

동시 증착으로 제작한 BSCCO 박막의 초전도 특성

이 희 갑, 이 준 응*, 박 용 필
 동신대학교 전기전자공학과, * 광운대학교 전기공학과

Superconducting Characteristics of BSCCO Thin Film
 Fabricated by Co-deposition

Hee-Kab Lee, Joon-Ung Lee*, Yong-Pil Park
 Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University
 *Department of Electrical Eng., Kwangwoon University

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 °C and single phase of Bi 2201 existed in the lower region than 785 °C. Whereas, ozone gas pressure 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.

1. 서 론

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

2. 실 험

본 연구에서는 Bi 계 산화물 초전도체의 구성 원소인 Bi, Sr, Ca 및 Cu를 개별적으로 스퍼터 하기 위해서 이온 건과 타겟을 조합하여 성막을 하였다. 또한 박막 제작 시 생성막의 결정 구조, 조성을 분석하고 그 결과로부터 타겟 스퍼터량을 결정하였으며 기판 온도, 산화 가스 압력 등 성막 환경을 제어하여 초전도상의 생성도를 구하였다.

본 연구에서 사용한 동시 스퍼터 성막 장치의 개략도를 그림 1에 표시하였다. 장치의 배기계는 터보 펌프와 로터리 펌프를 조합하여 구성하였으며 기판 출입 시 성막 장치 내를 청정 분위기로 유지하기 위해 예비 챔버를 설치하였다.

히터로는 산화에 강한 백금선을 채택, macerator 블록에 장착하였으며 홀더는 인코넬(Ni-Cr-Fe-Mn)을 사

용하였다.

4 대의 냉음극형 새들 필드(saddle field)형 이온 건을 설치하여 각각의 이온 건에 대해 Bi, Sr, Ca 및 Cu의 각 타겟을 할당하였으며 모두 금속 타겟을 사용하였다.

산화 가스로는 고농도의 오존 가스를 사용하였으며 기판(MgO(100)) 온도는 655~820 °C로 설정하였다. 산화 가스는 90 mol% 이상의 고농도 오존 가스를 사용하였으며 가스압은 $2.0 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-5}$ Torr로 하였다. 성막 속도는 0.17~0.27 nm/min 였다.

성막 중 박막 표면 해석에는 RHEED를 사용하였으며 기판 홀더를 회전시켜 입사 방위를 조절하였다. 형광 스크린의 패턴으로부터 표면 구조를 해석하였으며 광 검출기를 이용하여 RHEED 반사 스포트의 휘도 변화를 조사하고, 반사 시간에 대한 RHEED의 진동 유무를 관측하였다.

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

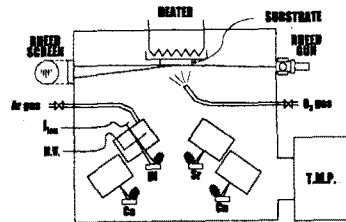


그림 1. IBS 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of IBS apparatus

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)에 기판 온도 735 °C에서 제작한 박막의 X 선 회절 패턴을 표시하였다. Bi 2201 구조가 생성되어 있음을 확인할 수 있는데 Bi 2201의 피크는 모두 지수 (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. 그러나 Bi 2212 조성으로 원자를 공급하였으나 Ca 원자와 Cu 원자가 박막 중에 잔재하고 있다. Bi 계 산화물 초전도체의 벌크 작성 시에는 이들 여분의 원자로부터 CaCuO₂ 등이 생성된 피크가 관찰되지만 본

실험에서 생성된 박막에서는 $2\theta=38^\circ$ 에 CuO의 피크만 나타나 있다.

그림 2(b)에는 기판 온도 795 $^\circ\text{C}$ 로 제작한 박막의 X선 회절 패턴을 표시하였으며 Bi 2212의 단상이 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 단상이 생성되는 중간 부근의 온도에서 제작한 박막의 X선 회절 패턴을 표시하였다. (002)의 피크는 $2\theta=6.060^\circ$ 에 나타나며 Bi 2201($2\theta=7.246^\circ$)과 Bi 2212($2\theta=5.753^\circ$)의 중간에 위치한다. 이는 2개의 결정상이 불규칙하게 적층된 고용체 상태의 박막이 생성되었음을 의미한다.

