

이온 빔 스퍼링 법으로 제작한 Bismuth계 초전도 박막의 저항률-온도특성에 관한 연구

천민우, 박노봉, 양승호, 박용필

동신대학교 전기전자공학과

A Study on the Resistivity-Temperature Characteristic of the Bi-Superconducting Thin Films Fabricated by using the Ion Beam Sputtering Method.

Min-Woo Cheon, No-Bong Park, Sung-Ho Yang, Yong-Pil Park

Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

Abstract

Bi2212 superconducting thin films fabricated by using the Ion Beam Sputtering Method. As a result, although the composition of Bi2212 was set up, the phase of Bi2201, Bi2212 and Bi2223 was formed. The formation area of these stable phases is indicated as inclined line in the direction of the right lower end from the Arrhenius plot of the substrate temperature-oxidation gas pressure, and are distributed in very small area. The activation energy for the phase transformation from the Bi2201 to the Bi2212 is estimated in terms of the Avrami equation.

Key Words : Sputtering method, Evaporation method, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x (n \geq 0)$, Superconducting thin film

1. 서 론

고온 초전도 박막은 이미 한계에 이른 반도체의 저소비 전력화와 고속화를 해결 할 수 있는 첨단 디바이스로 전자 디바이스 분야를 비롯해 다양한 산업 분야에 응용 할 수 있어 많은 기대가 모아지고 있다. 특히, 미세화, 발열 처리 등의 큰 문제를 해결 할 수 있는 신소재 디바이스로 큰 부각을 나타내고 있다. 이러한 고온 초전도 박막을 이용한 스위칭 디바이스의 대표적인 예로 초전도 양자 간섭계를 들 수 있다. 조셉슨 전류와 자계와의 간섭

을 이용하여 극히 미약한 자장을 검출할 수 있는 초전도 양자 간섭계(SQUID)는 초전도 현상을 실용화한 대표적인 경우이다. 또한 초전도 박막은 super 컴퓨터와 같은 초고속 LSI, 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, 이온 빔 스퍼터링 법을 채택하여 Bi 초전도 박막을 제작하고 그 전기저항-온도특성을 분석하였다.

2. 실험

성막에는 이온 빔 스퍼터링 장치를 이용하였고 Bi 원소를 자유증발 셀에서 증발시키는 방식으로 하여 다량의 Bi 원소를 보다 안정하게 공급할 수 있도록 하였다. 자유 증발 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.

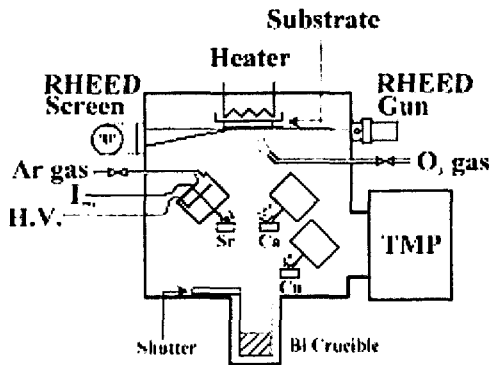


그림 1. 스퍼터링 시스템의 개략도

표 1. 이온 빔 스퍼터링 장치의 성막조건

기판	MgO single crystal (100)
기판온도	660~720°C
분위기가스	O ₃ (90 mol%) : 1~20×10 ⁻⁶ Torr
Ar 가스압	5×10 ⁻⁶ Torr × 3
성막속도	0.02 nm/sec
막두께	40 nm (4 hours depo.)
타겟	Sr, Ca, Cu metal
도가니의 온도	400~500°C (3×10 ¹² ~1×10 ¹⁴ /cm ² ·sec)

제작한 박막은 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)로 조성을 분석, 확인하였으며 결정 구조는 X 선 회절법으로 조사하였다. 박막 제작에 사용한 이온 빔 스퍼터링 성막 장치를 그림 1에 나타냈다. 또한, 성막 조건을 표 1에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

Bi 계 초전도체는 단위 격자(unit cell) 내의 CuO₂ 면 수에 따라 Bi2201 ~ Bi2223상까지 복수의 결정 상이 존재한다. 이들 결정상의 생성 온도, 분위기 가스압 및 조성 등의 관계를 표시한 것이 생성상도이다. 따라서 생성상도는 양질의 결정 성장 조건을 도출하기 위한 지도에 비유할 수 있다.

