이온빔 스퍼터법으로 제작한 Bi 박막의 초전도 특성

Superconducting Characteristics of Bi Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering

이 희 갑*, 박 용 필*, 오 금 곤**
(Hee-Kab Lee, Yong-Pil Park and Geum-Gon Oh)

Abstract

BSCCO thin films have been fabricated by co-deposition at an ultralow growth rate using ion beam sputtering(IBS) method.

Bi 2212 phase appeared in the temperature range of 750 and 795 ℃ and single phase of Bi 2201 existed in the lower region than 785 ℃. Whereas, PO_3 dependance on structural formation was scarcely observed regardless of the pressure variation. And high quality of c-axis oriented Bi 2212 thin film with T_c(onset) of about 90 K and T_c(zero) of about 45 K is obtained. Only a small amount of CuO in some films was observed as impurity, and no impurity phase such as $CaCuO_2$ was observed in all of the obtained films.

Key Words(중요용어) : co-deposition(동시 증착), Bi-superconductor(Bi 초전도체), thin film(박막), ion beam sputtering method (이온 빔 스퍼터법)

1. 서 론

BiSrCaCuO 계 초전도체는 서로 다른 특성을 나타내는 3 개의 결정 구조가 있으며($Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_y$: n=0, 1, 2) 이들 상은 혼재되기 쉬워 단일상의 박막을 제작하는 경우 박막 조성 시의 최적조건을 도출하는 것이 필요하다.

제작 초기의 박막에서는 2223 상인 110 K 상의 점유비가 20~50 %에 불과했으나 1988 년 6 월 Bi 의 일부(10~20 %)를 Pb로 치환하여 110 K의 단일상을 합성하는데 성공하였다는 보고가 있었다[1-2]. 그러나 박막 표면 모폴로지의 열화, 조성 제어 및 낮은 임계 전류 밀도 등 제작된 박막의 질적인 문제점 개선이 과제로 남아 있는 실정이다.

본 논문에서는 고품질의 초전도 박막 제작을 목적으로 IBS(ion beam sputtering)법으로 Bi 계 초전도 박막을 제작, 그 동시 증착 특성을 평가하였다.

2. 실 험

본 연구에서 사용한 동시 스퍼터 성막 장치의 개략도를 그림 1에 표시하였다. 장치의 베기계는 터보 펌프(1000 L/sec)와 로터리 펌프를 조합하여 구성하였고 최고 진공도는 1×10^{-8} Torr였다. 성막 장치 내를 청정한 분위기로 유지하기 위하여 예비 챔버

* : 동신대학교 전기전자공학과
(전남 나주시 대호동 252
Fax: 0613-330-2909
E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)
** : 조선대학교 전기 · 제어계측공학부

를 설치하였으며 이를 통해 외부로부터 시편의 교환이 이루어졌다.

4 대의 냉음극, 새들 필드(saddle field)형 이온 건을 설치하여 각각의 이온 건에 대해 Bi, Sr, Ca 및 Cu의 각 타겟을 할당하였으며 각 타겟의 크기는 직경 20 mm, 두께 50 mm로 모두 금속 타겟을 사용하였다. 이온 빔의 출구와 타겟의 거리는 동일하게 30 mm로, 이온 빔이 타겟으로 입사되는 입사각은 수직 방향에서 60 °가 되도록 설정하였다.

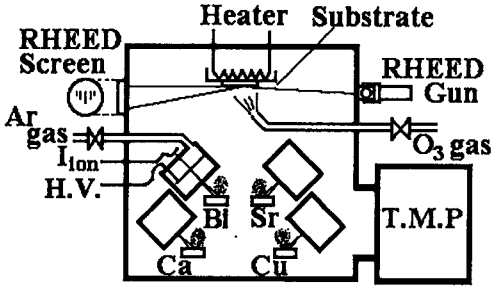

그림 1. IBS 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of IBS apparatus

산화 가스로는 고농도의 오존 가스를 사용하였으며 기판은 MgO(100)를 사용하였다. 기판 온도는 655~820 ℃로 설정하였다. 산화 가스는 90 mol% 이상의 고농도 오존 가스를 사용하였으며 가스압은 2.0×10^{-6}~2.3×10^{-5} Torr로 하였다. 성막 속도는 0.17~0.27 nm/min 였다.

성막 중 박막 표면 해석에는 RHEED를 사용하였으며 생성막의 결정 구조 해석은 2 축의 X 선 회절 장치(40 kV, 160 mA, Cu target)를 사용하였다. 표면 관찰 및 조성 분석은 전자 현미경(SEM)과 부속의 에너지 분산형 X 선 분광 장치(EDX)를 이용하였으며 시료 중 일부는 유도 결합 플라즈마 분광 장치(ICP)를 이용하여 정밀하게 조성을 분석하였다. 또한 전기 저항 측정은 통상적인 4 단자 법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)에 기판 온도 735 ℃에서 제작한 박막의 X 선 회절 패턴을 표시하였다. Bi 2201 구조가 생성되어 있음을 확인할 수 있는데 Bi 2201의 피크는 모두 면지수 (001)로 표기되며 c 축 배향막이 생성된 것을 알 수 있다. X 선 강도를 대수 표시하면 (002)의 장주기 피크 주변에 Laue 진동이 나타나고 결정성이 양호함을 알 수 있다. Bi 2212 조성으로 원자를 공급하였으나 Ca 원자와 Cu 원자가 박막 중에 잔재하고 있는데 Bi 계 산화물 초전도체의 벌크 제작 시에는 이들 여분의 원자로부터 $CaCuO_2$ 등이 생성된 피크가 관찰되지만 본 실험에서 생성된 박막에서는 2θ=38 °에 CuO의 피크만 나타나 있다.

