

## CVD법에 의한 Y-Ba-Cu-O 고온초전도 박막의 제조와 열처리에 따른 특성변화

조익준 · 신형식

전북대학교 화학공학과  
(1992년 2월 12일 접수, 1992년 12월 9일 채택)

## The Preparation of Y-Ba-Cu-O High- $T_c$ Superconducting Thin Film by CVD and the Property Changes Induced by Heat Treatment

Ik-Joon Cho and Hyung-Shik Shin

Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University  
(Received 12 February 1992; accepted 9 December 1992)

### 요 약

$\beta$ -diketonate chelate 화합물을 원료물질로 하여  $890^\circ\text{C}$ 에서  $\text{SrTiO}_3(100)$  기판에 CVD법으로  $T_{c, \text{onset}} = 91 \text{ K}$  ( $\Delta T_c = 2 \text{ K}$ )인 Y-Ba-Cu-O 고온초전도 박막을 제조하였다. 그 박막을 아르곤 또는 산소분위기에서 열처리하였을 때, 산소의 확산이 박막의 전기적 특성값과 결정격자상수에 미치는 영향을 조사하였으며, 또 XPS를 이용하여 Y 3d, Ba 3d<sub>5/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub> 및 O 1s core-level의 광전자 방출로부터 산소확산에 의한 이들 각각의 core level line shape의 변화를 고찰하였다. 열처리조건에 따른 미세구조의 변화는 확인할 수 없었으나  $T_c$ 변화는 현저하였으며, 재 산화 처리에도 처음의  $T_{c, \text{zero}}$  값으로는 회복되지 않았다. 박막구성원소들의 XPS core-level spectrum은 박막의 질(quality), 표면오염 정도에 따라서도 변하고 있으나, 근본적으로 초전도상의 산소함량에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

**Abstract**—The 91 K ( $T_{c, \text{onset}}$ ,  $\Delta T_c = 2 \text{ K}$ ) Y-Ba-Cu-O thin films were prepared by CVD method on  $\text{SrTiO}_3(100)$  substrates at  $890^\circ\text{C}$  using  $\beta$ -diketonate chelate compounds of Y(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub> and Cu(thd)<sub>2</sub> as source materials. The characteristic changes such as  $T_c$ , crystallinity, and XPS core spectra due to oxygen out-and in-diffusion induced by heat treatment were measured by use of AC-four probe technique, XRD and SEM. We have analyzed the spectral changes observed in the XPS core spectra of Y 3d, Ba 3d<sub>5/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub> and O 1s before and after heating Y-Ba-Cu-O films. The experimental results showed that  $T_c$ , crystal structure, and core-level line shape of the elements in the probed surface region were influenced by the oxygen content, which varied by heating in Ar or O<sub>2</sub> atmosphere. It is likely that the observed spectral changes are related to the oxygen deficiency as well as to the film quality and extrinsic contamination of the surface.

### 1. 서 론

90 K 이트륨계 고온초전도체(Y-Ba-Cu-O)[1]가 발견된 이후, 105 K Bi계[2]와 125 K Tl계[3] 고온초전도체

화합물이 발견되면서 이들의 실용화 측면에 관심이 집중되고 있다. 특히 고온초전도체의 박막화는 초미세 전자소자분야에서 실용성이 크게 기대되고 있다. 이러한 초미세 전자소자분야에 응용될 박막은 일반적으로 높은

전류밀도와 낮은 표면저항을 필요로 하며, 이를 위해서는 균일하면서도 치밀하고 반응성이 작은 안정한 표면이 요구된다. 그러나 Y-Ba-Cu-O 고온초전도체의 경우 공기중에 노출되면 표면 또는 결정립계가 주변환경과 반응하여 부도체화하거나[4], 표면 최외각층에 다른 상들이 존재하게 되어, Y-Ba-Cu-O 구성원소들의 XPS core spectra에 영향을 준다. 따라서 Y-Ba-Cu-O에서 구성원소의 core spectra에 대한 해석이 매우 다양하여, 아직까지 고유한 core-level line shape에 대한 결론을 얻지 못하고 있는 실정이다. Y-Ba-Cu-O 단위세포(unit cell) 내에서 산소가 차지하고 있는 자리 가운데 화학적 환경(chemical environment)이 동일하지 않은 위치가 3곳으로 알려져 있으며 Y-Ba-Cu-O 초전도상의 산소의 고유한 값은  $-528.0 \text{ eV}$ 로 일반적으로 인정되고 있으나, 시료의 질(quality)이나 표면처리에 따라 intensity가 변하게 되는 또하나의 성분인  $\sim 531.0 \text{ eV}$ 의 peak는 그 원인에 대해 논란이 되고 있다.

