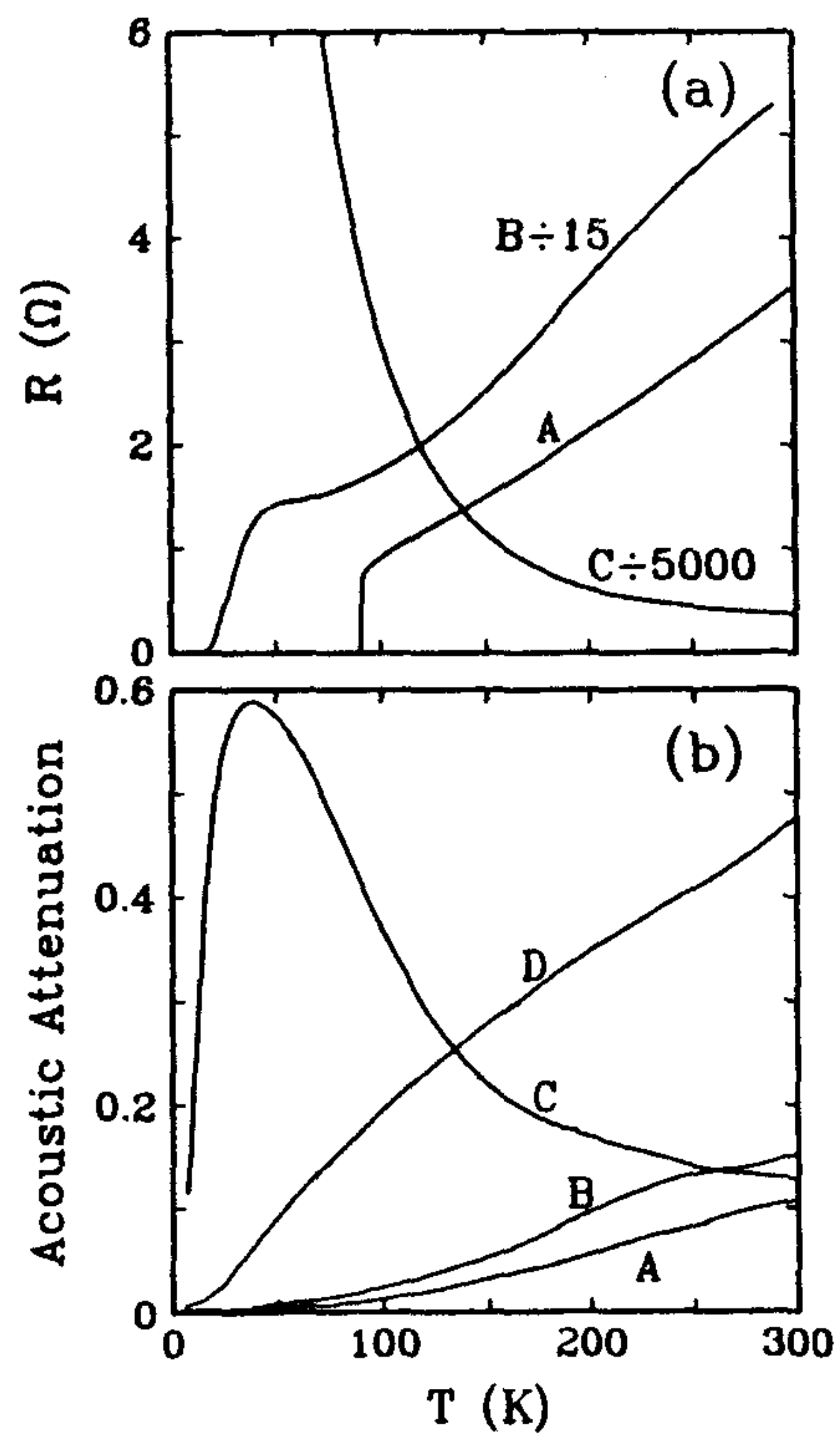


Fig. 5. Results for various oxygen states of sample S2. (a) Resistance versus temperature. $R(T)$ for the insulating state D is not shown here. (b) Normalized acoustic attenuation versus temperature.

From both resistive transition and acoustic attenuation data, the results can be categorized into three regimes: metallic, semiconducting and insulating regimes. In the metallic or superconducting regime, A and B, the acoustic attenuation does not change much in absolute magnitude. In the semiconducting regime there is a drastic change. The attenuation has a large broad peak at about 40 K. It is independent of a small amount of inhomogeneity because both samples S1 and S2 showed the same behavior. In the insulating regime the attenuation decreases monotonically as the temperature decreases but the change is more than an order of magnitude larger than that of the metallic regime. The acoustic attenuation curves in the non-metallic regimes are remarkably reproducible for all the samples we have tried. The acoustic attenuations for all three regimes approach each other as the temperature decreases toward zero.

For the entire range of oxygen content we have studied, the lattice constants change only about 1%, so elastic properties are not expected to differ much. Nevertheless, the acoustic attenuation changes drastically in semiconducting and insulating regimes. We suspect that the origin of the acoustic attenuation in non-metallic regimes is not due to ordinary phonon relaxation processes. In other words, the dominant attenuation process is not electron-phonon interaction. One of the possibilities is two-level tunneling of the mobile oxygen atoms, which has been seen by McKenna et al. (1989) as a relatively weak phonon attenuation mechanism for fully oxygenated samples. It is expected to become more important when more oxygen vacancies are created. But at the present moment, we do not have a quantitative theoretical calculation to compare with.

CONCLUSION

We have studied acoustic response of high quality epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films deposited on Y-cut LiNbO_3 substrates using 30 MHz surface acoustic waves. Three interdigital transducers are patterned on the same substrates prior to the deposition of the high T_c film to fill in one of the two spacings. Acoustic attenuation is obtained by simultaneously measuring both signals through the high T_c film and through the bare substrate. Results of acoustic measurements are categorized into three regimes which are metallic, semiconducting, and insulating. In the metallic regime, the results showed a relatively large sample-dependent variation. Out of the eight samples studied some show two broad peaks near 150 K and 250 K and others show a monotonic decrease with temperature. As oxygen is depleted, a very large broad peak appears at about 40 K in the semiconducting regime, and finally the attenuation decreases monotonically in the insulating regime. In both semiconducting and insulating regimes the magnitude of the change in the attenuation is at least an order of magnitude larger than that of metallic regime. We believe that the attenuation is not due to ordinary phonon relaxation processes. Two level tunnelling of mobile oxygen is a possible candidate.