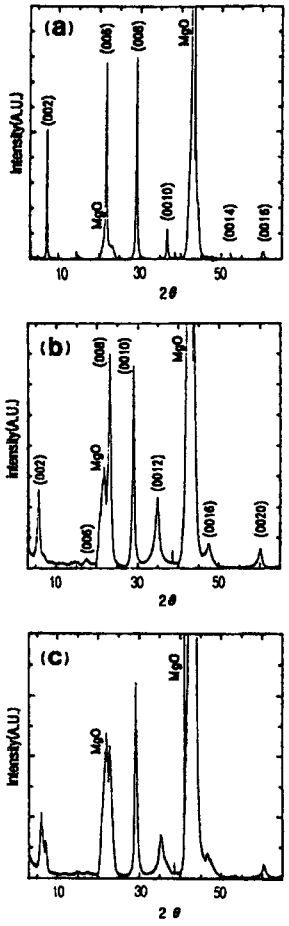

그림 2. 생성막의 X 선 회절 패턴

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the obtained thin films
(a)Bi 2201, (b)Bi 2212 and (c)Bi 2212 +Bi 2201

그림 2(b)에는 기판 온도 795 ℃로 제작한 박막의 X 선 회절 패턴을 표시하였으며 Bi 2212의 단일상이 생성되어 있다. 이 경우에도 (001)로 표현되는 면지수만 나타나고 c 축 배향막이 생성되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 2(c)에는 Bi 2201과 Bi 2212의 단일상이 생성되는 중간 부근의 온도에서 제작한 박막의 X 선 회절 패턴을 표시하였다. (002)의 피크는 2θ=6.060 °에 나타나며 Bi 2201(2θ=7.246 °)과 Bi 2212(2θ=5.753 °)의 중간에 위치한다. 이는 2 개의 결정상이 불규칙하게 적층된 고용체 상태의 박막이 생성되었음을 의미한다.

격자 정수가 서로 유사한 2 개의 결정상 A, B에 대해 A 상과 B 상의 성분비가 p:(1-p)이고 이들이 불규칙하게 적층되어 있다고 가정하여 Bi 2201과 Bi 2212의 고용 상태를 해석하였다. Bi 2212 중에 Bi 2201이 고용되어 있다고 가정하여 고용비 p를 0.1부터 0.9까지 변화시켰을 때 X 선 산란 피크의 각도 변화를 조사한 결과 고용비에 대응하여 피크의 강도와 위치가 변하고 있는 것을 알 수 있었다.

또한 고용비와 (002) 피크 위치와의 관계를 Bi 2201-Bi 2212 계 Bi 2212-Bi 2223 계에 대해 구한 결과를 그림 3에 표시하였다. (002) 장주기 피크의 2θ 각도로부터 고용비를 산출할 수 있으며 그림 2(c)의 경우 Bi 2212:Bi 2201=0.7:0.3으로 구해진다.

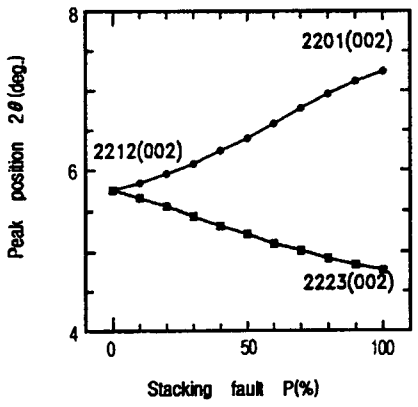

그림 3. 고용비 p에 대한 (002)피크 위치의 변화

Fig. 3. Shift of the (002) peak position for stacking-fault percentage p

동시 증착법에 의한 성막 중 RHEED 반사 스포트의 휘도를 시간 변화에 따라 조사하였지만 1 유니트의 성막 시간에 대응하는 주기 변화는 관찰되지 않았다. 박막 성장을 종료한 직후의 RHEED 패턴을 그림 4에 표시하였다.