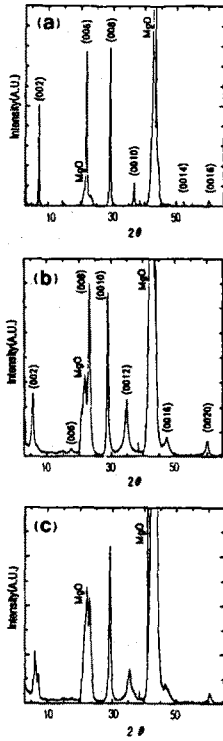


그림 2. 생성막의 X선 회절 패턴
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the obtained thin films

동시 증착법에 의한 성막 중 RHEED 반사 스폿트의 휘도를 시간 변화에 따라 조사하였지만 1 유니트의 성막 시간에 대응하는 주기 변화는 관찰되지 않았다. 본 연구의 성막 속도가 0.17~0.27 nm/min으로 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.

박막 성장을 종료한 직후의 RHEED 패턴을 그림 3에 표시하였다. RHEED 패턴의 스트리크(streak)는 모두 MgO 기판 단계의 스트리크보다 첨예하며 결정 표면이 평활하고 결정성이 양호한 큰 도메인을 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

MgO 기판의 <100> 방향으로부터 전자선을 입사한 경우를 (a)에 표시하였는데 스트리크 선단이 2개로 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 표

시하였다. 이 경우 기본 주기의 스트리크 사이에 수 개의 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.

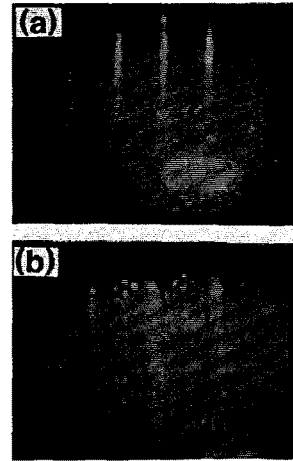


그림 3. RHEED 패턴
Fig. 3. RHEED patterns

생성막 표면을 전자 현미경으로 관찰한 결과, 표면의 모폴로지와 생성막의 결정 구조 사이에는 특별한 관계를 관찰할 수 없었다. 두께 약 40 nm의 Bi 2212 박막의 경우 평활한 표면에 입상의 식출물이 다수 관찰되었는데 이것은 조성을 벗어나 생긴 CuO 및 기타 상의 생성물로 생각되어진다. 또한 두께 약 20 nm의 Bi 2201 박막에서는 돌출된 부분을 중심으로 사각상의 성장 모폴로지를 관찰할 수 있었으며 성막을 행했던 Bi 계 산화물 초전도 박막이 2 차원 도상(島狀) 성장을 하고 있음을 알 수 있었다.

Bi 계 산화물 초전도체는 CaCuO₂ 블록의 적층수에 대응하여 복수의 결정상이 존재하며 결정 구조가 복잡해짐에 따라 각각 생성 환경이 다르다. 환경이나 조성 변화에 따른 생성 물질의 구조 변화를 상도로 표현하는 것이 가능한데 벌크 결정에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있다[3-4].

본 연구에서는 생성막의 평균 원자 조성이 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2가 되도록 조절하면서 다양한 환경에서 성막을 하였으며 결정 구조를 조사하였다. 그 결과를 그림 4에 표시하였다. 그림 중 ●은 Bi 2201의 단일상 또는 Bi 2201과 Bi 2212의 고용체를 나타내며 ○은 Bi 2212의 단일상 또는 Bi 2201과 Bi 2212의 양쪽 구조가 생성한 혼정체 막을 나타낸다. ×로 표시한 막에서는 Bi 원자의 재증발로 인해 조성이 Bi 2212와 혼합되지 않아 초전도 구조에서 벗어나 있다. 즉, 기판 온도 750~795 $^\circ\text{C}$ 의 범위에서 Bi 2212의 생성이 이루어졌으며 785 $^\circ\text{C}$ 보다 저온 측에서는 Bi 2201 단상의 생성을 확인할 수 있다. Bi 2212와 Bi 2201 생성 온도의 경계는 약 750 $^\circ\text{C}$ 로 이 온도 주위에서 Bi 2201과 Bi 2212의 고용체가 나타난다.