REFERENCES

- Akao, F., 1969, Attenuation of elastic surface waves in thin film superconducting Pb and In at 316 MHz, *Phys. Lett.*, 30A:409.
- Bhattacharya, S., Higgins, M.J., Johnston, D.C., Jacobson, A.J., Stokes, J.P., Lewandowski, and Goshorn, D.P., 1988, Anomalous ultrasound propagation in high- T_c superconductors: $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Rev.*, B 37:5901.
- Brewster, J.L., Levy, M., and Rudnick, I., 1963, Ultrasonic determination of the superconducting energy gap in vanadium, *Phys. Rev.*, 132:1062.
- Callaway, J., 1974, "Quantum Theory of the Solid State," Academic Press, New York.
- Cava, R.J., Batlogg, B., Chen, C.H., Rietman, E.A., Zahurak, S.M., and Werder, D., 1987, Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.3 < \delta < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains, *Phys. Rev.*, B 36:5719.
- Höhler, A., Guggi, D., Neeb, H., and Heiden, C., 1989, Fully textured growth of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by sputtering on LiNbO_3 substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 54:1066.
- Horie, Y., Terashi, Y., Fukuda, H., Fukami, T., and Mase, S., 1987, Ultrasonic studies

- of the high T_c superconductor $Y_2Ba_4Cu_6O_{14}$, *Solid State Commun.*, 64:501.
- Koren, G., Gupta, A., Giess, E.A., Segmüller, A., and Laibowitz, B., 1989, Epitaxial films of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ on $NdGaO_3$, and $SrTiO_3$ substrates deposited by laser ablation, *Appl. Phys. Lett.*, 54:1989.
- Koren, G., Gupta, A., and Segmüller, A., 1989, in *Proceedings of International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity: High-Temperature Superconductivity, Stanford, CA, July 23-28, 1989*. To be published in *Physica C*.
- Lee, S.G., Koren, G., Gupta, A., Segmüller, A., and Chi, C.C., 1989, Epitaxial growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films on $LiNbO_3$ substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 55:1261.
- Mckenna, M.J., Hikada, A., Takeuchi, J., Elbaum, C., Kershaw, R., and Wold, A., 1989, Electron and phonon interactions with two-level-tunneling systems in the High- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and in Niobium, *Phys. Rev. Lett.*, 62:1556.
- Morse, R., and Bohm, H., 1957, Superconducting energy gap from ultrasonic attenuation measurements, *Phys. Rev.*, 108:1094.
- Saint-Paul, M., Tholence, J.L., Monceau, P., Noel, H., Levet, J.C., Potel, M., Gougeon, P., and Capponi, J.J., 1988, Ultrasound study of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, *Solid State Commun.*, 66:641.
- Schrieffer, J.R., 1964, "Theory of Superconductivity," W.A. Benjamin, Inc., Reading, MA.
- Shi, X.D., Yu, R.C., Wang, Z.Z., Ong, N.P., and Chlaikin, P.M., 1989, Sound velocity and attenuation in single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Phys. Rev.*, B 39:827.
- Specht, E.D., Sparks, C.J., Dhere, A.G., Brynstad, J., Cavin, O.B., Kroeger, D.M., and Oye, H.A., 1988, Effect of oxygen pressure on the orthorhombic-tetragonal transition in the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_x$, *Phys. Rev.*, B 37:7426.
- Weis, R.S., and Gaylord, T.K., 1985, Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure, *Appl. Phys.*, A 37:191.
- Xu, X-F., Bein, D., Wiegert, R.F., Sarma, B.K., Levy, M., Zhao, Z., Adenwalla, S., Moreau, A., Robinson, Q., Johnson, D.L., Hwu, S.-J., Poeppelmeier, K.R., and Ketterson, J.B., 1989, Ultrasonic attenuation measurements in sinter-forged $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Phys. Rev.*, B 39:843.

PROCEEDINGS REPRINT

 SPIE—The International Society for Optical Engineering

Reprinted from

High T_c Superconductivity: Thin Films and Applications

20-21 March 1990
San Diego, California



Volume 1287

©1990 by the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers
Box 10, Bellingham, Washington 98227 USA. Telephone 206/676-3290.

Study of Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Films

Soon-Gul Lee, C.C. Chi, G. Koren, A. Gupta, and A. Segmüller.

IBM Research Division, T.J. Watson Research Center,
P.O. Box 218, Yorktown Heights, NY 10598.

ABSTRACT

In this report we present a systematic study of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films laser ablated on Y-cut LiNbO_3 substrates. X-ray diffraction pattern indicates that the c-axis is perpendicular to the substrate plane and the (110) direction of the film is parallel to the [110] of the substrate with two domains with the (110) as a mirror plane. Resistivity of the film shows a typical metallic behaviour in the normal state with a sharp transition at 92K. The effects of oxygen deficiency on the resistivity are also studied. Oxygen content is controlled by annealing the sample either in low oxygen pressure or in vacuum and estimated from the c-axis lattice parameter determined by X-ray diffraction. As oxygen is depleted gradually, the film resistivity shows metallic, semiconducting, and eventually insulating behaviors. Superconducting percolation phenomenon is observed for the semiconducting sample at low temperatures.

1. INTRODUCTION

Thin films of high T_c superconductors are very important for the application of the new superconductors. In spite of a great deal of effort and knowledge accumulated from classic superconductors not much progress has been seen in both application and understanding basic physics underlying behind various 'abnormal' behaviours. Difficulty comes from the complex oxide structure. It is well understood from experiments that oxygen atoms play a crucial role in the electrical conduction properties in this new class of materials. Naturally tailoring the oxygen composition, in addition to fabricating high quality films, is very important for their applications.

Many experimental reports have been published about fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. LiNbO_3 is of special interest because of its application in SAW and optoelectronic fields. A few successful depositions of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on LiNbO_3 have been reported.^{1,2} Recently Höhler et al.³ reported growth of fully textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on LiNbO_3 substrates by dc magnetron sputtering. We have demonstrated our ability to grow epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on YZ- LiNbO_3 using laser ablation technique.⁴ Oxygen deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ has been much studied on bulk samples.⁵⁻⁷ There are a few reports about films on substrates such as SrTiO_3 (Ref 8) but not on LiNbO_3 except a preliminary report.⁹ We report in this paper a study of YBaCuO films deposited in-situ on piezoelectric LiNbO_3 substrates. We have also studied oxygen deficiency effects on the dc resistivity of the films.

2. AS GROWN FILMS

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films are deposited by a Nd:YAG laser from a single oxide target with the substrate heated up to 700K in 200 mTorr O_2 , without further high temperature annealing. Details of the deposition condition have been described in Ref. 4. YZ single crystal LiNbO_3 substrates (Crystal Technology, CA) are used. Thickness of the film is typically 1 μm . Appearance of the film is shiny black. Under an optical microscope typically 1/2 μm size particles are observed on the surface. Scanning electron microscope (SEM) study indicates columnal growth in part and occasional boulders which have also been observed in other samples.

Resistivity and critical current density are measured for a laser patterned 0.2 μm thick film. In Fig. 1 resistivity data show a typical metallic behaviour in the normal state and $T_c = 92\text{K}$, apparently among the highest reported on YBaCuO films. Critical current density J_c is 2×10^5 amps/cm² at 77K. Most of recent samples have shown much lower room temperature resistivity ($\sim 200\mu\Omega\text{-cm}$) and much steeper slope which are comparable to samples on SrTiO_3 .

