

## 페러데이 컵을 이용한 초전도 박막의 특성

양승호, 박용필

동신대학교

### Characteristic of Superconducting Thin Films Fabricated by Using the Faraday Cup

Sung-ho Yang · Yong-pil Park

DongShin Univ.

#### Abstract

BiSrCaCuO superconducting thin films have been fabricated by co-deposition using the faraday cup. Despite setting the composition of thin film Bi2212, Bi(2201, 2212, 2223) phase were appeared. It was confirmed the obtained field of stabilizing phase was represented in the diagonal direction of the right below end in the Arrhenius plot of temperature of the substrate and PO<sub>3</sub>, and it was distributed in the rezone.

**Key Words** : BiSrCaCuO Superconducting Thin Films, IBS, Co-Deposition Method

#### 1. 서 론

산화물 초전도체의 박막화 기술은 Si로 대표되는 반도체 소자 기술에 비하면 아직 미흡한 점이 많으며 그 원인은 주로 다원계 산화물이 갖는 결정 구조의 복잡성에 기인한다. 즉, 결정 성장기구에 대한 기초 정보의 결여가 산화물 초전도 박막 기술 확립에 장애가 되고 있다. 현재 산화물 초전도 박막의 품질은 초전도 임계 온도(T<sub>c</sub>)와, 임계 전류밀도(J<sub>c</sub>)와, 임계 전류밀도 등에 대해 주로 논의되고 있으며 결정 그래인, 전이, 표면 등의 문제 해결에는 미치지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 산화물 초전도 박막의 고 품질화를 목적으로 기초 연구를 수행하였으며, 페러데이 컵을 이용한 동시 증착 과정으로 BSCCO 박막을 제작하여 온도, 산화 가스압에 따른 BSCCO 생성 조건을 규명하고 새로운 정보를 얻는 것을 연구 목표로 하였다.

#### 2. 실험

IBS 장치는 기존의 동시 증착 시스템을 그대로 이용하였으며[1] 부족한 Bi 원소를 페러데이 컵을 이용하여 증발시키는 방식으로 Bi 원소의 부착율을 개선하여 다량의 원소를 보다 안정하게 공급할 수 있도록 하였다. 페러데이 컵을 채용함으로써 기판온도 의존성이 큰 Bi 원소의 부착량을 넓은 온도 범위에 걸쳐 일정하게 유지할 수 있고, 박막의 상 생성에 관해 보다 정확한 논의가 가능하게 되었다. 기판은 MgO(100)를 사용하였고, 기판온도는 660~720 °C까지 조절 할 수 있게 하였으며, 분위기 가스는 고농도의 O<sub>3</sub>(90 mol%)를 사용하였다. 이온전류는 200~300 μA, Ar 가스압은 5×10<sup>-6</sup> Torr, 성막 속도는 0.02 nm/sec의 초 저속으로 하였으며, 막두께는 40 nm, Bi 도가니의 온도는 400~500 °C으로 하였다. 제작한 박막은 EDX로 조성을 분석, 확인하였으며 결정구조는 XRD 패턴으로 조사하였다. 박막제작에 사용한 개선된성막 장치를 그림 1에 나타냈다.

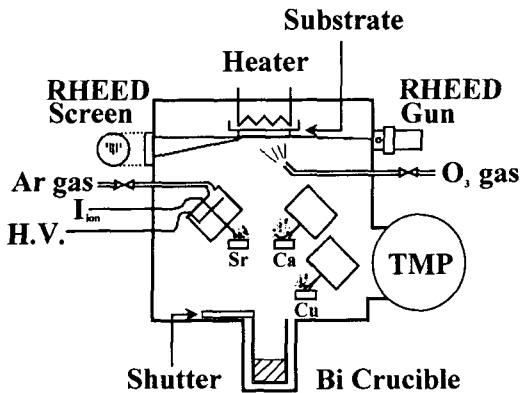


그림 1. 페러데이 컵을 이용한 IBS장치의 개략도.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Bi 계 초전도 상(Bi2212)의 생성상도

그림 2에 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2로 조성을 고정했을 때의 Bi 계 초전도상의 생성상도를 표시하였다. 그림 중 ○는 Bi2201상, ●은 Bi2212상, ⊙은 Bi2223상의 생성된 박막을 각각 나타내고 있다. 혼합된 그림 표시는 XRD의 피크가 Bi2201 단상, Bi2212 단상 및 Bi2223상 단상의 어느 쪽에도 속하지 않은 것이다. 이들은 (002) 피크 위치가 이상적인 Bi2201상과 Bi2212상 또는 Bi2212상과 Bi2223상과의 사이에 위치해 있고, 이들 상이 혼합된 혼합 결정 계의 생성을 나타내고 있다[2].

각 상의 생성 영역은 금속원소의 증기압 곡선과 동일한 양상으로 우측 하단 쪽으로 band 상태의 분포를 보이고 있다. 일정한 압력 선상에서 비교하면, 기판온도가 저온에서 고온 측으로 이동함에 따라 박막의 결정구조는 Bi2201 → Bi2212 → Bi2223으로 변화한다. 또한 기판온도가 일정한 선상에서는 가스 압력에 따라 동일한 양상의 변화가 보인다. 따라서 단위격자에서 c 축의 길이가 길어지면 그 생성 영역은 고온 저압 측으로 이동해 가는 것을 알 수 있다.