본 연구에서는 CVD법으로 Y-Ba-Cu-O 박막을 제조하고 X-선회절(XRD), 주사전자현미경(SEM), 전기저항 등의 분석을 통해 박막의 특성을 조사하였다. Y-Ba-Cu-O 화합물의 사방정계-정방정계 상전이는 온도와 산소함량 ( $7-x$ ) 값에 의존하므로[5, 6] 시료에 열을 가함으로써 인위적으로 산소함량을 변화시켰다. 아르곤 분위기에서 상전이가 일어나기 전의 온도인  $680^\circ\text{C}$  까지 열을 가하여 박막에서 산소가 외부로 확산되도록 하였으며, 또한 산소 분위기에서  $550^\circ\text{C}$ 로 가열함으로써 산소가 구조 내부로 확산되도록 하여, 각각의 시료에 대하여 동일한 분석을 실시하였다. 이러한 분석을 통하여 열처리에 의한 산소의 확산이 박막의 전기적 특성값과 결정격자상수에 미치는 영향을 조사하였으며, XPS를 이용하여 박막표면을 구성하고 있는 원소들, 즉 Y 3d, Ba  $3d_{5/2}$ , Cu  $2p_{3/2}$  및 O 1s core-level의 광전자방출로부터 표면전자구조를 조사하고 산소확산에 의한 이들 각각의 core level line shape의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. Y-Ba-Cu-O 초전도 박막 제조

CVD법으로 Y-Ba-Cu-O 초전도 박막을 만들기 위해 본 실험에서 사용한 원료는 미국 Strem사의  $\beta$ -diketonate metal chelate 화합물인  $\text{Y}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Ba}(\text{thd})_2$  및  $\text{Cu}(\text{thd})_2$  (thd 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione)로서 열적 안정성이 있고 비교적 낮은 온도에서 증발하는 무수물의 고체이다. 기판으로는 perovskite형의 입방정구조이고 열팽창계수가 격자상수가 Y-Ba-Cu-O계와 유사하여 격자일치성이 좋은 단결정  $\text{SrTiO}_3(100)$ 을 사용하

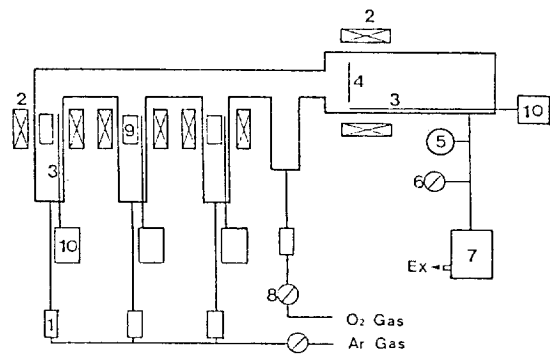


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor deposition system.

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Flow meter           | 7. Rotary pump                          |
| 2. Heater               | 8. Flow control valve                   |
| 3. Thermocouple         | 9. Boat                                 |
| 4. Substrate            | 10. Proportional temperature controller |
| 5. Vacuum gauge         |   |
| 6. Vacuum control valve |   |

였다. 최근에는 격자불일치성(lattice mismatch)을 극복하고 임계특성을 향상시키기 위해 Y-Ba-Cu-O계 초전도체와 유사한 결정구조를 갖는  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{PrGaO}_3$ ,  $\text{LaSrAlO}_4$ ,  $\text{CaNdAlO}_4$  및  $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  등도 기판으로 사용되고 있다. Fig. 1은 사용된 열 CVD 장치의 개략도이다.  $\text{SrTiO}_3(100)$  기판을 susceptor에 고정시켜 반응관내의 일정한 위치에 넣은 후, 운반기체인 아르곤의 유량은  $100 \text{ ml/min}$ , 반응기체인 산소는  $300 \text{ ml/min}$ 로 일정하게 흐르게 하고 반응관내의 압력을  $15 \text{ Torr}$ 로 유지하였다. 기판의 가열온도가  $890^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지되었을 때 각각의 원료가 위치된 부위를 가열하였다. 이 때 원료부분의 설정된 온도는 각각  $143^\circ\text{C}$  (Y),  $260^\circ\text{C}$  (Ba),  $146^\circ\text{C}$  (Cu)로서 이 온도에 이르는 때를 반응개시시간으로 하였다. 30분 동안 증착시킨 다음, 대기압 상태에서  $500^\circ\text{C}$ 까지  $15^\circ\text{C/min}$  속도로 냉각하였으며, 그 후  $500^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안  $300 \text{ ml/min}$ 의 산소 흐름상태에서 가열하고, 실온에 도달할 때까지 반응관내에서 서냉시켜 Y-Ba-Cu-O계 박막(시료 a)을 얻었다. 이러한 증착과정을 거쳐 만든 박막을 다음과 같이 각각 다른 조건에서 열처리하였다. 박막 시료(a)가 입혀진  $\text{SrTiO}_3$  기판을 susceptor에 끼워서 반응관 안의 일정한 위치에 넣고 아르곤 가스를  $100 \text{ ml/min}$ 로 일정하게 흘러준 후, 기판부분을 30분 동안  $680^\circ\text{C}$ 로 가열하고 반응관에서 서냉하였다(시료 b). 아르곤 분위기에서 열처리된 시료(b)를 산소 가스를  $300 \text{ ml/min}$ 로 일정하게 흐르게 한 후, 기판부분을 30분 동안  $550^\circ\text{C}$ 로 가열하고

반응관에서 실온으로 서냉하였다(시료 c).

