

동시 스퍼터 법에 의한 Bi 박막의 초전도 특성

Superconducting Characteristics of Bi Thin Film by Co-deposition

이회갑*, 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. 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~

(10~20 %)를 Pb로 치환하여 110 K 상을 단상화 20 %)를 Pb로 치환하여 110 K 상을 단상부 하는 데 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.

2. 실험

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

* : 대한상공회의소

(인천시 남동구 고잔동 625

Fax : 032-810-0615

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

** : 동신대학교 전기전자공학부

*** : KIEEME 상임명예회장

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

본 연구에서는 Bi 계 산화물 초전도체의 구성원소인 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 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

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.

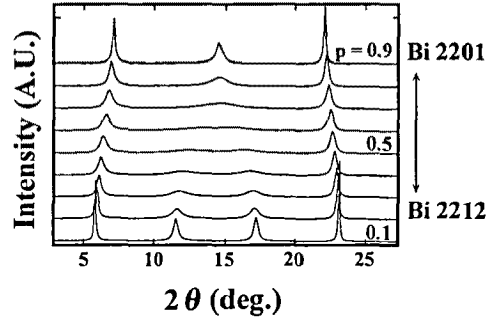


그림 1. 고용비 p 에 대한 X 선 회절 피크의 변화.

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.

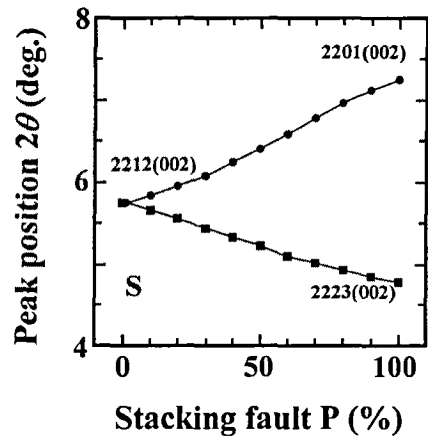


그림 2. 고용비 p 에 대한 (002) 피크 위치의 변화

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 원인으로서는 캐리어 과부족의 문제, 도메인 사이의 전기적 결합의 미약함 등이 지적되어지고 있다. 따라서 본 연구에서 작성한 박막에 대해 전기 저항의 온도 의존성을 측정하여 고찰하였다.

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 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] 이회갑, 이준웅, 박용필. "동시 증착으로 제작한 BSCCO 박막의 초전도 특성", 대한전기학회 추계학술대회는문집, 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.