

이온 빔 스퍼터법으로 제작한 BiSrCaCuO 초전도 박막의 상안정 영역

Phase Stability Region of BiSrCaCuO Superconduction Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering Method

양승호, 박노봉, 박용필
등신대학교

Sung-ho Yang, No-bong Park, Yong-pil Park

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. 서 론

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[1-2] 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. 기판은 MgO(100)를 사용하였고, 기판온도는 660~720 °C까지 조절 할 수 있게 하였으며, 분위기 가스는 O₃(90 mol%)를 사용하였다. 이온전류는 200~300 μ A, Ar 가스압은 5×10^{-6} Torr \times 3, 성장속도는 0.02 nm/sec, 막두께는 40 nm(4 hours depo.), Bi 도가나의 온도는 400~500 °C($3 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)으로 하였다. 제작한 박막은 EDX로 조성을 분석, 확인하였으며 결정구조는 XRD 패턴으로 조사하였다. 박막제작에 사용한 개선된 성장 장치를 그림 1에 나타냈다.

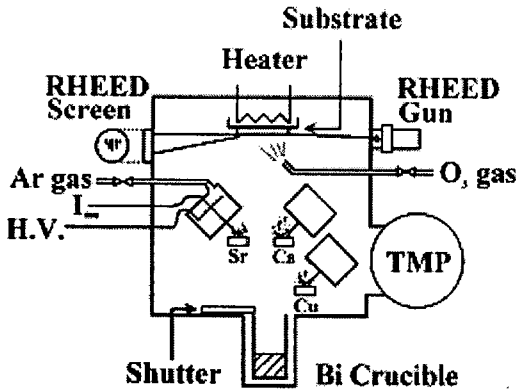


그림 1. 도가니를 이용한 IBS장치의 개략도.
Fig.1. Schematic diagram of IBS apparatus with crucible.

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 ○은 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[3].

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.[4]

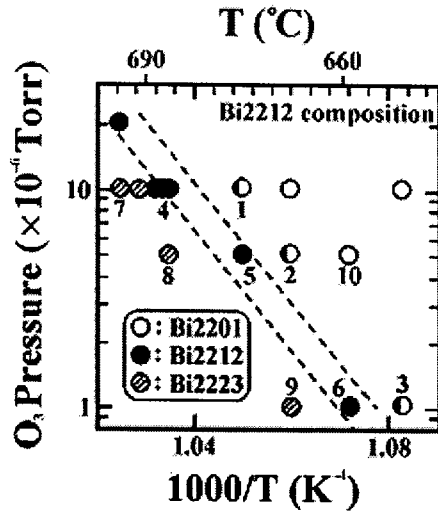


그림 2. Bi2212의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

Fig. 2. Phase diagram of thin films fabricated by Bi2212 composition.

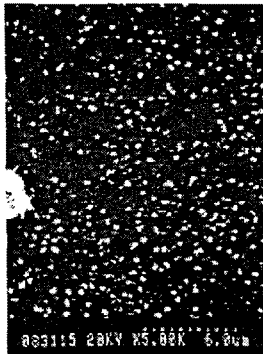
3.1.1 SEM에 의한 표면관찰 결과

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 분자양론비와 반드시 일치하지 않는다.

이와 같이 결정 내에 포함되지 않은 여분의 원자는 서로 반응하여 이상을 생성하거나, 불순물로서 막 내부나 표면으로 석출된다고 생각할 수 있다. 그림 3은 생성막을 5,000 배의 배율로 관찰한 SEM 상으로 조성은 모두 Bi2212이다. 샘플 5는 Bi2212 단상막이며, 2는 Bi2212와 Bi2201의 혼합상 생성된 막이다. 2번 샘플의 표면에 나타난 입상의 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 특성(incongruent melting)이 반영된 결정성을 보이고 있다.



(a) Sample 2(Bi2201/Bi2212)



(b) Sample 5(Bi2212)

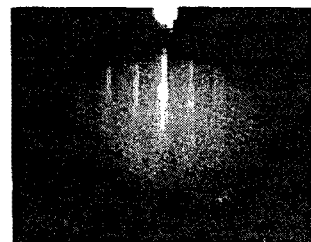
그림 3. SEM 사진.
Fig. 3. SEM images.