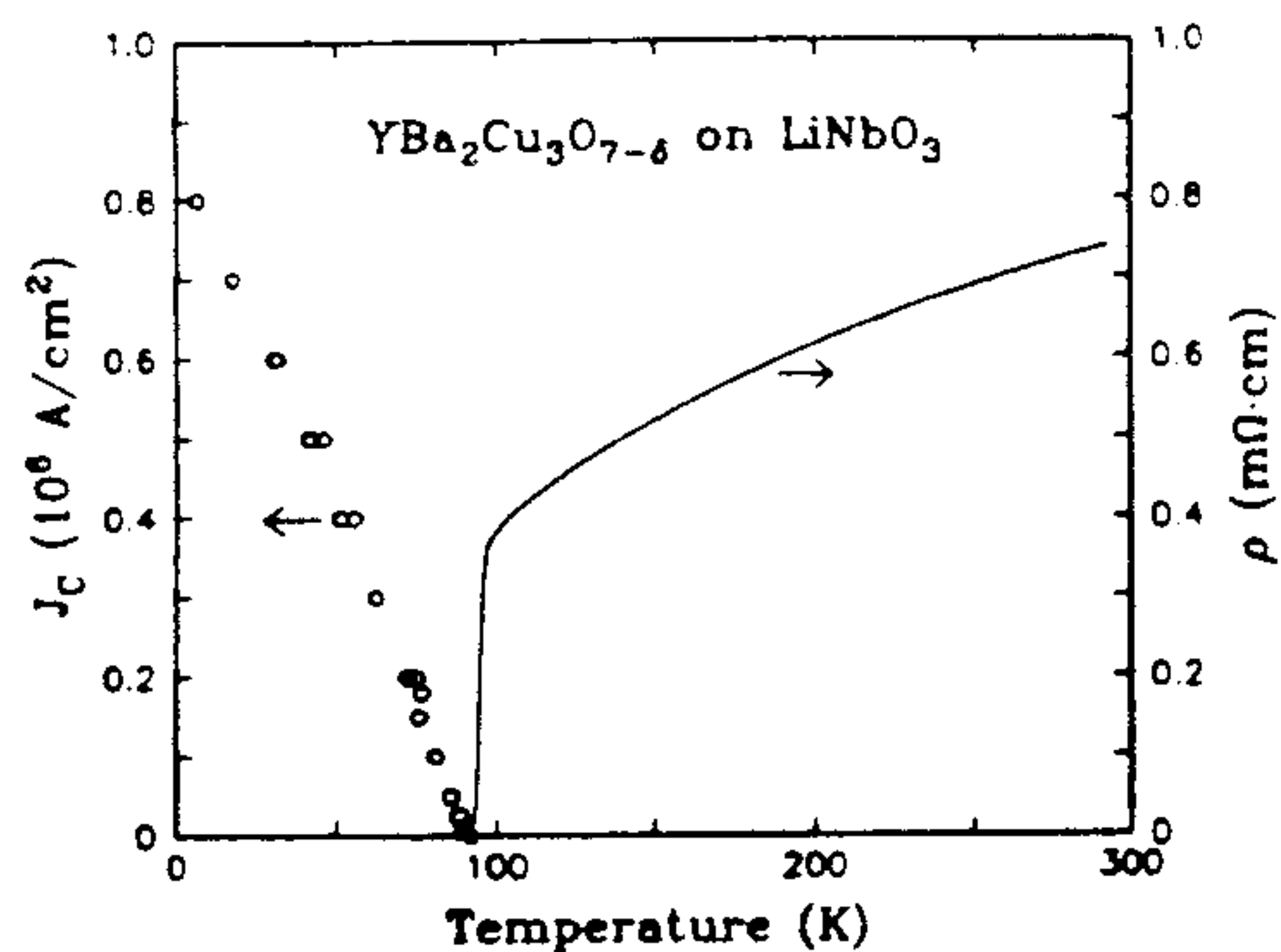


Fig. 1. Resistivity and critical current density of a 0.2- μm thick, 50- μm \times 200- μm laser patterned line.

All our films are found epitaxial judged from the X-ray diffraction study. The spectra shown in Figs. 2-5 illustrate film orientation perpendicular and parallel to the substrate plane. In Fig. 2 only (00ℓ) peaks are observed, indicating that the c -axis is perpendicular to the substrate plane. Grazing incidence patterns in Figs. 3-5 demonstrate the film orientation in the plane perpendicular to the c -axis. The spectrum in Fig. 3 indicates that the (110) of the film is parallel to the $[00.1]$ direction of the substrate. Fig. 4 shows an ω scan obtained by rotating the sample around the c -axis with the detector fixed at the Bragg angle of (110) . The 90° repetition in Fig. 4 implies that the film structure is either tetragonal or orthorhombic with two domains with (110) and $(\bar{1}\bar{1}0)$ interchanged to each other. But (200) and (020) doublets in Fig. 5 clearly demonstrate film's orthorhombicity with two domains.

The relative orientation of the film is illustrated in Fig. 6. LiNbO_3 has trigonal symmetry and a Y-cut substrate has a rectangular unit cell ($5.148\text{\AA} \times 6.932\text{\AA}$).¹⁰ The c -axis of the film and the Y-axis of the substrate are perpendicular to the plane. The (110) direction of the film is parallel to the $[11.0]$ of the substrate with two domains rotated roughly 90° to each other. The shorter side of the substrate unit cell is closer to the diagonal of $a = 3.822\text{\AA}$ and $b = 3.891\text{\AA}$ but still cannot be considered as a good lattice match. Other substrates with poor lattice match,

