

## 도가니를 이용해서 IBS법으로 제작한 Bi계 초전도 박막의 상안정 영역

양승호, 김종서, 박용필  
동신대학교

### Phase Stability Region of Bi System Superconducting Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering Method with Crucible

Sung-ho Yang · Jong-Seo Kim · Yong-pil Park  
Dongshin Univ.

#### Abstract

BiSrCaCuO superconducting thin films have been fabricated by co-deposition using IBS(Ion Beam Sputtering) method. Despite setting the composition of thin film Bi2212 or Bi2223, in both cases, Bi2201, Bi2212 and Bi2223 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  $PO_3$ , and it was distributed in the rezone.

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

#### 1. 서론

반도체 디바이스의 집적화 기술도 물리적인 한계에 달하고 있어 신소재와 디바이스의 개발이 절실히 요구되어지고 있는 실정이다. 초전도 박막을 이용한 스위칭 소자 디바이스는 이러한 문제에 대응할 수 있는 유망한 소자의 하나로, 초전도 박막은 super 컴퓨터, 우주 통신용 안테나, 믹서, 군사 장비, 초전도 트랜지스터, 초전도 센서 및 초전도 한류기 등에 광범위하게 응용할 수 있으며, 이의 연구·개발에는 첨단 고급 기술의 축적이 요구되므로 인접 학문 및 주변 산업의 진보를 촉진시킬 수 있어 파급 효과가 매우 큰 연구 분야라 할 수 있다. 특히 실용화를 고려할 때 액체 질소 온도 이상에서 응용 가능한 고온 초전도 박막의 개발이 절실히 요구된다.

따라서 본 연구에서는 산화물 초전도 박막의 고품질화를 목적으로 기초 연구를 수행하였으며, 동시증착 과정으로 BSCCO 박막을 제작하여 온도, 산화가스압에 따른 BSCCO 생성 조건을 규명하고 박막화 프로세스에서 상 생성에 관한 새로운 정보를 얻는 것을 연구 목표로 하였다.

#### 2. 실험

동시증착 장치를 그대로 이용하였으며[1], 일부 원소(Bi)를 자유증발 셀에서 증발시키는 방식으로 개선하여 다량의 원소를 보다 안정하게 공급할 수 있도록 하였다. 자유증발 셀을 채용함으로써 기판 온도 의존성이 큰 Bi 원소의 부착량을 넓은 온도 범위에 걸쳐 일정하게 유지할 수 있고, 박막의 상 생성에 관해 보다 정확한 논의가 가능하게 되었다. 제작한 박막은 EDX로 조성을 분석, 확인하였으며 결정구조는 XRD 패턴으로 조사하였다. 박막제작에 사용한 개선된 성막 장치를 그림 1에 나타냈다. 또한 도가니를 병용한 이온 빔 스퍼터에 의한 성막 조건을 표 1에 나타냈다.

#### 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 결정계의 생성을 나타내고 있다[2].

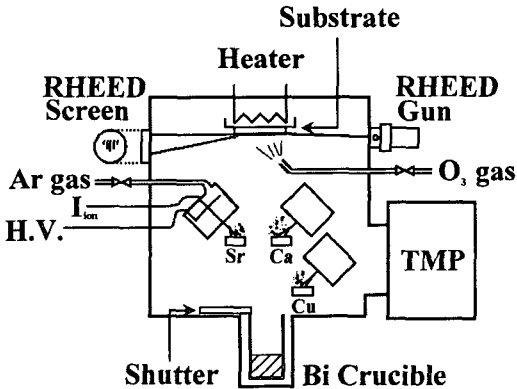


그림 1. 도가니를 이용한 IBS장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of IBS apparatus with crucible.

표 1. 이온 빔 스퍼터에서의 성막조건

Table 1. Sputtering conditions in the ion beam sputtering.

기관	MgO single crystal (100)
기관온도	660~720 °C
분위기 가스	O <sub>2</sub> (90 mol%):1~20×10 <sup>-6</sup> Torr
이온전류와 Sr,Ca 및 Cu의증발량	200~300 μA (약 2.5×10 <sup>12</sup> /cm <sup>2</sup> ·sec)
Ar 가스압	5×10 <sup>-6</sup> Torr × 3
성막속도	0.02 nm/sec
막두께	40 nm (4 hours depo.)
타깃	Sr, Ca, Cu metal
Bi 도가니의 온도및 증발량	400~500 °C (3×10 <sup>12</sup> ~1×10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup> ·sec)

각 상의 생성 영역은 금속원소의 증기압 곡선과 동일한 양상으로 우측 하단 쪽으로 band 상태의 분포를 보이고 있다. 일정한 압력 선상에서 비교하면, 기관온도가 저온에서 고온 측으로 이동함에 따라 박막의 결정구조는 Bi2201 → Bi2212 →

Bi2223으로 변화한다. 또한 기관온도가 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].