3.1.2 RHEED에 의한 해석 결과

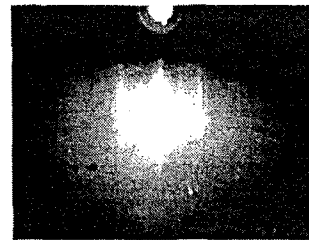
그림 4는 Bi2212상이 생성된 박막의 RHEED 패턴이다. 그림 4 (a)는 MgO기판의 <100> 방향에서, (b)는 <110> 방향에서 전자선을 입사한 경우를 각각 나타낸다. 어느 경우나 휘도가 높은 스트리크가 관측되고 있어 박막의 표면구조는 평탄하다는 것을 알 수 있다. 그림 (a)에서는 이 스트리크 선단이 두 방향으로 분열된 형상으로 되어 있어 쌍정 결정의 존재를 나타내고 있다. 한편, 그림 (b)에서는 기본주기의 스트리크 사이에 5개의 가는 미세한 스트리크가 보인다. 이는 BSCCO 결정 b축 방향의 변조 구조(incommensurate modulation)에 기인한 것이다.

MgO 기판 표면에 스텝(step)이 존재하는 경우,

스텝 구조는 <110> 방향으로 움직이는 것으로 알려져 있다. 또 BSCCO 결정은 그 변조 구조로부터 b축 방향으로 성장이 용이하다고 판단된다. 이 변조 구조는 MgO <110> 방향에서 빔을 입사했을 때만 관측되고 MgO의 <100> 방향에서 빔을 입사했을 때는 박막의 쌍정 구조가 관측되는 것 등을 고려할 때, 본 연구의 박막은 MgO 기판 상에서 스텝 전 단계의 성장양상을 띄고 있는 것으로 추정된다.



(a) MgO<100> 방향.



(b) MgO<110> 방향.

그림 4. RHEED 패턴.

Fig. 4. RHEED patterns.

3.2 Bi 계 초전도상(Bi2223)의 생성상도

다음으로 박막조성이 Bi2223이 되도록 각 원소의 증발량을 조정하고, 기판온도 및 산화가스압을 다양하게 변화시켜 박막을 제작하여 초전도상의 생성조건을 조사했다. 그림 5에 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 기판온도가 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 5의 기울기가 크다. 각상의 생성 영역은 그림 5에서 전반적으로 저온 측으로 이동해 있고, 그림 5의 Bi2223상의 생성영역과 그림 2에서의 Bi2212상의 생성영역은 거의 일치하고 있다.

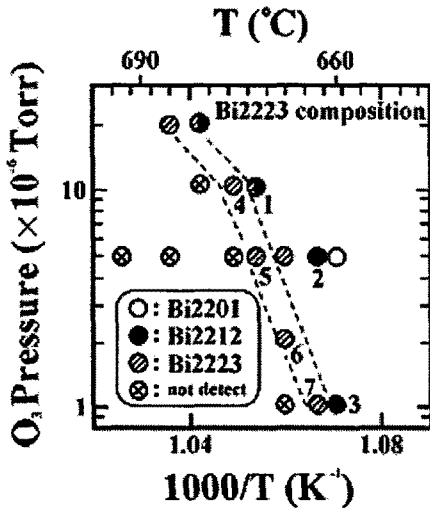


그림 5. Bi2223의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

Fig. 5. Phase diagram of thin films fabricated by Bi2223 composition.

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(Bi₂Sr₂Ca_nCu_{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) SEM으로 박막 표면을 관찰한 결과, 생성상과 박막 조성이 일치 한 경우에도 표면에 다수의 석출물이 존재하였다.

(5) RHEED에 의해 *in-situ*로 박막의 표면 구조를 해석한 결과, 박막의 에피택셜 방향은 MgO 기판의 <110> 방향에 대해 박막의 <100> 방향이 평행으로 되었다.

참고 문헌

[1] G. J. Ruthton, R. O'Shea, and R. K. Fitch' "The performance of the twin wire electrostatic charged particle oscillator", Vacuum, Vol. 21, No. 10, pp. 449-452, 1971.

[2] 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, pp. 1167-1172, 1973.

[3] R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton, and F. Beech, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system SrO-CaO-Bi2O3-CuO, Part II -the system SrO-Bi2-O3-CuO", J. Res. NatlInst. Stand. Technol, Vol. 95, No. 3, pp. 291-335, 1990.

[4] 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, pp. 12-15, 2001.