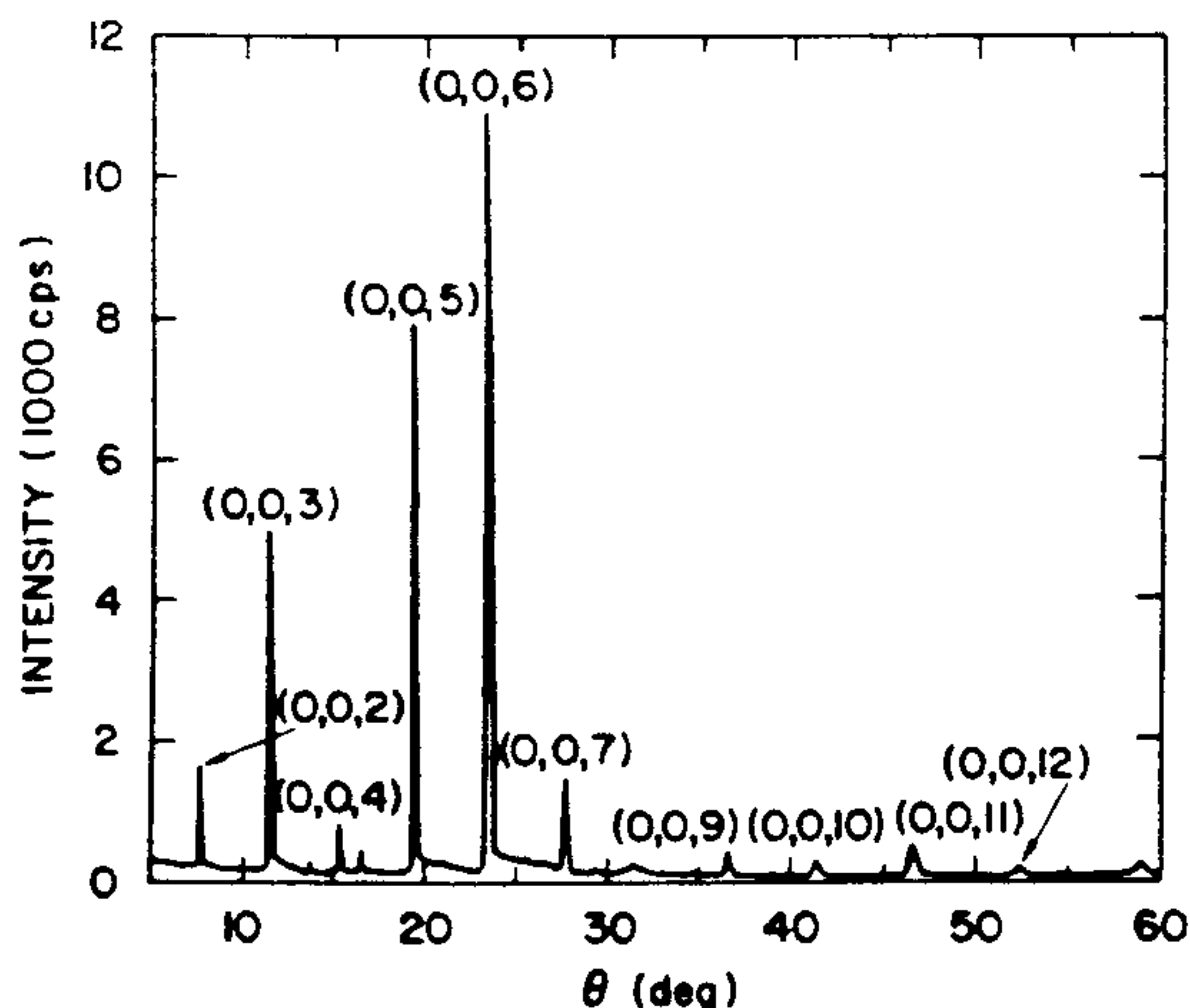


Fig. 2. X-ray diffraction $\theta - 2\theta$ scan in the symmetric Bragg mode with the probing direction perpendicular to the film surface.

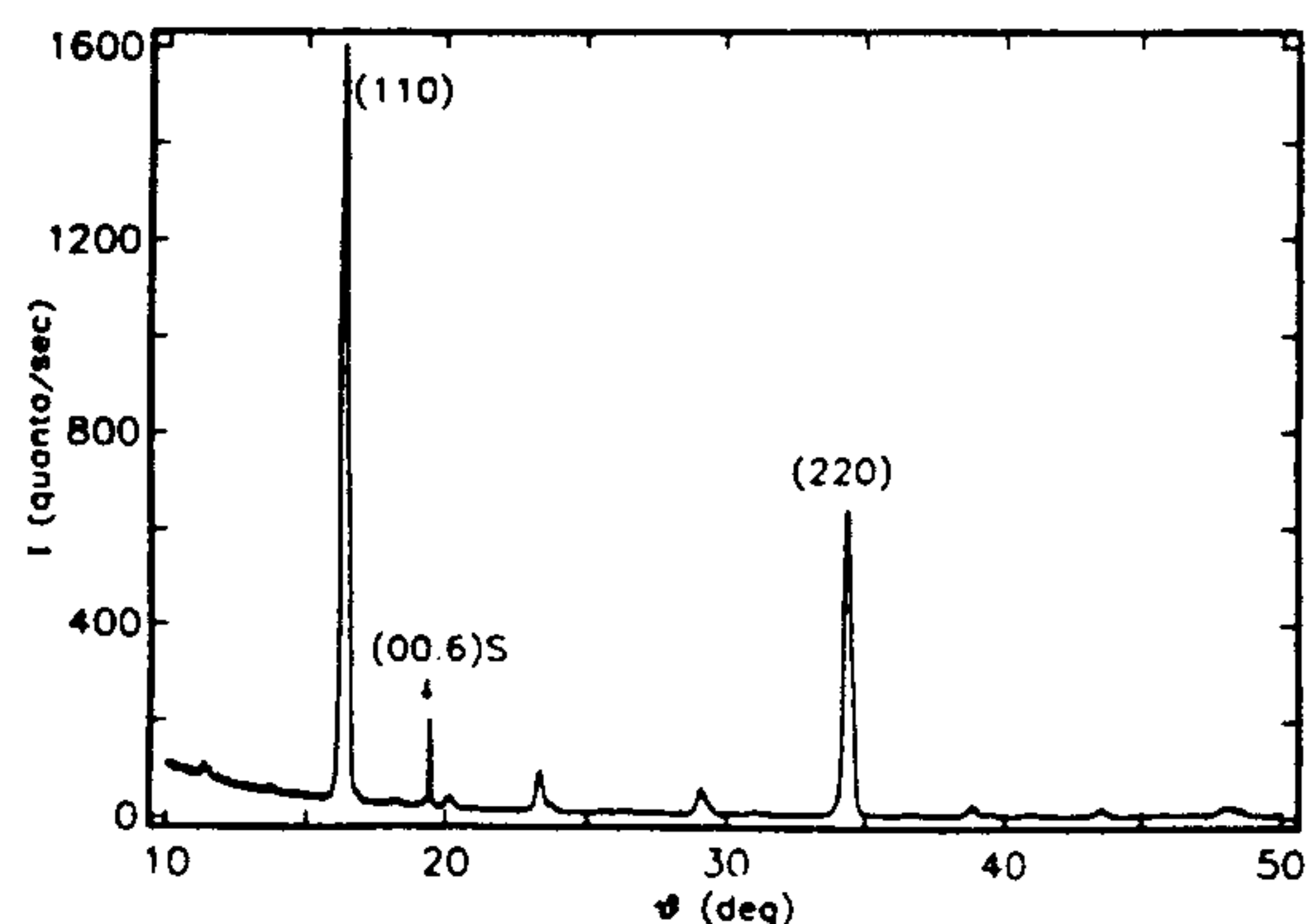


Fig. 3. Grazing-incidence $\theta - 2\theta$ scan with the probing direction parallel to the film surface and perpendicular to the $[00.1]$ plane of the substrate.