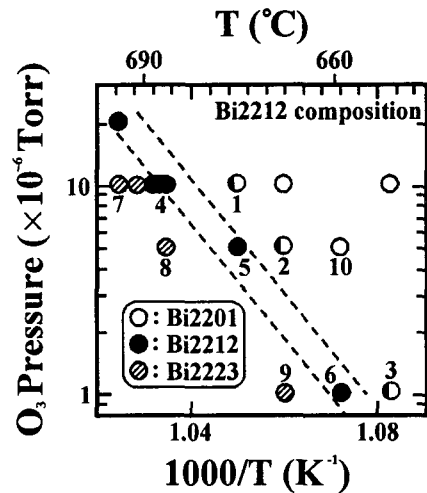


그림 2. Bi2212의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

그림 2에 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2로 조성을 고정했을 때의 Bi 계 초전도상의 생성상도를 표시하였다. 횡축은 기판온도(K)의 역수, 종축은 산화가스 O₃ 압의 대수를 취한 것이다. 그림 중 ○는 Bi2201상이 생성된 박막을 나타내고, ●은 Bi2212상, ⊙은 Bi2223상의 생성을 각각 나타내고 있다. 혼합된 그림 표시는 XRD의 피크가 Bi2201 단상[(002) 피크 위치=7.24°], Bi2212 단상[(002) 피크 위치=5.75°] 및 Bi2223상 단상[(002) 피크 위치=4.77°]의 어느 쪽에도 속하지 않은 것이다. 이들은 (002) 파크 위

치가 이상적인 Bi2201상과 Bi2212상 또는 Bi2212상과 Bi2223상과의 사이에 위치해 있고, 이들 상이 혼합된 혼합 결정계의 생성을 나타내고 있다[1].

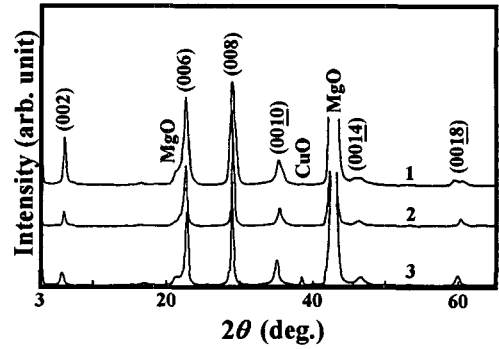
각 상의 생성 영역은 금속원소의 증기압 폭선과 동일한 양상으로 우측 하단 쪽으로 band 상태의 분포를 보이고 있다. 일정한 압력 선상에서 비교하면, 기판온도가 저온에서 고온 측으로 이동함에 따라 박막의 결정구조는 Bi2201 → Bi2212 → Bi2223으로 변화한다. 또한 기판온도가 일정한 선상에서는 가스 압력에 따라 동일한 양상의 변화가 보인다. 따라서 단위격자에서 c 축의 길이가 길어지면 그 생성 영역은 고온 저압 측으로 이동해 가는 것을 알 수 있다. 또 그림에 표시된 것보다 높은 온도 영역에서는 Bi 계 초전도상의 생성은 관측되지 않았으며 약간의 CaO의 피크가 확인될 뿐이었다.

그림 2에서는 박막조성이 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2임에도 불구하고 Bi2201과 Bi2223상의 생성을 볼 수 있었다. 그림 4-3 (a), (b) 및 (c)는 각각 그림 4-2의 생성상도에서 Bi2201상, Bi2212상 및 Bi2223상이 생성된 박막의 XRD 패턴이다.

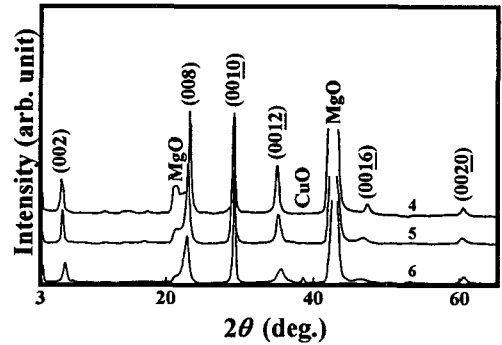
그림 3 (a)는 Bi2201과 Bi2212의 혼합상이 생성된 막을 비교한 패턴으로 어느 것이나 c 축으로 배향해 있고, 불순물상으로 약간의 CuO 피크를 볼 수 있다. 이 불순물상(CuO)의 피크 강도는 성막환경이 저온 저압 측으로 향하는 만큼 증가하고 있다. 이는 박막 조성이 Bi2212이므로 Bi2201상이 생성된 경우 박막 내의 과잉 Ca과 Cu가 화합물을 형성하고 석출하는 것이라 판단된다.

BSCCO는 다원계 산화물로 조성과 조건이 일치하지 않는 경우 구성 원소 각각의 산화물 이외에도 Ca-Cu, Bi-Sr, Ca-Bi, Sr-Ca, Sr-Ca-Cu, ... 등 여러 가지 조합의 이상 생성물이 생성되는 것으로 알려져 있다[2]-[4]. 이 가운데 Ca과 Cu의 산화물로는 CaCuO₂가 생성되는 것으로 보고되어 있다[5]. 그러나 CaCuO₂ 주 피크의 위치(32.96°)와 Bi2201상(008)의 피크가 겹치기 때문에 그 존재는 확인할 수 없다.