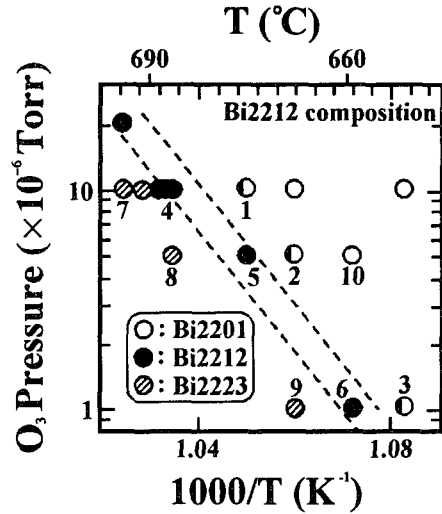


그림 2. Bi2212의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.  
Fig. 2. Phase diagram of thin films fabricated by Bi2212 composition.

### 3.2 Bi 계 초전도상(Bi2223)의 생성상도

다음으로 박막조성이 Bi2223이 되도록 각 원소의 증발량을 조정하고, 기관온도 및 산화가스압을 다양하게 변화시켜 박막을 제작하여 초전도상의 생성조건을 조사했다. 그림 3에 상도를 나타냈다. 그림에서 ○는 Bi2201상, ●는 Bi2212상, ⊙는 Bi2223상이 생성된 막을 각각 나타낸다. ⊗는 XRD 패턴에서 BSCCO 상의 생성이 관찰되지 않았던 막을 나타낸다.

그림 2의 경우와 같이 조성이 Bi2223임에도 불구하고 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223의 각상이 생성된 경향을 보이고 있다. 동일한 가스압 조건에서는 기관온도가 상승함에 따라 생성상은 Bi2201상 → Bi2212상 → Bi2223상으로 변화하고 있다. 또 이들의 생성상은 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시된 영역 위에 분포하고 있으나, 그림 2의 직선에 비해 그림 3의 기울기가 크다. 각상의 생성 영역은 그림 3에서 전반적으로 저온 측으로 이동해 있고, 그림 3의 Bi2223상의 생성영역과 그림 2에서의 Bi2212상의 생성영역은 거의 일치하고 있다.

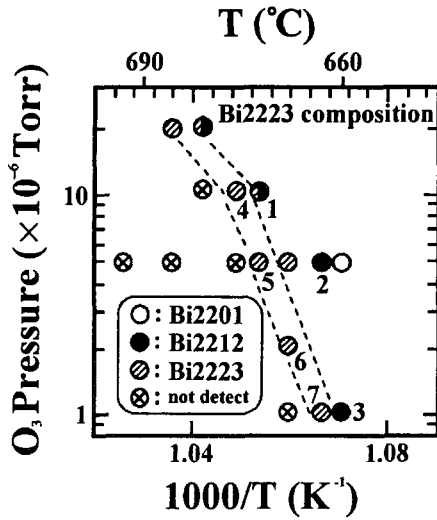


그림 3. Bi2223의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

Fig. 3. Phase diagram of thin films fabricated by Bi2223 composition.

### 3.3 일정한 기판온도, 가스압 조건에서 Bi 계 초전도상의 생성상도

지금까지는 일정한 박막조성(Bi2212, Bi2223)으로 기판온도와 산화가스압을 변화시키며 각 상의 생성 영역을 탐구하였다. 여기서는 반대로 일정한 기판온도와 가스압 조건에서 박막 조성 변화에 따른 생성상의 차이를 조사했다. 그림 4는 기판온도 675 °C, 가스압  $5 \times 10^{-6}$  Torr에서 각 원소의 증발량을 조절하여 조성을 바꿔 성막한 경우의 상도이다. 그림에서 ○, ● 및 ⊗는 각각 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성된 막을 나타낸다. 그림으로부터 Bi2201, Bi2212, Bi2223 각 상은 각각의 화학양론에 따라 band 상의 영역으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 이 영역은 각 생성 상 Cu와 Sr+Ca의 양에 대해 다소 허용범위가 있으나 Bi 원소의 함유량에 대해서는 허용범위가 거의 없음을 나타내고 있다. 각 상의 생성 영역의 위치 관계로부터 Bi 원소의 양이 어느 정도 생성막의 결정구조를 결정하는 것을 알 수 있다.