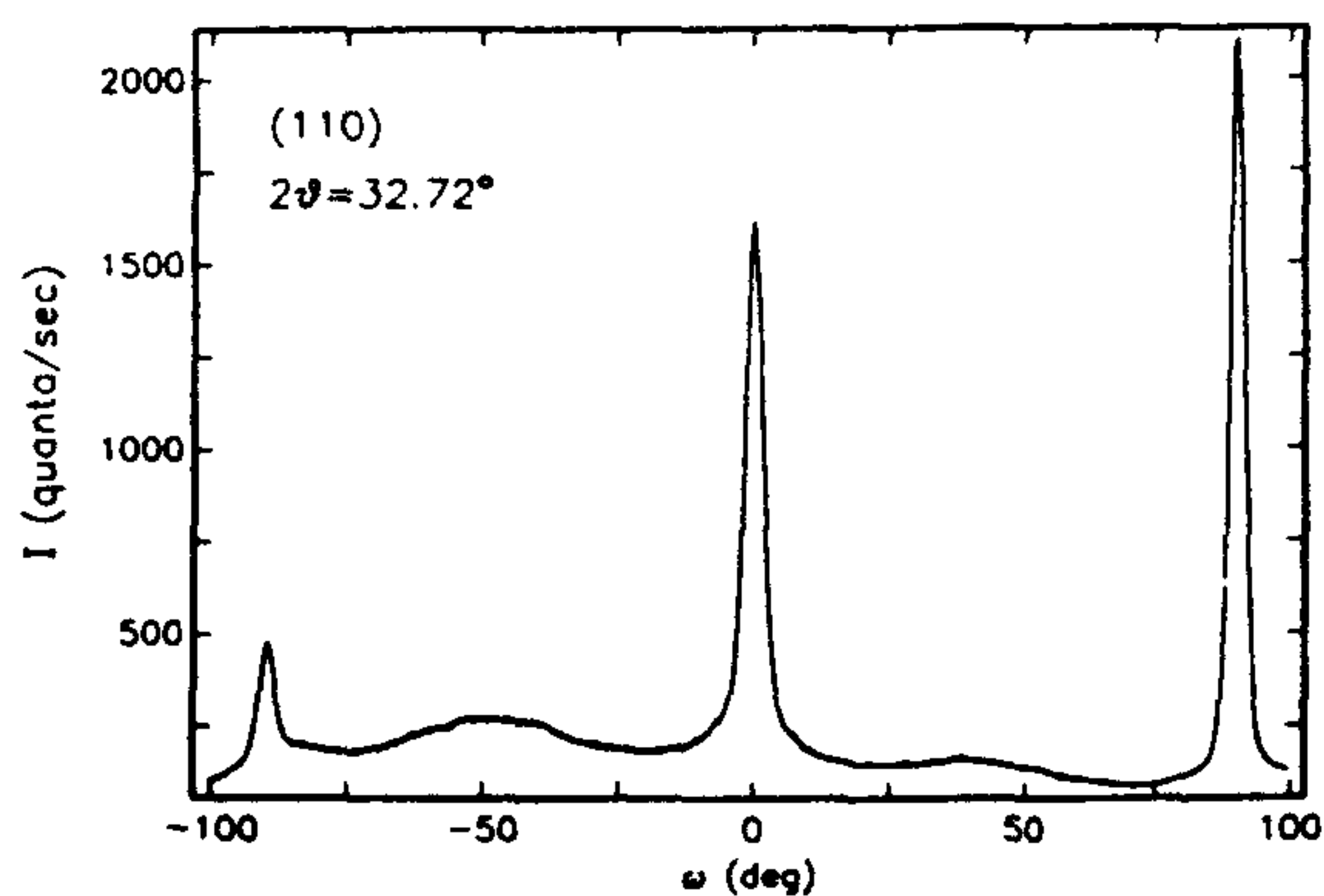


Fig. 4. ω scan through (110) of the film around the film's normal.

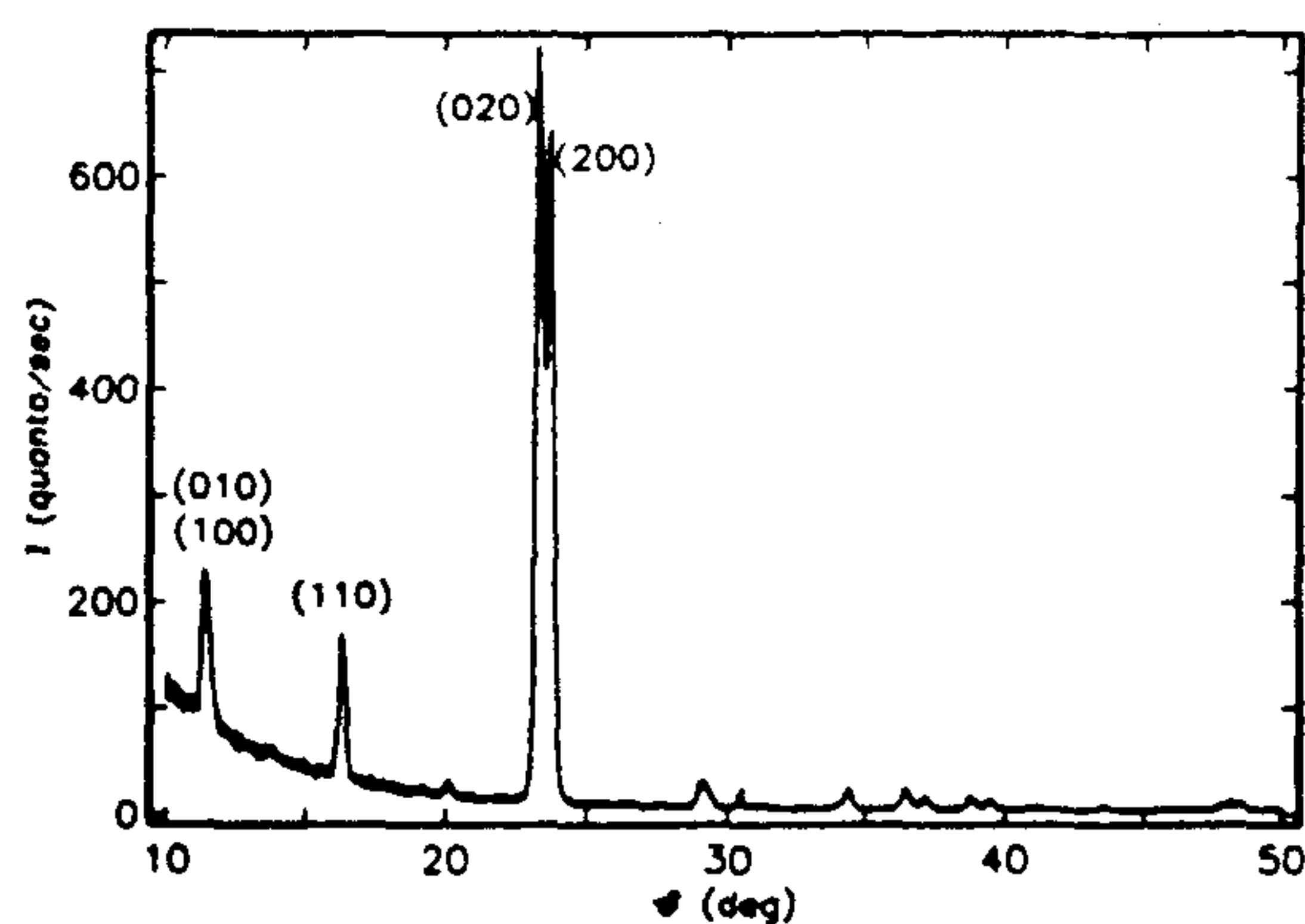


Fig. 5. Grazing incidence $\theta - 2\theta$ scan with the sample turned 45° from the azimuth of Fig. 3.

