

에피택시 성장으로 제작한 BSCCO 박막의 단결정 형성

천민우, 양승호, 박용필
동신대학교

Single Crystal Formation of BSCCO Thin Films by Epitaxy Growth

Min-Woo Cheon, Sung-Ho Yang, Yong-Pil Park
Dongshin Univ.

Abstract

BSCCO thin films have been fabricated by epitaxy growth at an ultra-low growth rate. 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(PO_3) 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, PO_3 dependance on structural formation was scarcely observed regardless of the pressure variation. And high quality of c-axis oriented Bi 2212 thin film with $T_c(\text{onset})$ of about 90 K and $T_c(\text{zero})$ 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 $CaCuO_2$ was observed in all of the obtained films.

Key Words : Epitaxy Growth, BSCCO Thin Film, Sing Crystal

1. 서 론

에너지 절약형 디바이스의 필요성은 실리콘 반도체의 발전과 함께 강조되어 왔다. 더욱이 고용량의 정보 분야와 고속의 통신기술이 발전됨에 따라 전자 산업 분야에서 고속화와 고용량화는 필연적이라 할 수 있다. 따라서 반도체 소자의 고속화 연구가 많이 진행되고 있으나, 반도체 소자를 고속화할 경우 nano 크기의 선 폭으로 제작하는 것이 무척 힘들고 실제 제작하여 사용할 때 많은 에너지 소비로 인한 발열 문제가 대두되고 있는 실정이다. 초전도 박막을 이용한 전자 디바이스는, 종래의 반도체소자보다 2단위 정도 고속이면서, 3단위 정도 적은 소비전력으로 작동하는 꿈의 디바이스이며, 21세기 IT기술을 지탱하는 장래의 핵심기술로서

주목받고 있다. 초전도 박막은 선재와 같이 액체질소 온도에서의 초전도 발현은 가능해졌지만, 임계자계 향상이 큰 과제이다. 더욱이 박막의 경우에는, 기판에의 가공기술개발이라는 난제도 남아 있다. 특히, BSCCO 초전도체는 다성분 화합물로서, 구성 성분들 사이의 복합 반응에 대한 기초 정보 없이 BSCCO 단상을 제작하는 것은 거의 불가능한 일이다.

성장하는 박막의 결정 방위를 기판의 결정 방위로 제어하여 배향 막을 얻는 방법인 에피택셜 성장으로 박막을 제작하면 기판에서 2차원적인 성장을 시킬 수 있으므로 표면이 매우 고르고 성능이 우수한 고품질의 초전도 박막의 단결정을 제작 할

수 있다. 따라서 본 연구에서는 산화물 초전도 박막의 고품질화를 목적으로 에피택셜 성장 법을 채택하여 BSCCO 초전도 박막을 제작, 그 특성을 분석하였다.

2. 실험

그림 1에 본 연구에서 사용한 스퍼터 성막장치의 개략도[1-2]를 표시하였다. 장치의 배기계는 터보 펌프(1000 L/sec)와 로터리 펌프를 조합하여 구성하였고 최고 진공도는 1×10^{-8} Torr이었다. 기판 출입 시 성막 장치 내를 청정한 분위기로 유지하기 위하여 예비 챔버를 설치하였으며 이를 통해 외부로부터 교환이 이루어졌다. Bi 계 산화물 초전도체의 구성 원소인 Bi, Sr, Ca 및 Cu를 개별적으로 스퍼터하기 위해서 4 개의 이온 건과 타깃을 조합하여 성막을 하였다. 산화물 초전도체 박막을 제작하기 위해서는 기판을 강력한 산화 가스 분위기에서 최고 800 °C 온도까지 가열시켜야 하므로 산화에 강한 직경 1 mm의 백금선을 히터로 사용하였고 산화 분위기에서 기판을 부착하는 홀더의 성분이 생성막으로 혼입하는 것을 방지하기 위해 인코넬(Ni-Cr-Fe-Mn) 제의 홀더를 사용하였다.

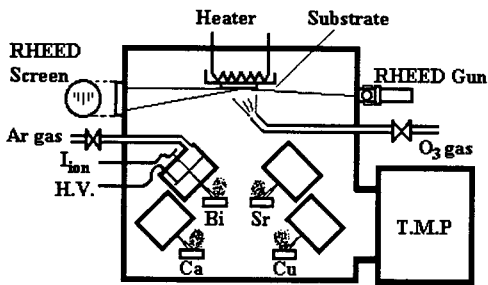


그림 1. 성막장치의 개략도.