#### 3.2 XRD에 의한 결정구조 해석

그림 3 (a)는 Bi2201과 Bi2212의 혼합상이 생성된 막을 비교한 패턴으로 어느 것이나 c 축으로 배향 해 있고, 불순물상으로 약간의 CuO 피크를

볼 수 있다. 이 불순물상(CuO)의 피크 강도는 성막 환경이 저온 저압 측으로 향하는 만큼 증가하고 있다. 이는 박막 조성이 Bi2212이므로 Bi2201상이 생성된 경우 박막 내의 과잉 Ca과 Cu가 화합물을 형성하고 석출하는 것이라 판단된다.

BSCCO는 다원계 산화물로 조성과 조건이 일치하지 않는 경우 구성 원소 각각의 산화물 이외에도 Ca-Cu, Bi-Sr, Ca-Bi, Sr-Ca, Sr-Ca-Cu, ... 등 여러 가지 조합의 이상 생성물이 생성되는 것으로 알려져 있다[3]-[5]. 이 가운데 Ca과 Cu의 산화물로는 CaCuO<sub>2</sub>가 생성되는 것으로 보고되어 있다[6]. 그러나 CaCuO<sub>2</sub> 주 피크의 위치(32.96°)와 Bi2201상(008)의 피크가 겹치기 때문에 그 존재는 확인할 수 없다.

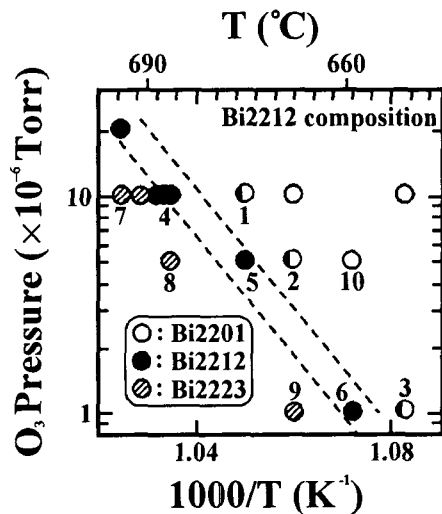
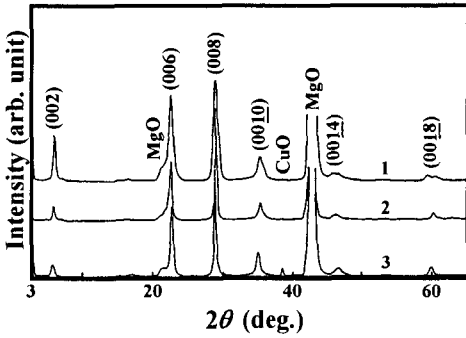


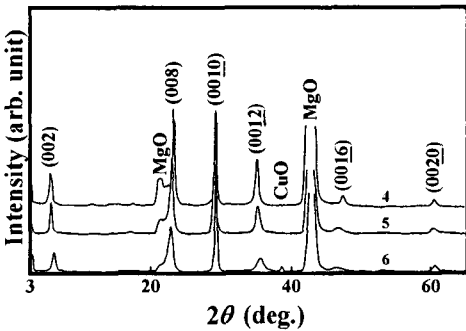
그림 2. Bi2212의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

그림 3 (b)는 Bi2212상이 생성된 막의 XRD 패턴이다. 어느 것이나 c 축으로 배향한 Bi2212 단상 막으로 이 경우도 저온 저압 조건에서 성막한 막에서는 약간의 CuO 피크가 성장한 것을 알 수 있다. 그림 3 (c)는 (002) 피크가 두 개로 분리되어 있어 생성막에 Bi2212상이 혼합되어 있음을 의미하고 있다. 또한 불순물상으로 SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성을 확인할 수 있다. 박막의 조성비가 Bi2212이므로 Bi2223상이 형성되는 경우 Bi와 Sr이 과잉되어 이

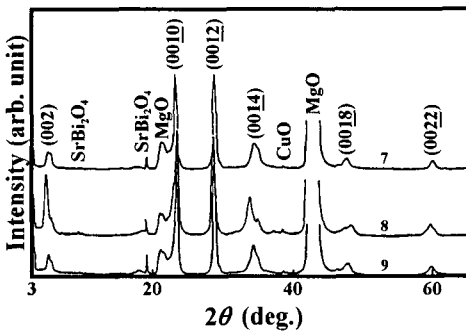
상으로서  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ 가 생성되는 것은 자연스럽다고 볼 수 있다.  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  결정은 스피넬 구조를 취하고 있고, 피크의 면지수 (100)에서 기판 상 또는 박막 안에서  $a$  축으로 배향하고 있다고 사료된다.