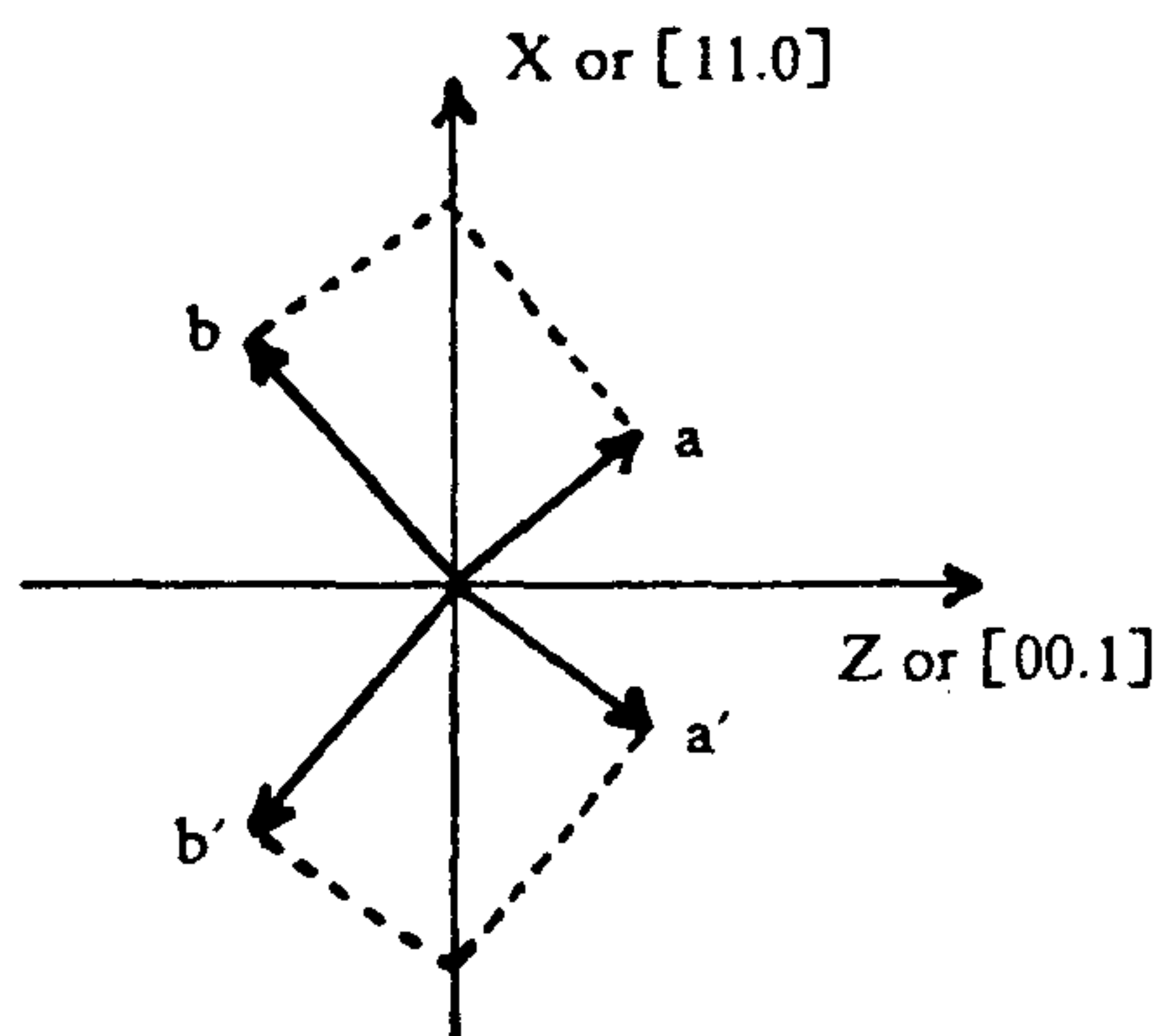


Fig. 6. Orientation of the film with respect to the substrate. a and b , a' and b' are axes of the film in the basal plane in two different domains. X and Z are axes of the substrate. The c -axis of the film and the Y -axis of the substrate are perpendicular to the plane.

such as MgO, have also yielded epitaxial films.¹² It is not known what causes orientation of the film as in Fig. 6. As implied from SEM study, the film is not really a single crystalline, instead, it consists of small single crystalline plaquettes oriented in the same direction.

3. OXYGEN DEFICIENCY EFFECTS

In order to study the effects of oxygen deficiency we anneal oxygen out gradually by heating samples in vacuum or low oxygen partial pressure. We have used two annealing methods: controlling the annealing time in vacuum and controlling oxygen flow rate. The latter provides more homogeneous samples. Thus we concentrate on the sample annealed by the second method. A quartz tube furnace is pumped by an oil free turbo pump with some flow restriction and a small amount of oxygen gas is introduced from the other end. Annealing temperature is kept constant at 500°C and oxygen pressure is regulated between 0 and several hundred mTorr to yield the desirable sample resistance. The sample resistance is monitored in situ indirectly by measuring a separate film connected by platinum wires. After the resistance of the monitor sample reaches a steady-state value, then the furnace heater is turned off. Typical annealing time is about 30 minutes near the full oxygen state and several hours near the insulating state. Oxygen extracting process is reversible. Full oxygen can be replenished by annealing the sample at 500°C in 1 atmosphere O_2 gas. We have demonstrated that both magnitude and temperature dependence of the resistance of the reoxygenated sample are identical to those of the virgin sample.

Table I. Sample parameters in different oxygen contents.

	$R_{300K}(\Omega)$	$c(\text{\AA})^a$	x^b
A	4.8	11.71	6.83
B	8.7	11.72	6.78
C	17	11.74	6.60
D	25	11.76	6.47
E	82	11.81	6.14
F	800	11.80	6.22 [†]
G	1.7×10^3	11.85	5.90
H	1.8×10^5	11.82	6.17 [†]
I	$> 10^7$	11.87	5.76

^aError bar is $\pm 0.01\text{\AA}$.

^bEstimated by using the results of powdered sample.^{6,7}

[†]Measured after several months from the rest.

Oxygen content after each annealing is inferred from the c-axis lattice parameter determined by X-ray diffraction pattern. Sample parameters for each oxygen content are shown in Table I. Note that the lattice constant for the full oxygen state is 11.71\AA which is substantially larger than 11.68\AA for powder sample. It indicates that the c-axis is dilated possibly due to severe lattice mismatch in the a-b plane. Cava et al.⁶ have measured room temperature resistivity as a function of oxygen content for powdered samples. Their data have a minimum near 60K phase. But the resistivity minimum does not appear in our film sample.

