

동시 스퍼터 법에 의한 Bi 박막의 초전도 특성

Superconducting Characteristics of Bi Thin Film by Co-deposition

이희갑*, 박용필**, 이준웅***
(Hee-Kab Lee*, Yong-Pil Park**, Joon-Ung Lee***)

Abstract

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

The growth rates of the films was set in the region from 0.17 to 0.27 nm/min. MgO(100) was used as a substrate. In order to appreciate stable existing region of Bi 2212 phase with temperature and ozone pressure, the substrate temperature was varied between 655 and 820 °C and the highly condensed ozone gas pressure(PO₃) in vacuum chamber was varied between 2.0×10^{-6} and 2.3×10^{-5} Torr.

Bi 2212 phase appeared in the temperature range of 750 and 795 °C and single phase of Bi 2201 existed in the lower region than 785 °C. Whereas, PO₃ 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 CaCuO₂ was observed in all of the obtained films.

Key Words : Co-deposition, Bi-Thin Film, IBS method

1. 서론

BiSrCaCuO 계 초전도체는 서로 다른 특성을 나타내는 3 개의 결정 구조가 있으며 (Bi₂Sr₂Ca_nCu_{n+1}O_y : n=0, 1, 2) 이들 상은 혼재되기 쉬워 단일상의 박막을 제작하는 경우 박막 조성 시의 최적 조건을 도출하는 것이 필요하다. 제작 초기의 박막에서는 2223 상인 110 K 상의 점유비가 20~50 %에 불과했으나 1988 년 6 월 Bi의 일부(10~

(10~20 %)를 Pb로 치환하여 110 K 상을 단상화 20 %)를 Pb로 치환하여 110 K 상을 단상부 하는데 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 연구에서 고품질의 박막 제작을 목적으로 동시 증착(co-deposition)으로 Bi 계 초전도 박막을 제작, 특성을 보고한다.

* : 대한상공회의소

(인천시 남동구 고잔동 625

Fax : 032-810-0615

E-mail : hklee@kcciiic.or.kr)

** : 동신대학교 전기전자공학부

*** : KIEEME 상임명예회장

2. 실험

동시 스퍼터 성막법은 의도한 조성의 생성막이 얻어질 수 있도록 복수의 원소를 동시에 스퍼터해서 기판에 공급하는 방법이다. 양질의 박막 생성

조건을 탐구하기 위해서는 다양한 환경에서 제작한 최적 조성의 박막을 분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 Bi 계 산화물 초전도체의 구성 원소인 Bi, Sr, Ca 및 Cu를 개별적으로 스퍼터하기 위해서 4 개의 이온 건과 타깃을 조합하여 성막을 하였다. 또한 박막 제작 시 매번 생성막의 결정 구조, 조성을 분석하고 그 결과로부터 타깃 스퍼터량을 결정하였으며 기판 온도, 산화 가스 압력 등 성막 환경을 제어하여 초전도상의 생성도를 구하였다. 본 연구에서 사용한 동시 스퍼터 장치[3]을 사용하였다.

생성막의 결정 구조 해석은 2 축의 X 선 회절 장치(40 kV, 160 mA, Cu target)를 사용하였다. 표면 관찰 및 조성 분석은 전자 현미경과 부착의 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

고용체 상태의 박막 해석은 다음과 같이 하였다. 즉, 격자 정수가 서로 유사한 2 개의 결정상 A, B에 대해 각각의 격자 정수를 d_A , d_B 라 할 때, A 상과 B 상의 성분비가 $p:(1-p)$ 이고 이들이 불규칙하게 적층되어 있다고 가정하면, X 선 회절 강도 $I(\theta, p)$ 는

$$I(\theta, p) = \frac{|F(\theta)|^2 \cdot 2p(1-p)[1 - \cos(k(d_B - d_A))]}{\text{Deno}} \quad (1-1)$$

$$\text{Deno} = 1 + p^2 + (1-p)^2 + 2p(1-p)\cos(k(d_B - d_A)) - 2p \cdot (\cos k \cdot d_A) - 2(1-p)\cos(k \cdot d_B)k = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$$

로 나타낼 수 있다[4-5]. 여기서 λ 는 X 선의 파장, θ 는 Bragg 각, k 는 산란 벡터 그리고 $F(\theta)$ 는 구조 인자이다.

(1-1)식을 이용하여 Bi 2201과 Bi 2212의 고용 상태를 해석하기 위해서 $d_A=1.219$ nm(Bi 2201), $d_B=1.535$ nm(Bi 2212)를 적용하였으며 X 선 타깃으로 Cu를 사용하고 있어 $\lambda=0.15405$ nm로 하였다. Bi 2212 중에 Bi 2201이 고용되어 있다고 가정하여 고용비 p 를 0.1부터 0.9까지 변화시켰을 때 X 선 산란 피크의 각도 변화를 그림 1에 표시하였다. 고용비에 대응하여 피크의 강도와 위치가 변하고 있는 것을 알 수 있다.