## 2-2. 물성측정

이들 각각의 시료에 대한 전기저항, X-선회절(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 XPS 등의 분석을 통해 박막의 특성을 조사하였다. 전기저항변화를 측정하기 위해 4-단자법(AC-four point probe method)을 이용하였다. 전도성이 좋은 silver-paste를 사용하여 전극을 박막에 부착시키고, 단자가 연결된 시편을 액체 질소 용기에 넣고 1 mA의 전류를 공급하여 온도에 따른 저항변화를 측정하였다. 또한 X-ray 회절분석기(Rigaku Denki, Co. LTD)로 박막의 결정구조 및 생성된 상을 조사하였다. 이 때 사용된 target는 Cu-K $\alpha$ ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )로서 비입 에너지는 30 kV-20 mA이며, 2 $\theta$ 간격으로 0-50° 범위를 scanning하여 X-선회절을 얻었다. 또한 주사전자현미경(Hitachi, X-650)을 이용하여 박막의 미세조직을 관찰하였다. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 측정은 VSW Scientific Instruments LTD(England)에서 제작한 ESCA/Auger system을 사용하여 실시하였다. X-ray 원은 Al-K $\alpha$ ( $h\nu=1486.6 \text{ eV}$ , FWHM=0.85 eV)로서 X-선의 출력은 12 kV-10 mA였다. 사용한 분석기는 평균 반경이 150 mm인 동심 반구형 분석기(concentric hemispherical analyzer)였다. 분석기  $1 \times 10^{-9}$  Torr 이하의 진공도를 유지하면서 실온에서 측정하였으며 이러한 초고진공(ultra-high vacuum)을 얻기 위해 시료분석실에는 주펌프인 400 l/s ion pump와 보조펌프인 titanium sublimation pump, 시료준비실에는 170 l/s turbomolecular pump, X-ray 원에는 81 l/s ion pump를 사용하였으며, 이 때의 압력은 이온압력계(ion gauge)로 측정하였다. 기기에 대한 보정은 Ag 3d $_{5/2}$ ( $E_B=368.27 \text{ eV}$ )를 기준하였으며, 얻어진 시료 구성원소들의 결합에너지는 C 1s( $E_B=284.6 \text{ eV}$ )를 기준하여 보정하였다. 또한 깨끗한 박막표면을 조사하기 위해서 각각의 시료를 1 vol% Br $_2$ /EtOH의 chemical etching 용액에 30-60초 동안 넣은 후 에탄올로 세척하거나, 1 keV Ar $^+$  sputtering 방법으로 1-10분 동안 표면을 처리하였다. 이러한 Y-Ba-Cu-O계 고온초전도 박막시료들의 구성원소에 대한 XPS 에너지분포곡선(energy distribution curves)을 O 1s, Ba 3d $_{5/2}$ , Cu 2p $_{3/2}$ , Y 3d core level의 광전자 방출로부터 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 전이온도 측정

온도에 따른 저항 곡선을 나타내고 있는 Fig. 2에서 시료(a)의 경우  $T_{c, onset}=91 \text{ K}$ ,  $T_{c, zero}=89 \text{ K}$  및 전이폭

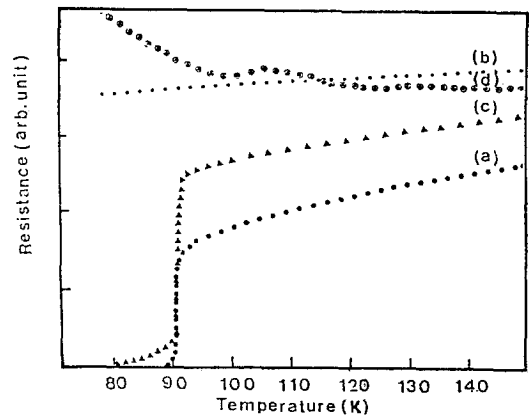


Fig. 2. Plot of electrical resistance vs. temperature for the thin film prepared on SrTiO $_3$ (100) substrates: (a) sample as-prepared; (b) heated at 680°C for 30 min in Argon; (c) reoxidized at 550°C for 30 min in oxygen; (d) heated at 890°C for 30 min in vacuum.