Measured resistance versus temperature curves for several different oxygen states are plotted in Fig. 7. As oxygen content decreases, the film resistance curve shows transition from metallic to semiconducting regime, and finally to insulating regime (not shown). In the metallic regime, A-E in Fig. 7, $d\ln R/dT$ is remarkably similar even though T_c decreases substantially. In the semiconducting regime, F and G in Fig. 7, the resistance curve in the high temperature region is not a simple exponential form typical to semiconductors. The sharp decrease and eventual flattening of the resistance at low temperatures in Fig. 7G looks somewhat peculiar. Orr et al. have measured temperature dependent resistance of ultrathin Sn films.¹² Their data show similar behavior at low temperatures. There have been several reports on the oxygen vacancy ordering in YBaCuO systems.^{13,14} Even an ideal sample which is annealed homogeneously has intrinsic inhomogeneous oxygen distribution because of the vacancy ordering. Thus we conclude that the resistance drop in Fig. 7G is due to the percolation of the superconducting domains.

For comparison, the data for a sample annealed by controlling the annealing time in vacuum are shown in Fig. 8. Annealing temperature was 450°C and typical annealing time was several minutes. Even though the full oxygen state is similar to the previous sample, subsequent oxygen deficient states show different transition behaviour. Apparent broadened superconducting transition in Fig. 8B and the change over from semiconducting to metallic or superconducting behavior at much higher temperature in Fig. 8C indicate a severe sample inhomogeneity in oxygen distribution.

4. SUMMARY

In summary, we have studied $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films on YZ-LiNbO_3 substrates. Films are deposited in-situ by a standard laser ablation technique. All the samples are found epitaxial and show high critical temperature and current density. The effects of oxygen deficiency on the dc resistivity are also studied. Oxygen content of the film is controlled by annealing the sample in low oxygen partial pressure. With increasing oxygen deficiency, the temperature

dependence of the film resistance exhibits metallic, semiconducting, and insulating behaviours. In the semiconducting regime, percolation-type conduction behaviours have been observed at low temperatures.

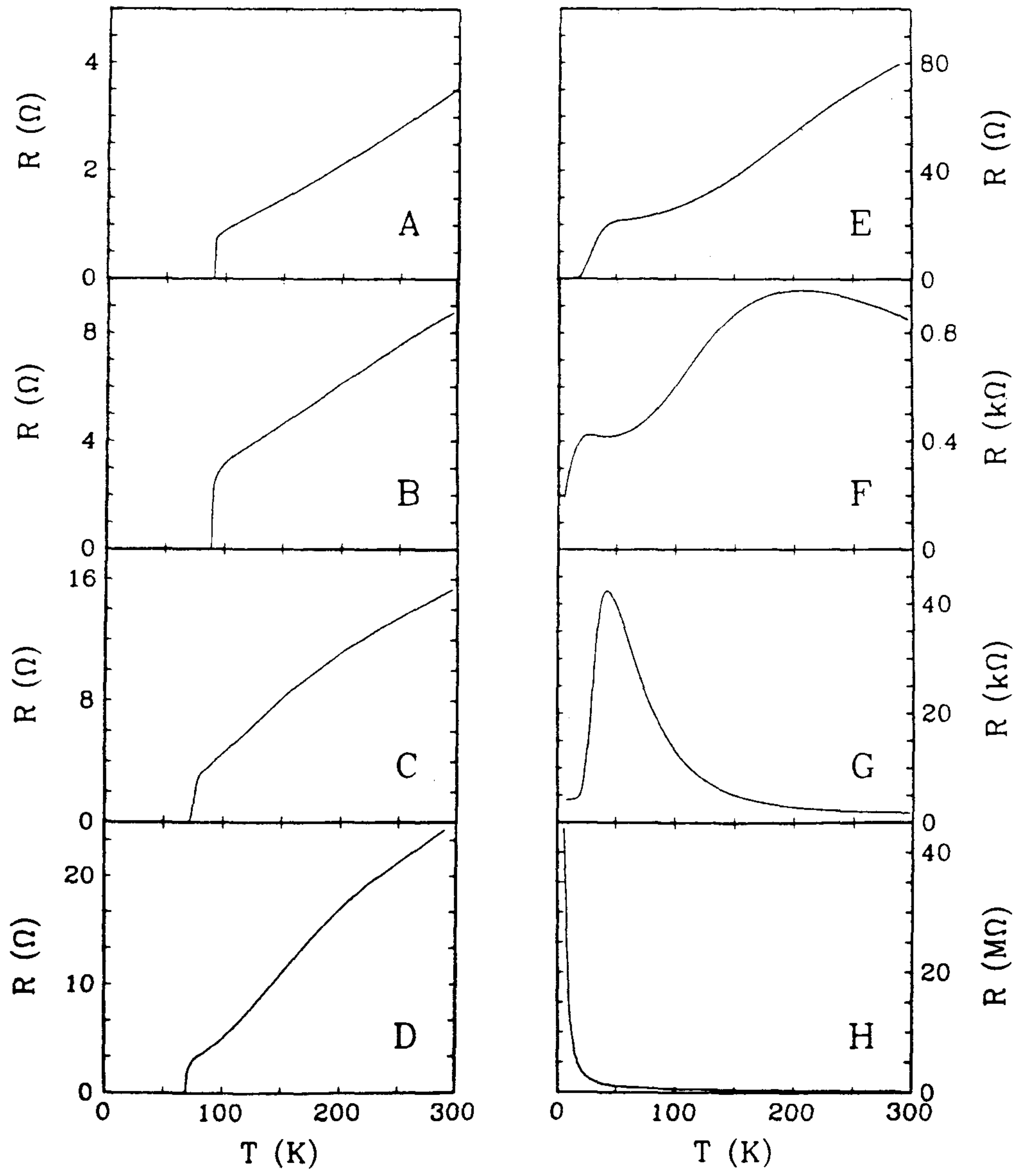


Fig. 7. Resistance versus temperature in different oxygen contents for the sample in Table I. Data for the oxygen content I is not shown.