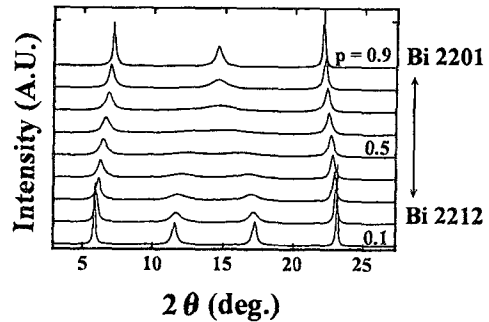


그림 1. 고용비 p에 대한 X 선 회절 피크의 변화.

Fig. 1. Shift of XRD peak for stacking-fault proportion p.

고용비와 (002) 피크 위치와의 관계를 Bi 2201-Bi 2212 계 Bi 2212-Bi 2223 계에 대해 구한 결과를 그림 2에 표시하였다. 동시 증착법에 의한 성막 중 RHEED 반사 스폿의 휘도를 시간 변화에 따라 조사하였지만 1 유닛의 성막 시간에 대응하는 주기 변화는 관찰되지 않았다. 본 연구의 성막 속도가 0.17~0.27 nm/min로 다른 보고에 비해 성막이 한 order 이상 천천히 행해지고 있기 때문에 단일 핵 성장 양식에 보다 가까운 박막 생성이 이루어져 RHEED 강도가 변화하지 않은 것으로 판단된다.

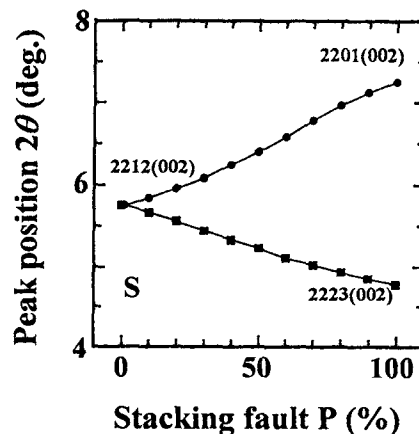


그림 2. 고용비 p에 대한 (002) 피크 위치의 변화

Fig. 2. Shift of the (002) peak position for stacking-fault percentage p.

Bi 계 산화물 초전도체는 CaCuO_y 블록의 적층 수에 대응하여 복수의 결정상이 존재하며 결정 구조가 복잡해짐에 따라 각각 생성 환경이 다르다. 특히 Bi 2201의 생성은 용이한데 비해 Bi 2212 및 Bi 2223은 고상 반응에 의한 벌크 작성 시에도 수백 시간의 어닐링을 필요로 할 만큼 단일상의 생성에 어려움이 있다. 환경이나 조성 변화에 따른 생성 물질의 구조 변화를 상도로 표현하는 것이 가능한데 벌크 결정에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있다[6-7].

박막 결정의 제작 시에도 상도를 작성함으로써 양질의 결정을 제작하기 위한 조건을 연구하는 것이 가능하다. 단, 박막 제작에 의해 상도를 작성하기 위해서는 벌크의 경우와 달리 또 하나의 파라미터인 성막 속도를 고려할 필요가 있다.

한편 오존 가스 압력을 한 order 이상 변화시켜 제작한 막에서도 생성된 결정의 구조에는 큰 변화를 관찰할 수 없었으며 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.

Bi 2212 벌크 단결정 및 다결정에서는 초전도 전이 온도(zero 저항)가 80 K를 초과하는 시편이 쉽게 얻어지지만 박막 결정에서는 벌크 결정과 동일한 레벨의 초전도 전이 온도를 얻는 것이 어려운데 그 원인으로서 캐리어 과부족의 문제, 도메인 사이의 전기적 결합의 미약함 등이 지적되어지고 있다. 따라서 본 연구에서 작성한 박막에 대해 전기 저항의 온도 의존성을 측정하여 고찰하였다.

4. 결론

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 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 낮은 기판 온도에서는 Bi 2201의 단상이 생성되었으며 750 °C 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.

전기 저항 측정으로 초전도 전이를 조사하여 Bi 2223 상이 박막내에 생성되어 있음을 확인할 수 있었다. Bi 2201과 Bi 2212 고용체 막에서는 초전도 전이폭이 좁았으며 이는 Bi 2201 상에 의해 Bi 2212의 결정성이 양호해진 효과로 해석할 수 있다.

참고 문헌

- [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.
- [3] 이희갑, 이준웅, 박용필. "동시 증착으로 제작한 BSCCO 박막의 초전도 특성", 대한전기학회 추계학술대회논문집, pp. 929-931, 1999.
- [4] L. Ranno, D. Martínez-García, J. Perrière and P. Barboux, "Phase Inter growth in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Thin Films", Phys. Rev. B, Vol. 48, No.18, pp. 13945-13948, 1993.
- [5] S. Hendricks and E. Teller, "X-ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices", J. Chem. phys. 10, 147, 1942.
- [6] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, "Phase and their Relations in the Bi-Sr-Cu-O System", Physica C(Netherland), Vol. 159, No. 1-2, pp. 93-104, 1989.
- [7] R. Müller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki and L. J. Gauckler, "Compositional Range of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ HT $_c$ -Superconductor and its Surrounding Phases", Physica C(Netherland), Vol. 203, No. 3-4, pp. 299-314, 1992.