$\Delta T_c=2 \text{ K}$ 로서 액체질소 비등온도(77 K) 이상에서 제로 저항을 갖는 전형적인 Y계 고온초전도의 전기적 특성을 보여주고 있으며, 전이온도 이상에서의 전기전도는 금속과 같은 거동을 나타내고 있다. 그러나 아르곤 분위기에서 열처리한 시료(b)의 경우 액체질소온도 77 K에 다다를 때까지 제로저항을 보이지는 않았으나 온도가 내려감에 따라 서서히 저항이 감소하였다. 시료(b)를 산소분위기에서 다시 열처리한 시료(c)는 77 K 이상에서 꼬리가 긴 특징적인 온도-저항곡선을 보이고 있는데  $T_{c, onset}=91 \text{ K}$ ,  $T_{c, zero}=80 \text{ K}$ ,  $\Delta T_c=11 \text{ K}$ 로서 시료(a)와 비교할 때 전이가 시작되는 온도는 동일하나 전이폭이 크게 넓어졌으며 전이온도 이상에서의 초기저항값도 높은 곳에서 시작하고 있다. (d)시료는  $T_{c, onset}=88 \text{ K}$ ,  $T_{c, zero}=86 \text{ K}$ ( $\Delta T_c=2.0 \text{ K}$ )을 보였던 박막이었으나 열처리로 인하여 초전도성을 상실하고 반도체와 같은 저항 특성을 보이고 있다. 그러나 이 시료를 산소분위기에서 재산화 시키면  $T_{c, zero}=83 \text{ K}$ ( $\Delta T_c=5.0 \text{ K}$ )의 초전도성이 회복됨을 확인하였다. 그러나 시료(c)와는 다르게 긴 꼬리(tail)를 나타내지는 않았다. Y계 고온초전도체에서 전이온도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 결정구조내의 산소함량으로 인식되고 있는데, Itoh 등[7]은 Y계 산화물 초전도체에 공존하는 비초전도상의 양과 성질에 따라 R-T곡선은 많은 영향을 받는다고 보고하였으며, Tokumoto 등[8]은 전이온도의 변화를 일차원 사슬구조중의 O(1)위치의 산소이탈과 Cu 원자가의 변화, Fermi에너지 근처에서 Cu(1) d-궤도함수와 O(1)-O(4) p-궤도함수로 구성된 전자구조 때문이라고 보고하고

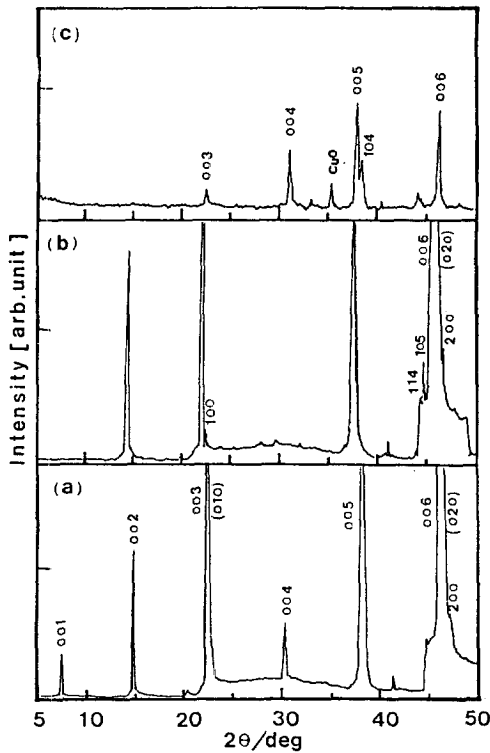


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Y-Ba-Cu-O thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrate: (a) sample as-prepared; (b) heated at 680°C for 30 min in Ar; (c) reoxidized at 550°C for 30 min in O<sub>2</sub>.

있다. 위의 결과로서 열처리에 의한 결정구조내의 산소함량의 변화가 전이온도에 미치는 영향을 확인하였다. 그러나 전이온도가 회복되는 정도는 재산화 조건에 따라 달라지며, 박막이 갖는 초기 전이온도값에는 미치지 못하고 있음을 알 수 있었다.

### 3-2. X-선 회절분석

Fig. 3은 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판위에 증착된 Y-Ba-Cu-O 박막 및 열처리 조건에 따른 박막의 결정구조에 대한 X-ray 회절선을 나타내었다. 시료 (a)의 결정구조는 (a) 회절선으로부터  $a=3.834 \text{ \AA}$ ,  $b=3.912 \text{ \AA}$  및  $c=11.736 \text{ \AA}$ 의 격자상수(Table 1)를 갖는  $a < b < c/3$ 인 사방정(orthorhombic)으로, (001)방위의 입자가 기판표면에 수직방향으로 적층성장(epitaxial growth)한 Y-Ba-Cu-O계의 초전도상의 전형적인 구조를 보였다. 시료 (b)는 (a)에 비하여 (006)과 (020) 피크가 더욱 분리되고 (100)(200)피크의 강도가 커졌으며 격자상수  $a$ ,  $b$ ,  $c$  값이 전부 증가하여  $a < b < c/3$ 의 구조를 보였다. 이러한 변화는 사방정에서  $a=b < c/3$ 인 정방정상으로

Table 1. Lattice constants of Y-Ba-Cu-O thin films (a), (b), and (c)

Sample	Lattice constant(Å)		
	a	b	c
(a)	3.834	3.912	11.736
(b)	3.895	3.938	11.934
(c)	3.888	3.916	11.748