산화 가스로는 고농도의 오존 가스[3]를 사용하였으며 기판은 MgO(100)를 사용하였다. 기판 온도는 655~820 °C로 설정하였고 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/min이었다. 또한, 생성막의 결정 구조 해석은 2 축의 X 선 회절 장치를 사용하였다. 표면 관찰 및 조성 분석은 전자 현미경과

부속의 에너지 분산형 X 선 분광 장치를 이용하였으며 시료 중 일부는 유도 결합 플라즈마 분광 장치를 이용하여 정밀하게 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

동시 스퍼터 성막을 행하기 위해서는 각 타깃 사이의 스퍼터링 수량의 차이를 조절할 필요가 있다. 특히 구성 원소 중 Bi는 가장 용점이 낮아 재증발이 용이하므로 생성막 중에서 성분 부족이 예상된다. 따라서 기판에 공급하는 원자수를 조절하기 위해서 Bi, Sr의 타깃과 기판 사이의 거리는 70 mm, Ca은 100 mm 그리고 Cu는 170 mm로 설정하였다. 이때 수정 진동자 막두께 측정 장치를 기판 위치에 부착하고 각 원소에 대한 추적 속도(堆積速度) $R(\text{nm/m})$ 을 조사하였다. 각 원소의 금속 상태에서의 원자량 M , 밀도 ρ 를 이용하여 단위 시간, 단위 면적 당 공급 원자수 $N(\text{atom/min})$ 을 다음 식으로부터 구하였다.

$$N = R \cdot S \cdot \rho \cdot N_A / M$$

여기서 S 는 기판 면적이며 N_A 는 아보가드로수 ($6 \times 10^{23}/\text{mole}$)이다. 원자량 및 밀도는 Bi($M=209.9$, $\rho=9.78 \text{ g/cm}^3$), Sr($M=87.62$, $\rho=2.60 \text{ g/cm}^3$), Ca($M=40.08$, $\rho=1.55 \text{ g/cm}^3$) 및 Cu($M=63.55$, $\rho=8.933 \text{ g/cm}^3$)로 하였으며 밀도는 벌크 시료의 값을 적용하였다. 이온 건의 Ar^+ 이온 전류값에 따라 기판 쪽으로 공급되는 각 원소의 공급 원자수 ($\text{atom/cm}^2 \cdot \text{min}$)를 그림 2에 표시하였다. 각 원소의 공급량이 Ar^+ 이온 전류에 의해 선형적으로 제어되고 있음을 알 수 있다.

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, A상과 B상의 성분비가 $p:(1-p)$ 이고 이들이 불규칙하게 적층되어 있다고 가정하면, X 선 회절 강도 $I(\theta, p)$ 는

$$I(\theta, p) = |F(\theta)|^2 \cdot 2p(1-p)[1 - \cos(k \cdot d_B - d_A)] / \text{Deno}$$

$$\text{Deno} = 1 + p^2 + (1-p)^2 + 2p(1-p)\cos(k \cdot d_B - d_A) - 2p(\cos(k \cdot d_A) - 2(1-p)\cos(k \cdot d_B))$$

$$k = 4\pi \cdot \sin\theta / \lambda$$

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. 위 식을 이용하여 Bi 2201과 Bi 2212의 고용 상태를 해석하기 위해서 $dA=1.219$ nm(Bi 2201), $dB=1.535$ nm(Bi 2212)를 적용하였으며 X선 타겟으로 Cu를 사용하고 있어 $\lambda=0.15405$ nm로 하였다.

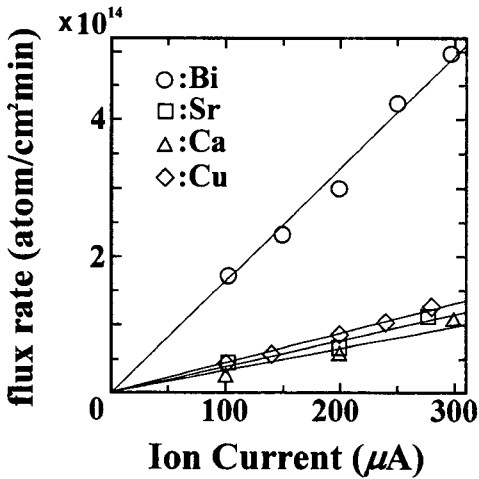


그림 2. 공급 원자수와 이온 전류의 관계.