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 확

대된 결과로 생각되어진다.

Idemoto 등은 상압 하에서 조성과 온도에 관한 Bi 2212 벌크의 생성 상도를 발표하였는데 [5] 소결 온도의 상승과 더불어 생성 상도에서 Bi 2212 상의 생성 영역이 확대된 것을 보고하고 있다. 동시에 Bi 2212가 생성된 온도 영역에서도 조성이 다른 경우 생성물에 Bi 2201과 CuO가 여러 형태로 나타났는데 본 연구에서 얻어진 상도와 상관 관계를 관찰할 수 있다.

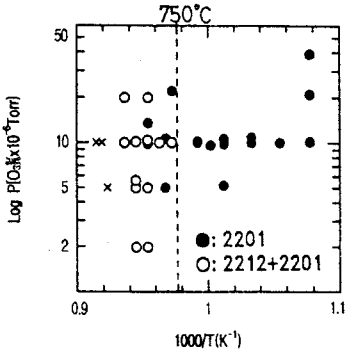


그림 4. 기판 온도와 오존 가스압에 대한 생성 상도

Fig. 4. Phase diagram against substrate temperature and ozone gas pressure

생성된 박막의 전기 저항에 대한 온도 의존성을 고찰한 결과 Bi 2223 상이 박막 내에 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.

Bi 2201 상은 상도에서 생성 영역이 넓고 X 선 회절 피크가 첨예한 것을 고려하면 Bi 2212에 비해 결정 구조가 안정하다. 따라서 Bi 2201이 버퍼 층으로서 기판 표면에 형성되었거나 Bi 2212/Bi 2201의 고용체가 박막 중에 형성되었음을 의미하며 Bi 2212의 결정성을 향상시킬 수 있는 가능성을 고려할 수 있다.

Raffy 등의 그룹은 Bi 2212와 Bi 2201을 교대로 적층한 초격자(superlattice)를 제작하여 $T_c=94$ K의 초전도 전이 온도를 얻었다고 보고하였는데 그 기구에 대해 Bi 2201로부터 Bi 2212 쪽으로 캐리어 공급이 이루어져 초전도 전이 온도가 상승하였다는 모델을 제안한 바 있다 [6]. 본 연구에서 생성한 막에서는 초격자를 형성하지 않았음에도 Bi 2201-Bi 2212 고용체를 생성한 박막에서 초전도 전이가 날카롭게 나타나고 있는 것은 초격자와 동일한 효과가 박막 내에서 생성되어 있는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

동시 스퍼터법으로 Bi 2201 및 Bi 2212 박막을 제작하여 그 특성을 분석한 결과, 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.

RHEED 분석 및 SEM에 의한 표면 관찰 결과, 결정은 2 차원 도상(島狀) 성장을 하였음을 알 수 있었다.

전기 저항 측정으로 초전도 전이를 조사하여 Bi 2223 상이 박막 내에 생성되어 있음을 확인할 수 있었다. Bi 2201과 Bi 2212 고용체 막에서는 초전도 전이

폭이 좁았으며 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Y. Idemoto, S. Kobayashi and K. Fueki, "Phase Diagrams and Ionic Defects in the 2212 and 2201 Phases of the Bismuth System", Physica C (Netherland), Vol. 229, No. 1-2, pp. 47-58, 1994.
- [6] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaurès, S. Megtert and H. Raffy, "Synthesis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ Superlattices with a T_c Enhancement Effect", Phys. Rev. Lett., Vol. 72, No. 25, pp. 4033-4036, 1994.