상전이가 일어나기 전단계로 여겨진다. 또한 이러한 변화는 Fig. 2의 시료 (b)에 대한 온도-저항곡선으로 알 수 있는데, 그림에서 보는 바와 같이 액체질소온도에서 저항 0에 이르지 못하고 있으나 서서히 감소하고 있다. 시료 (c)에서는  $c$ 축 방향상의 (001) 피크가 강도는 작으나 잘 발달하였음을 보이고 있다. 피크의 강도가 저하된 원인은 1 vol% Br<sub>2</sub>/EtOH 에칭으로 인하여 박막의 두께가 대략 1  $\mu\text{m}$  정도에서 0.3  $\mu\text{m}$ 로 약 70% 얇아졌기 때문으로 생각된다. 시료 (c)의 격자상수들은 시료 (b)에 비하여 전부 수축하였으나 시료 (a)보다는 여전히 큰 값이다. 이러한 격자상수 변화와 Fig. 2의 시료 (c)에 대한 전이온도의 회복(80 K)과 연관시켜 볼 때, 산소함량의 변화가 중요한 변수가 되고 있음을 알 수 있다. 즉, 열처리조건에 따른 격자상수의 변화는 결정구조내의 산소함량과 박막의 전이온도변화와 상호 밀접한 관계에 있음을 보여주고 있다.

### 3-3. 박막의 미세구조

Fig. 4는 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판에 증착된 Y-Ba-Cu-O 박막표면들에 대한 주사전자현미경 사진으로 다양한 표면구조를 보이고 있다. 이 박막들은 제조공정에서 Table 2에서와 같이 증발된 원료의 양이 차이가 있었다. 사진 (2)와 (4)는 전이폭이 2.0 K이고 치밀한 표면구조를 보이고 있는 반면, (1)과 (3)은 전이폭이 2.5-3.0 K로 빈 공간이 많은 다공성의 조직을 나타내고 있다. 그러나 평탄한 면을 보이고 있는 다공성의 사진 (3)은  $T_{c, zero}=87 \text{ K}$ 로서, 알갱이가 많아 보이는 치밀한 구조의 사진 (2)의 86 K보다 오히려 높은  $T_{c, zero}$ 를 보이고 있다. 위의 관계로부터 전이온도가 높고 전이폭이 좁은 양질의 박막은 평탄하면서도 알갱이가 없는 치밀한 조직형태를 갖어야 함을 알 수 있다. 그러나 열처리에 의한 미세구조의 변화는 확인할 수 없었다.

### 3-4. XPS 측정

Fig. 5-8은 시료 (a), (b) 및 (c)에 대한 구성원소들의 core-level line shape의 변화를 각각 나타내었다. Fig. 5에서 시료 (a)의 Cu 2p core-level spectrum은 문헌상[9, 14, 15]에 보고된 바와 같은 Cu<sup>+2</sup>의 전형적인 2P<sub>3/2</sub> peak

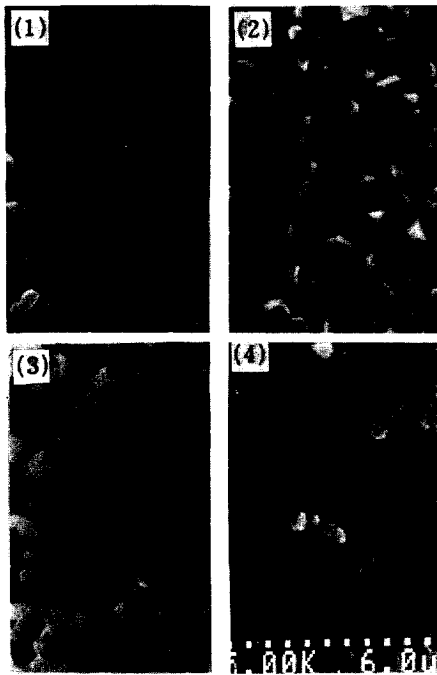


Fig. 4. Surface morphology of Y-Ba-Cu-O thin films of different Y/Ba/Cu molar ratios.

Table 2. Change in  $T_c$ 's due to a variation of Y/Ba/Cu molar ratios of the evaporated source materials

Sample	Molar ratio Y : Ba : Cu	$T_{c, onset}$ (K)	$T_{c, zero}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)
(1)	1.4 : 2.0 : 3.2	86.5	84.0	2.5
(2)	1.1 : 2.0 : 2.2	88.0	86.0	2.0
(3)	1.5 : 2.0 : 2.1	90.0	87.0	3.0
(4)	1.5 : 2.0 : 2.3	91.0	89.0	2.0