Bi 2212 중에 Bi 2201이 고용되어 있다고 가정하여 고용비 p 를 0.1부터 0.9까지 변화시켰을 때 X선 산란 피크의 각도 변화를 그림 3에 표시하였다. 고용비에 대응하여 피크의 강도와 위치가 변하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 고용비와 (002) 피크 위치와의 관계를 Bi 2201-Bi 2212 계 Bi 2212-Bi 2223 계에 대해 구한 결과를 그림 4에 표시하였다. 동시 증착법에 의한 성장 중 RHEED 반사 스폿의 휘도를 시간 변화에 따라 조사하였지만 1 유닛의 성장 시간에 대응하는 주기 변화는 관찰되지 않았다.

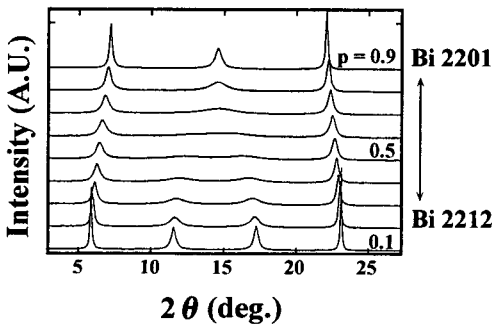


그림 3. 고용비 p 에 대한 X선 회절 피크 변화.

본 연구의 성장 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.

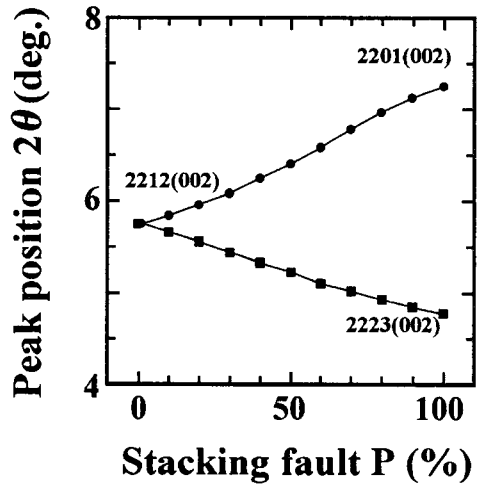


그림 4. 고용비 p 에 대한 (002) 피크 위치의 변화.

박막 성장을 종료한 직후의 RHEED 패턴을 그림 5에 표시하였다. RHEED 패턴의 스트리크(streak)는 모두 MgO 기판 단체의 스트리크보다 첨예하며 결정 표면이 평활하고 결정성이 양호한 큰 도메인을 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

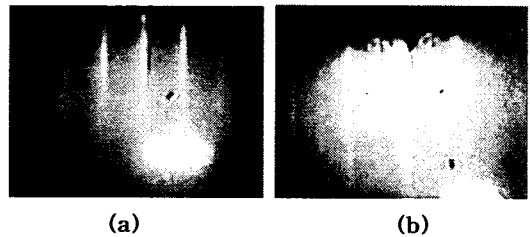


그림 5. RHEED 패턴.

MgO 기판의 $\langle 100 \rangle$ 방향으로부터 전자선을 입사한 경우를 (a)에 표시하였는데 스트리크 선단이 2 개로 분열하고 있어 상호 직교하는 두 결정 방향의 BSCCO 막이 기판 상에 존재하는 것을 알 수 있다. MgO 기판의 $\langle 110 \rangle$ 방향으로부터 전자선을 입사한 경우를 (b)에 표시하였다. 이 경우 기

본 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.

4. 결 론

에피택시 성장 법에 의한 저속 성장으로 BSCCO 박막을 제작 시, 기판 온도 및 산화 가스 압력을 변화시켜 성막 한 결과 낮은 기판 온도에 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 결과, 결정은 2 차원 도상 성장을 하였음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, "Characteristics of co-deposition for Bi-superconductor thin film using Ion Beam Sputtering method", J. of KIEEME, Vol. 10, No. 5, p. 425, 1997.
- [2] Y. P. Park, "Characteristics of Bi-superconducting thin film fabricated by layer-by-layer and co-sputtering method", J. of EEIS, Vol. 3, No. 4, p. 491, 1998.
- [3] Y. P. Park, "Evaluation of ozone condensation system by T. D. method", Trans. on EEM, Vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [4] L. Ranno, D. Martinez-Garci, J. Perrie and P. Barboux, "Phase Intergrowth 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, p. 13945, 1993.
- [5] S. Hendricks and E. Teller, "X-ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices", J. Chem. phys. Vol. 10, p. 147, 1942.