벌크의 평형 상태도에 관한 연구에서는 Bi 계 초전도상의 생성은 매우 좁은 범위로 한정되고 [4]-[7], 이상 생성물의 성장을 막는 것은 곤란하다는 것을 지적되고 있다. 조성은 평형 반응과정에서

결정생성 프로세스를 논의할 때 가장 본질적인 파라미터이다. 원료의 혼합, 확산 및 용해 등 열역학적인 파라미터는 모두 이 조성비에 강하게 의존한다.

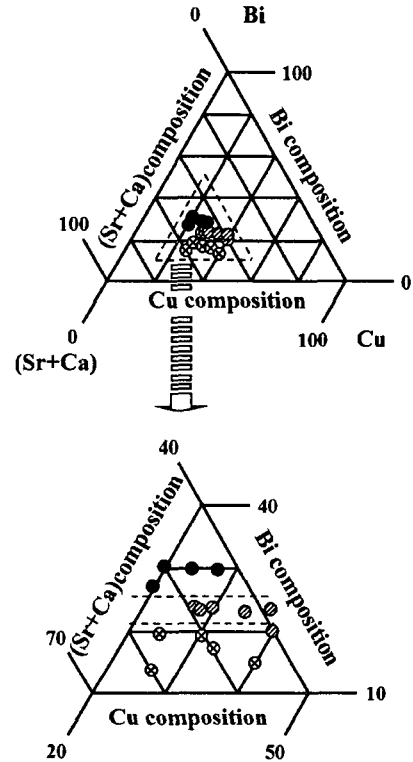


그림 4. Bi계 초전도상의 상태도.

(기판온도 675 °C, 가스압  $5 \times 10^{-6}$  Torr)

Fig. 4. Phase diagram of superconducting phase of Bi system.(substrate temperature 675 °C, gas pressure  $5 \times 10^{-6}$  Torr)

따라서 벌크 시료를 이용한 조성과 생성상의 관련성을 다룬 연구는 상당히 진척되어 있는 실정이다. 박막제작 시 결정화 프로세스는 비평형 반응으로 입자의 보유 에너지와 표면 확산 효과도 함께 고려해 넣을 필요가 있다.

## 4. 결론

Bi 원소의 증발에 도가니를 사용하여 이온 빔 스퍼터에 의한 동시 증착으로 제작한 Bi 계 산화물 초전도체의 생성 조건을 밝혔다. Bi 계 산화물

초전도체는 3 개의 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( $n=1$ )과 Bi2223상( $n=2$ )의 화학양론에 박막 조성을 고정하여 성막한 결과, 기판 온도 및 산화 가스압을 최적화함으로써 각 상의 단상막을 얻을 수 있었다. 아울러 산화물 초전도 박막을 스퍼터 성막할 때 다음과 같이 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

- (1) 박막조성을 Bi2212 또는 Bi2223으로 설정했음에도 불구하고, 어느 경우나 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) Bi2212 조성에서 Bi2212상의 생성 영역과, Bi2223 조성에서 Bi2223상의 생성 영역은 거의 일치한다. 그러나 이들의 생성 한계를 표시하는 직선의 기울기는 크게 다르다.
- (4) 생성막의 XRD 피크는 기판 온도에 따라 연속적으로 변화했다. 이는 각각의 상(Bi2201, Bi2212, Bi2223)이 결정 구조 내에 혼합되어 있는 혼합 결정계의 존재를 나타내고 있다. 각 상의 단상막은 매우 좁은 온도, 가스압 범위에서만 생성되었다.

### 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. 1167-1172, 1973.
- [2] R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton, and F. Beech, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system SrO-CaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO, Part II -the system SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO", J. Res. NatlInst. Stand. Technol, Vol. 95, No. 3, p. 291-335, 1990.
- [3] S. H. Yang and Y. P. Park, "Phase stability of Bi-2212 and Bi-2223 thin films prepared by IBS technique", Trans. on EEM, Vol. 2, No. 1, p. 12-15, 2001.
- [4] Y. Idemoto, T. Toda, and K. Fueki, "Comparison of Bi-rich and Cu-rich oxides of the Bi-2212 phase", Physica C, 249, p.

123-132, 1995.

- [5] R. Müller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki, and L. J. Gaucker, "Compositional range of the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> high T<sub>c</sub>-superconductor and its surrounding phases", Physica C, 203, p. 299-314, 1992.
- [6] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimonura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, and M. Takano, "Phases and their relations in the Bi-Sr-Cu-O system", Physica C, 159, p. 93-104, 1989.
- [7] C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, and M. D. Hill, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system SrO-CaO-1/2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO:V, the system SrO-CaO-1/2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 77, No. 8, p. 2173-2178, 1994.