와 satellite를 보여주고 있다. 그러나 사방정계 Y-Ba-Cu-O에서 Cu의 산화가가 +2, +3 또는 +2~+3 등 여러 가지 다른 값으로 보고되고 있으며, 일반적으로 +3가 고온초전도성에 중요한 역할을 한다고 여겨지고 있으나 Fuggle 등[10]은 고에너지 분광법에 의한 분석 결과  $Cu^{+3}(Cu\ d^9)$ 은 결코 존재하지 않는다고 주장하였다. Sasaki 등[11]은 Cu(2)는  $Cu^{+2}$ 로, Cu(1)은  $Cu^{+1}$ 로 존재한다고 하였으며, Gao 등[12]은 Cu(2)는  $Cu^{-2}$ , Cu(1)은  $Cu^{+1 \sim -2}$ 라고 보고하였다. 시료 (a)에서 주 피크는 일반적으로 보고된 바와 유사한 933 eV의 결합에너지 지를 보이고 있으며 ~9 eV 더 높은 결합에너지 편에 전형적인 satellite 피크를 나타내고 있다. 그러나 아르곤 분위기에서 30분 동안 680°C로 가열한 시료 (b)의 경우는 주 피크가 0.5 eV 정도 낮은 결합에너지 쪽으로

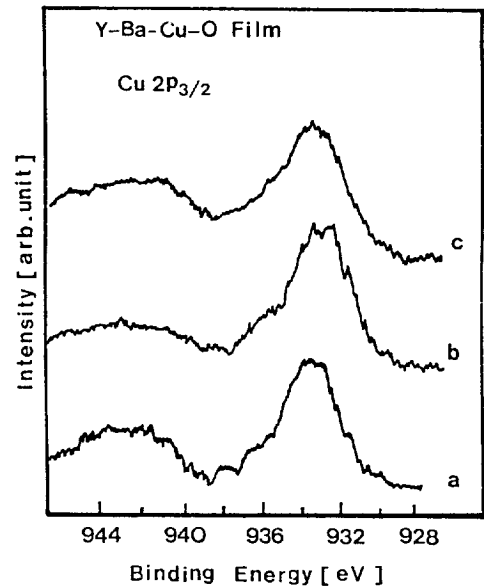


Fig. 5. Comparison of Cu  $2p_{3/2}$  photo-emission spectra from Y-Ba-Cu-O thin films: (a) sample as-prepared; (b) heated at 680°C for 30 min in Ar; (c) re-oxidized at 550°C for 30 min in  $O_2$ .

이동하였으며 satellite 피크가 현저하게 감소하였다. 이 시료를 산소분위기에서 30분 동안 550°C 열처리한 시료 (c)는 satellite 피크가 다시 강하게 나타나고 주 피크가 시료 (a) 보다는 낮으나 시료 (b) 보다는 높은 결합에너지 쪽으로 약간 이동하면서 전체적으로 시료 (a)와 유사한 스펙트럼을 보이고 있다. 시료 (a) 및 (c)는 CuO와 시료 (b)는  $Cu_2O$ 와 유사한 스펙트럼을 나타내고 있다. 즉, 구조내의 산소 함량이 변화함에 따라 주 피크가 이동하고, satellite의 강도가 급격히 감소하거나 원상태로 회복되고 있음을 알 수 있다. Cu  $2p_{3/2}$  에너지 준위에서의 광전자방출에 대하여 Sawatzky 등[9]이 논의한 바에 의하면, 933 eV에서의 주 피크는 2p core hole에 대한 ligand screening(final state:  $2p^5d^{10}L$ ) 때문이며, satellite 피크는  $2p_{3/2}$  hole과 여기상태의  $d^9$  가전자와의 상호작용의 결과(final state:  $2p^5d^9$ )라고 설명하고 있다.

Ba 원자는 unit cell에서 CuO층과  $CuO_2$ 층 사이에 위치하여 O(4)와 결합을 이루고 있으므로[13, 17] O(1) 산소의 이동은 바륨위치의 전하분포에 변화를 줄 것이며, 화학적 환경에 영향을 끼치게 될 것이다. Balzarotti 등[14]은  $x=0$ 에서  $x=1$ 까지 변할 때 Ba 위치에서의 Madelung potential이 1 eV 이상 증가한다고 보고하였다. Fig. 6은 산소 내·외부 확산의 영향으로 구조내의 산소의 함량이 변화에 따라 변화하고 있는 Ba  $3d_{5/2}$  스펙트럼을 보여주고 있다. 시료 (a)에서 Ba  $3d_{5/2}$  스

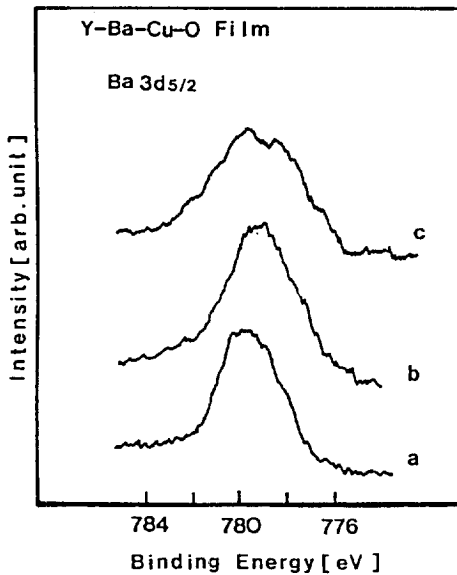


Fig. 6. Comparison of Ba  $2p_{5/2}$  photo-emission spectra from Y-Ba-Cu-O thin films: (a) sample as-prepared; (b) heated at  $680^{\circ}\text{C}$  for 30 min in Ar; (c) reoxidized at  $550^{\circ}\text{C}$  for 30 min in  $\text{O}_2$ .