(a) Bi2201/Bi2212 생성막



(b) Bi2212 생성막

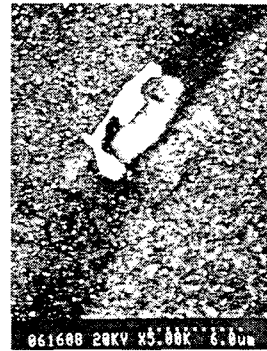


(c) Bi2223 생성막

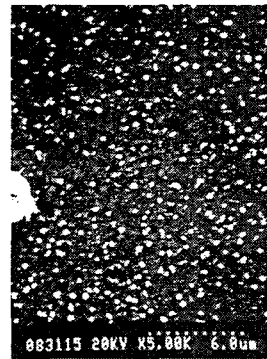
그림 3. 생성막의 XRD 패턴.

### 3.3 SEM에 의한 표면관찰 결과

본 실험에서는 박막의 조성을 Bi2212로 고정하고, 기타의 성막 조건(기판온도, 산화가스압)이 박막형성에 미치는 효과를 조사했다. 그림 2의 생성상도에서도 알 수 있듯이 박막조성이 Bi2212임에도 불구하고 생성상으로 Bi2201과 Bi2223상이 얻어졌다. 따라서 박막조성은 그 결정 구조에 대응하는 분자 양론비와 반드시 일치하지 않는다.



(a) Sample 2(Bi2201/Bi2212)



(b) Sample 5(Bi2212)

그림 4. SEM 사진.

이와 같이 결정 내에 포함되지 않은 여분의 원자는 서로 반응하여 이상을 생성하거나, 불순물로서 막 내부나 표면으로 석출된다고 생각할 수 있다. 그림 4는 생성막을 5,000 배의 배율로 관찰한 SEM 상으로 조성은 모두 Bi2212이다. 샘플 5는 Bi2212 단상막이며, 2는 Bi2212와 Bi2201의 혼합상이 생성된 막이다. 2번 샘플의 표면에 나타난 입

상의 석출물은 생성상과 조성이 화학양론으로부터 벗어나 있음을 나타내며 단위 면적당의 수가 많아지고 있다. 또한 매트릭스 표면도 거칠다. 그러나 조성이 일치한 5번 막에서도 다수의 입상 생성물이 존재하고 있으며 Bi 계 초전도체의 특성이 반영된 결정성을 보이고 있다.

#### 4. 결론

Bi 원소의 증발에 페러데이 컵을 이용하여 이온빔 스퍼터에 의한 동시 증착으로 제작한 Bi 계 산화물 초전도체의 생성 조건을 밝혔다. Bi 계 산화물 초전도체는 다수의 상( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}$ ;  $n=0, 1, 2$ )이 존재한다. 이들 상 가운데 높은 전이온도를 나타낸 Bi2212상( $n=1$ )에 박막 조성을 고정하여 성막한 결과, 기판 온도 및 산화 가스압을 최적화함으로써 각 상의 단상막을 얻을 수 있었다. 아울러 산화물 초전도 박막을 성막할 때 다음과 같이 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

- (1) 박막조성을 Bi2212으로 설정했음에도 불구하고, Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성되었다.
- (2) 이들 안정상의 생성 영역은 기판 온도-산화 가스압의 Arrhenius 플롯에서 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시되며 매우 좁은 영역에 분포되어 있다.
- (3) 생성막의 XRD 피크는 기판 온도에 따라 연속적으로 변화했다. 이는 각각의 상(Bi2201, Bi2212, Bi2223)이 결정 구조 내에 혼합되어 있는 혼합 결정계의 존재를 시사하는 것이다.
- (4) SEM으로 박막 표면을 관찰한 결과, 생성상과 박막 조성이 일치한 경우에도 표면에 다수의 석출물이 존재하였다.

#### 참고 문헌

- [1] G. J. Ruthton, K. R. O'shea, and R. K. Fitch, "Modes of operation of an electrostatic ion gun", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 6, p. 1167, 1973.
- [2] R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton, and F. Beech, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system  $\text{SrO-CaO-Bi}_2\text{O}_3$ -

$\text{CuO}$ , Part II - the system  $\text{SrO-Bi}_2\text{-O}_3\text{-CuO}$ ", J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol, Vol. 95, No. 3, pp. 291, 1990.

- [3] H. B. Sun, G. J. Russell, and K. N. R. Talyon, "DC magnetic field effects for ceramic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  using isothermal AC susceptibility", Physica C, 243, p. 139, 1995.
- [4] R. Müller, M. Cantoni, and L. J. Gauckler, "Phase compatibilities in the Bi-poor region of the system  $\text{Bi-Sr-Ca-O}$  at 820 and 900 °C in air", Physica C, 243, p. 103, 1995.
- [5] R. S. Rath, C. J. Rawn, J. J. Ritter, and B. P. Burton, "Phase equilibria of the system  $\text{SrO-CaO-CuO}$ ", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 72, No. 8, p. 1545, 1989.
- [6] S. H. Yang and Y. P. Park, "Phase stabil Bi-2212 and Bi-2223 thin films prepared by IBS technique", Trans. on EEM, Vol. 2, No. 1, p. 12, 2001.