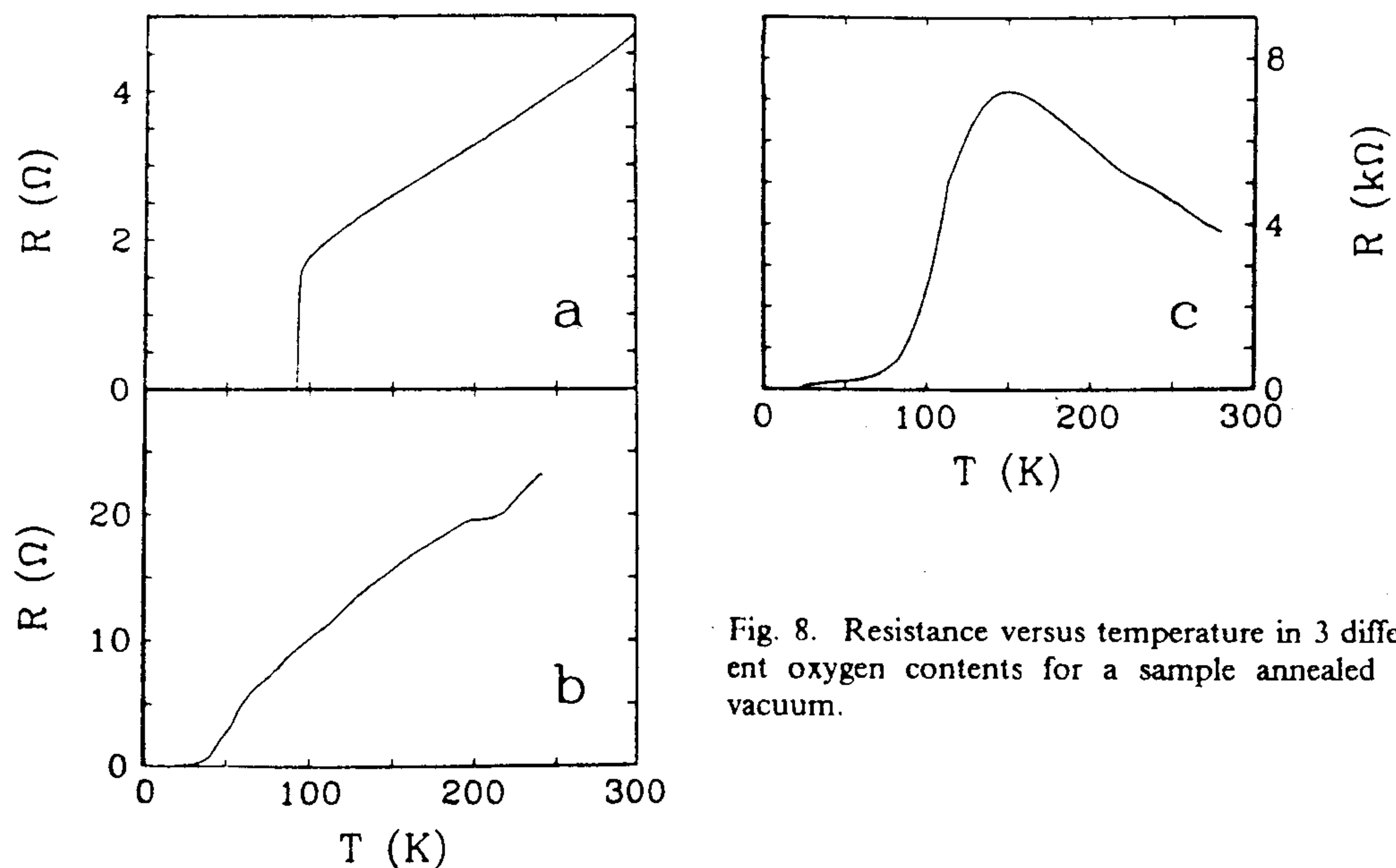


Fig. 8. Resistance versus temperature in 3 different oxygen contents for a sample annealed in vacuum.

5. REFERENCES

1. T. Venkatesan, C.C. Chang, D. Dijkkamp, S.B. Ogale, E.W. Chase, L.A. Farrow, D.M. Hwang, P.F. Miceli, S.A. Schwarz, J.M. Tarascon, X.D. Wu, and A. Inam, "Substrate Effects on the Properties of Y-Ba-Cu-O Superconducting Films Prepared by Laser Deposition," *J. Appl. Phys.*, Vol. 63, pp. 4591-4598, 1988.
2. M. Scheuermann, C.C. Chi, C.C. Tsuei, and J.D. Mannhart, "Magnetic Sputtering High T_c Films from Metal Alloy Targets," in *Proceedings of the SPIE's 1988 Symposium on High T_c Superconductivity: Thin Films and Devices*, SPIE Vol. 948, pp. 83-88, SPIE, Bellingham, WA, 1988.
3. A. Höhler, D. Guggi, H. Neeb, and C. Heiden, "Fully Textured Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Films by Sputtering on $LiNbO_3$ Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, pp. 1066-1067, 1989.
4. S.G. Lee, G. Koren, A. Gupta, A. Segmüller, and C.C. Chi, "Epitaxial Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films on $LiNbO_3$ Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, pp. 1261-1263, 1989.
5. J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, and M.S. Keelfisch, "Oxygen Ordering and the Orthorhombic-to-Tetragonal Phase Transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$," *Phys. Rev. B*, Vol. 36, pp. 3608-3616, 1987.
6. R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak, and D. Werder, "Single-Phase 60-K Bulk Superconductor in Annealed $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ ($0.3 < \delta < 0.4$) with Correlated Oxygen Vacancies in the Cu-O Chains," *Phys. Rev. B*, Vol. 36, pp. 5719-5722, 1987.
7. E.D. Specht, C.J. Sparks, A.G. Dhere, J. Brynstad, O.B. Cavin, D.M. Kroeger, and H.A. Oye, "Effects of Oxygen Pressure on the Orthorhombic-Tetragonal Transition in the High-Temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_x$," *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 7426-7434, 1988.
8. G. Koren, A. Gupta, and A. Segmüller, "Localization and Oxygen Concentration in Epitaxial $YBa_2Cu_3O_x$ Thin Films on (110) $SrTiO_3$ Substrates Deposited by Laser Ablation," in *Proceedings of International Confer-*

ence on Materials and Mechanisms of Superconductivity: High-Temperature Superconductivity, Stanford, CA, July 23-28, 1989; to be published in *Physica C*.

9. S.G. Lee, C.C. Chi, G. Koren, A. Gupta, and A. Segmüller, "Acoustic Response of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Films," in *Proceedings of Conference on Superconductivity and Applications, Buffalo, NY, Sept. 19-21, 1989*; to be published in *Superconductivity and Applications*, edited by H.S. Kwok, Plenum, New York, 1990.
10. R.S. Weis and T.K. Gaylord, "Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure," *Appl. Phys. A*, Vol. 37, pp. 191-203, 1985.
11. V. Matijasevic, P.A. Rosenthal, K. Shinohara, N. Missert, R. Hammond, and M.R. Beasley, "In-Situ Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Thin Films by Electron Beam Sputtering," *Bull. Am. Phys. Soc.*, Vol. 44, p. 603, 1989 and talk given at the American Physical Society March Meeting, St. Louis, MO, 1989.
12. B.G. Orr, H.M. Jaeger, A.M. Goldman, and C.G. Kuper, "Global Phase Coherence in Two-Dimensional Granular Superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, pp. 378-381, 1986.
13. D.J. Werder, C.H. Chen, R.J. Cava, and B. Batlogg, "Oxygen-Vacancy Ordering and Microstructure in Annealed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductors," *Phys. Rev. B*, Vol. 38, pp. 5130-5133, 1988.
14. D. de Fontaine, M.E. Mann, and G. Ceder, "States of Partial Order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 63, pp. 1300-1303, 1989.