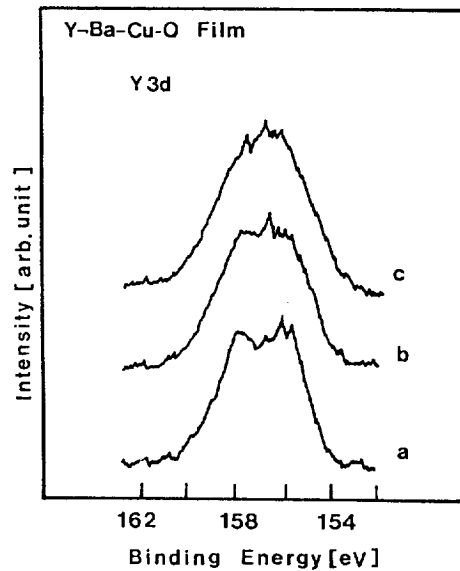


Fig. 7. Comparison of Y 3d photo-emission spectra from Y-Ba-Cu-O thin films: (a) sample as-prepared; (b) heated at  $680^{\circ}\text{C}$  for 30 min in Ar; (c) reoxidized at  $550^{\circ}\text{C}$  for 30 min in  $\text{O}_2$ .

펙트럼의 형태가 상당한 비대칭성을 보이고 있으며 780 eV의 불순물 피크와 1.5 eV 낮은 위치에 초전도상의 피크가 동시에 보이고 있다. Meyer 등[15]은 이러한 비대칭성은 대부분 불순물상과 관련이 있으며 O 1s의 531 eV에 위치한 피크와 연관시킬 수 있다고 하였다. 산소함량이 증가함에 따라 Ba core hole에 대한 screening charge가 증가하여 더욱 낮은 쪽으로 이동하게 되고, 대기중에 노출시켰을 때는 불순물상인 높은 결합에너지 성분의 강도가 크게 증가한다고 보고하고 있다. 시료 (b)는 비대칭성이 감소하고 강도가 줄어들면서 형태가 날카로워졌으며 또한 높은  $E_B$  쪽으로 약간의 이동이 일어나고 있음을 볼 수 있다. 시료 (c)는 현저하게 넓어진 스펙트럼을 나타내고 있으며 불순물상의 피크와 초전도상의 피크가 뚜렷하게 분리되고 낮은 결합에너지 위치로 이동하고 있음을 볼 수 있다.

Y 3d core-level spectrum (a)는 156 eV와 158 eV 위치에서 3/2, 5/2의 spin-orbit split의 분리가 어느 정도 이루어지고 있으나, (b)와 (c)에서는 분리가 잘 되지 않고 3/2와 5/2 사이의 정도가 (a)→(b)→(c)로 갈수록 점차 증가하고 있는데, 이것은 oxide 형태의 제 2의 상이 존재하고 있음을 보이고 있다. 이러한 제 2의 상이 없는 경우 spin-orbit splitting의 분리가 더욱 뚜렷하며 구조 내에서 안정된 결합상태를 유지하는 것으로 알려져 있다 [16]. 또한 Meyer 등[15]은 이트륨 산화물이 형성된

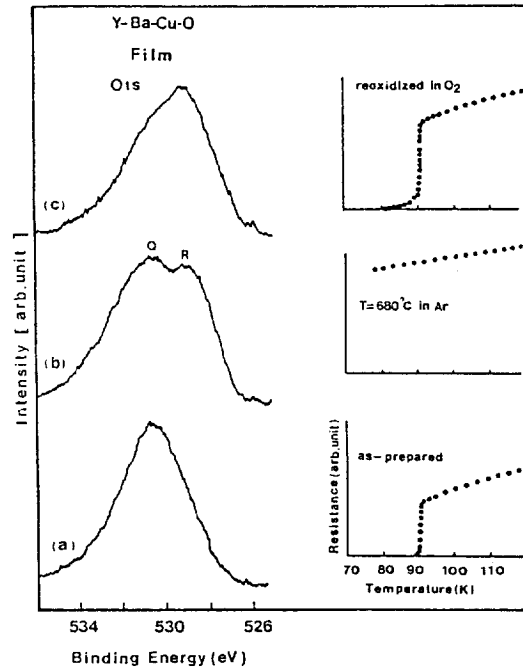


Fig. 8.  $\text{O}_{1s}$  XPS core spectra of an Y-Ba-Cu-O film(left) and the corresponding resistivity vs. temperature (right): (a) sample as-prepared; (b) heated at  $680^{\circ}\text{C}$  for 30 min in Ar; (c) reoxidized at  $550^{\circ}\text{C}$  for 30 min in  $\text{O}_2$ .