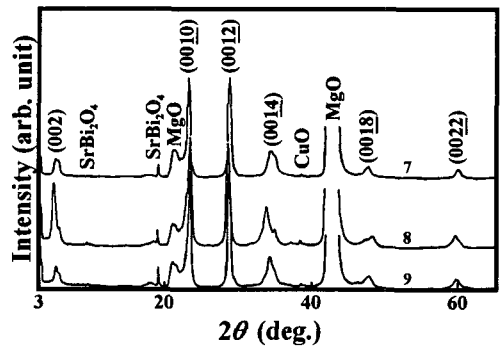
그림 3 (b)는 Bi2212상이 생성된 막의 XRD 패턴이다. 어느 것이나 c 축으로 배향한 Bi2212 단상막으로 이 경우도 저온 저압 조건에서 성막한 막에서는 약간의 CuO 피크가 성장한 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 3. 생성막의 XRD 패턴

그림 3 (c)는 Bi2223상이 생성된 막의 XRD 패턴이다. 그림에서 (002) 피크가 두 개로 분리되어 있어 생성막에 Bi2212상이 혼합되어 있음을 의미하고 있다. 또한 불순물상으로 SrBi₂O₄의 생성을 확인할 수 있다. 박막의 조성비가 Bi2212이므로 Bi2223상이 형성되는 경우 Bi와 Sr이 과잉되어 이상으로서 SrBi₂O₄가 생성되는 것은 자연스럽다고

볼 수 있다. SrBi_2O_4 결정은 스피넬 구조를 취하고 있고, 피크의 면지수 (100)에서 기판 상 또는 박막 안에서 a 축으로 배향하고 있다고 사료된다.

그림 4에 생성막의 저항률-온도 특성을 나타낸다. 샘플 번호는 그림 2, 3의 번호와 동일하다. 2, 5 및 8번 박막에서는 온도에 대해 저항률이 직선적으로 감소하며 금속 특성을 나타내고 있다. 또한 기판 온도가 상승함에 따라 제로저항온도(T_{czero})는 높아지고 있다. Bi2201 단상의 샘플에서는 낮은 온도 영역에서 반도체 특성을 보이는 저항률 상승을 관찰할 수 있다.

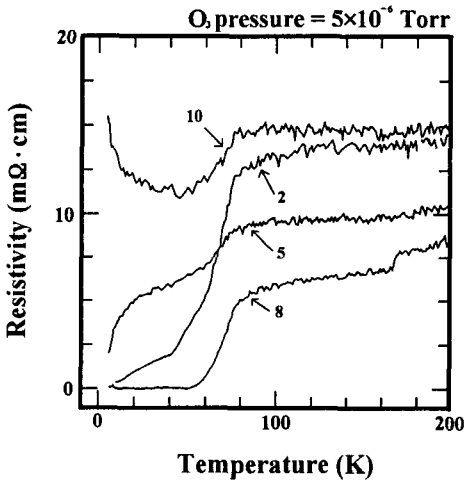


그림 4. 생성막의 저항률-온도특성.

4. 결론

Bi 원소의 증발에 패러데이 컵을 사용하여 이온 빔 스퍼터링에 의해 제작한 Bi 계 산화물 초전도체의 생성 조건을 밝혔다. Bi 계 산화물 초전도체는 3 개의 상이 존재한다. 이들 상 가운데 높은 전이온도를 나타낸 Bi2212상에 박막 조성을 고정하여 성막 한 결과, 기판 온도 및 산화 가스압을 최적화함으로써 각 상의 단상막을 얻을 수 있었다. 박막조성을 Bi2212로 설정했음에도 불구하고, 어느 경우나 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성되었다. 이들 안정상의 생성 영역은 기판 온도-산화 가스

압의 Arrhenius 플롯에서 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시되며 매우 좁은 영역에 분포되어 있다. XRD 패턴으로부터 낮은 산화 가스압에서는 CaO 등 불순물의 석출이 용이한 것을 알 수 있었다. 또한, 제작된 박막에서 온도에 대해 저항률이 금속 특성을 나타내고 있었고 기판 온도가 상승함에 따라 제로저항온도는 높아지고 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton, and F. Beech, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system $\text{SrO-CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, Part II-the system $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ", J. Res. Natl Inst. Stand. Technol, Vol. 95, No. 3, pp. 291-335, 1990.
- [2] H. B. Sun, G. J. Russell, and K. N. R. Taylor, "DC magnetic field effects for ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ using isothermal AC susceptibility", Physica C, 243, pp. 139-152, 1995.
- [3] R. Müller, M. Cantoni, and L. J. Gauckler, "Phase compatibilities in the Bi-poor region of the system Bi-Sr-Ca-O at 820 and 900 °C in air", Physica C, 243, pp. 103-112, 1995.
- [4] R. S. Rath, C. J. Rawn, J. J. Ritter, and B. P. Burton, "Phase equilibria of the system SrO-CaO-CuO ", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 72, No. 8, pp. 1545-1549, 1989.
- [5] 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.