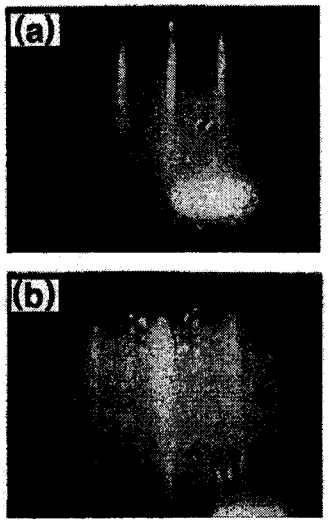

그림 4. RHEED 패턴

Fig. 4. RHEED patterns

RHEED 패턴의 스트리크(streak)는 모두 MgO기판 단체의 스트리크보다 첨예하며 결정 표면이 평활하고 결정성이 양호한 큰 도메인(domain)을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. MgO 기판의 <100> 방향으로부터 전자선을 입사한 경우를 (a)에 표시하였는데 스트리크 선단이 2 개로 분열하고 있어 상호 직교하는 두 결정 방위의 BSCCO 막이 기판 상에 존재하는 것을 알 수 있다. MgO 기판의 <110> 방향으로부터 전자선을 입사한 경우를 (b)에 표시하였다. 이 경우 기본 주기의 스트리크 사이에 수개의 초주기(超週期) 스트리크를 관찰할 수 있는데 이는 BSCCO 결정 b 축 방향의 변조 구조에 기인한 것이다. 즉, 본 연구에서 생성한 BSCCO 막과 MgO 기판의 epitaxial 방향은 BSCCO(100)// MgO(110) 및 BSCCO(010)//MgO(110)의 관계로 되어 있다.

생성막 표면을 전자 현미경으로 관찰한 결과 표면의 모폴로지와 생성막의 결정 구조 사이에는 특

별한 관계를 관찰할 수 없었으며 본 연구에서 성막을 행했던 Bi 계 산화물 초전도 박막이 2 차원 도상(島狀) 성장을 하고 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 생성막의 평균 원자 조성이 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2가 되도록 다양한 환경에서 성막을 하였으며 그 결과를 그림 5에 표시하였다.

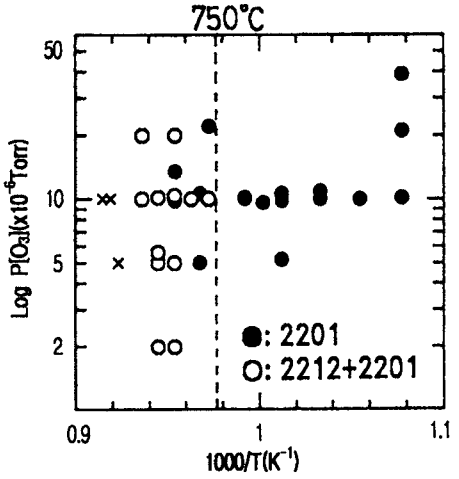

그림 5. 기판 온도와 오존 가스압에 대한 생성 상도

Fig. 5. Phase diagram against substrate temperature and ozone gas pressure

기판 온도 750~795 ℃의 범위에서 Bi 2212의 생성이 이루어졌으며 785 ℃보다 저온 측에서는 Bi 2201 단일상의 생성을 확인할 수 있다. Bi 2212와 Bi 2201 생성 온도의 경계는 약 750 ℃로 이 온도 주위에서 Bi 2201과 Bi 2212의 고용체가 나타난다.

한편 2×10^{-6} Torr의 오존 가스 압력 하에서도 Bi 2212가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이것은 오존 가스를 이용함으로써 안정 경계선이 고온 저압 측으로 크게 이동하여 Bi 계 초전도 결정상의 안정 영역이 확대된 결과로 생각되어진다.

또한 전기 저항 측정으로 초전도 전이를 조사하여 Bi 2223 상이 박막 내에 생성되어 있음을 확인할 수 있었으며 Bi 2201과 Bi 2212 고용체 막에서는 초전도 전이폭이 좁았는데 이는 Bi 2201 상에 의해 Bi 2212의 결정성이 양호해진 효과로 해석할 수 있다.

4. 결 론

동시 스퍼터 성막법에 의한 저속 성장으로 Bi 2201 및 Bi 2212 박막을 제작하였다. Bi 2212의 조성이 되도록 각 원소를 공급하고 기판 온도 및 산화 가스 압력을 변화시켜 성막을 한 결과 낮은 기판 온도에서는 Bi 2201의 단일상이 생성되었으며 750 ℃ 이상이 되면 Bi 2212 상이 생성되었다. 이 중간 온도 영역에서는 Bi 2212와 Bi 2201의 고용체가 생성되고 있음을 해석하였다. 또한 어느 막에서나 c 축 배향막을 얻을 수 있었다.

RHEED 분석 및 SEM에 의한 표면 관찰 결과, 결정은 2 차원 도상(島狀) 성장을 하였음을 알 수 있었다. 또한 전기 저항 측정으로 초전도 전이를 조사하여 Bi 2223 상이 박막 내에 생성되어 있음을 확인할 수 있었으며 Bi 2201과 Bi 2212 고용체 막에서는 초전도 전이폭이 좁았는데 이는 Bi 2201 상에 의해 Bi 2212의 결정성이 양호해진 효과로 해석할 수 있다.

참 고 문 헌

[1] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High-T_c Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479, 1988.

[2] H. Nobumasa, K. Shimizu Y. Kitano and T. Kawai, "Formation of a 100 K Superconducting Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Film by a Spray Pyrolysis", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 27, No. 9, pp. L1669-L1671, 1988.