경우 3/2, 5/2 분리가 모호해지고 결합에너지가 높은 쪽에 꼬리(tail)형태가 만들어진다고 보고한 바 있다.

Fig. 8은 Y-Ba-Cu-O 박막의 산소 내·외부확산이 O 1s 에너지준위에 미치는 영향을 보여주고 있다. O 1s core level에 대한 많은 연구에서 line shape을 세 가지 성분 즉, 528.0, 531.0 및 533.0 eV로 deconvolution하는데 531.0 eV 이상은 주로 표면오염상으로 여겨지고 있다. 시료 (a)와 같은 as-prepared의 표면에서는 531.0 (Q) peak가 528.7(R) peak보다 항상 우세하게 나타나며, 시료를 가열하여 680°C로 하면 peak(Q)의 강도는 감소하고 peak(R)의 강도는 증가한다. 550°C, O<sub>2</sub>분위기에서 재 산화(reoxidation)시킨 시료(c)는 R성분이 Q성분보다 더욱 증가하였다. 오른쪽의 저항-온도곡선은 이들 각각에 해당하는 전이온도의 변화를 나타내고 있다. 이러한 O 1s 스펙트럼의 변화와 해당 전이온도의 변화가 산소의 내·외부확산과 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

890°C에서 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 기판에 화학증착법으로 제조한 1 μm 두께의 Y-Ba-Cu-O계 박막은 전형적인 사방정계 결정구조와 89 K에서 저항이 0이 되는 초전도성을 나타내었다. 89 K 초전도박막을 여러 가지 조건에서 열처리한 결과는 다음과 같다.

(1) 아르곤 분위기에서 열처리한 결과 초전도성이 현저하게 약화되었으나, 산소 분위기에서 재산화 처리한 후에는  $T_{c, onset}$  변화는 없었고, 전이온도 폭이 넓은 80 K 초전도 박막으로 재생되었으며, 격자상수변화는 결정 구조내의 산소함량 및 박막의 전이온도변화와 상호 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

(2) Y-Ba-Cu-O계 초전도 박막 구성원소들의 XPS core-level line shape은 표면오염정도, 또는 박막의 질(quality)에 따라서도 변화하였으나 열처리로부터 유발된 산소함량에 따라 많은 영향을 받았다.

(3) 산소함량의 변화는 결정구조내의 화학적 환경을 변화시켜 초전도성의 저하 및 회복에 영향을 미치고 있음을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 1990년 교육부 지원 한국학술진흥재단 자

유공모과제 학술연구조성비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J. and Wang, Y. Q.: *Phys. Rev. Lett.*, **58**(4), 405 (1987).
2. Maeda, H., Danaka, Y., Hukutomi, M. and Asano, T.: *J. Appl. Phys.*, **27**(2), L209(1988).
3. Sheng, Z. Z., Hermann, A. M., El Ali, A., Almasan C., Estrada, J., Datta, T. and Matson, R. J.: *Phys. Rev. Lett.*, **60**(10), 937(1988).
4. Barns, R. L. and Laudise, R. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1373(1987).
5. Bakker, H. and Lazareth, O. W.: *Sol. St. Comm.*, **64**, 237(1987).
6. Eatough, M. O., Ginley, D. S., Morosin, B. and Venturini, E. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 567(1987).
7. Itoh, T. and Uchikawa, H.: *J. Appl. Phys.*, **66**(10), 4900(1989).
8. Tokumoto, M., Ihara, H., Matsubara, T., Hirabayashi, M., Terada, N. and Kimura, Y.: *J. Appl. Phys.*, **26**(9), L1565-L1568(1987).
9. van der Laan, G., Westra, C., Haas, C. and Sawatzky, G. A.: *Phys. Rev.*, **B23**, 4369(1981).
10. Fuggle, J. C., Fink, J. and Nucker, N.: *Int. J. Mod. Phys.*, **B1**(5), 1185(1988).
11. Sasaki, S. and Inoue, Z.: *J. Appl. Phys.*, **27**, 206 (1988).
12. Gao, X. H., Yim, Z. L., Han, H. and Wu, X. L.: *Sol. St. Comm.*, **76**(2), 133(1990).
13. Frank, G., Ziegler, Ch. and Gopel, W.: *Phys. Rev. Lett.*, **B43**(4), (1991).
14. Balzarotti, A., Patella, F., De Crescenti, M., Motta, N. and Sgarlata, A.: *Phys. Rev.*, **B43**, 351(1991).
15. Meyer III, H. M., Hill, D. M., Wagner, T. J., Gao, Y. and Weaver, J. H.: *Phys. Rev.*, **B38**, 6500(1988).
16. Meyer III, H. M., Hill, D. M., Wagner, T. J., Gao, Y., Weaver, J. H., Gallo, C. F. and Goretti, K. C.: *J. Appl. Phys.*, **65**(8), 3130(1989).
17. Xie, X. M., Chen, T. G. and Wa, Z. L.: *Phys. Rev.*, **B40**, 4549(1989).