

## BiSrCaCuO 박막의 단결정 형성에 관한 연구

천민우, 양승호, 박용필  
 동신대학교 전기전자공학과

### A Study on the Formation of Single Crystal in BiSrCaCuO Thin Films

Min-Woo Cheon, Sung-Ho Yang, and Yong-Pil Park  
 Dept. of Electrical & Electronics Eng. Dongshin Univ.

#### Abstract

*Bi-2212 and Bi-2223 thin films are prepared by IBS(ion beam sputtering) technique. Three phases of Bi-2201, Bi-2212 and Bi-2223 appear as stable ones in spite of the conditions for thin film fabrication of Bi-2212 and Bi-2223 compositions, depending on substrate temperature( $T_{sub}$ ) and ozone pressure( $PO_3$ ). It is found out that these phases show similar  $T_{sub}$  and  $PO_3$  dependence, and that the stable regions of these phases are limited within very narrow temperature.*

**Key Words :** Single Crystal, BiSrCaCuO, Thin Film, Ion Beam Sputtering, Free Energy

#### 1. 서론

현재 전 세계적으로 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. 이러한 문제점의 해결 방안으로 BiSrCaCuO(BSCCO ;  $Bi_{22n}(n+1), \geq 0$ ) 초전도 박막이 떠오르고 있으나 BiSrCaCuO 시스템과 같이 다성분 화합물에 대한 열역학적 연구는 동질이상(同質異像 ; polymorphism) 때문에 매우 까다롭다.

Bi 초전도체의 경우 열역학적인 연구의 대부분이 1 기압 평형 상태에서 BSCCO 벌크 시편의 상 안정에 대해 다루고 있다. 그러나 박막 제작 시에는 열역학적 인자는 물론 비평형 프로세스로 인한 성장 동역학 인자의 영향까지 고려해야 하므로 상 형성과 관련된 열역학적인 관점에서의 보고는 거의 없는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 기판 온도( $T_{sub}$ )와 오존가스압( $PO_3$ )에 대한 함수로 BiSrCaCuO 초전도 박막의 단결정 형성 영역을 결정하고자 하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서 사용한 동시 스퍼터링 시스템[1-3]의 개략도를 그림 1에 나타내고 표 1에 성막조건을 나타냈다.

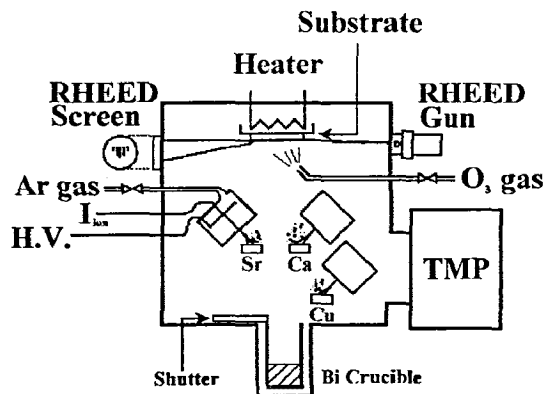


그림 1. 이온빔 스퍼터링 장치의 개략도.  
 Fig. 1. Schematic diagram of Ion Beam Sputtering apparatus.

Bi 원소는 부착 계수가 작아 유출 셀로부터 증착하였고, 기타의 원소들은 이온 빔 소스로 스퍼터하였다. Bi2212 및 Bi2223의 조성비를 일치시키기 위해 각 이온건의 출력과 유출 셀의 원자수를 제어하였다.

표 1. 이온 빔 스퍼터에서의 성막조건.

Table 1. Sputtering conditions in Ion Beam Sputtering

기판	MgO single crystal (100)
기판온도	670~710℃
이온전류와 Sr, Ca 및 Cu의 증발량	200~300 $\mu$ A
Ar 가스압	$5 \times 10^{-6}$ Torr $\times$ 3
성막속도	0.02 nm/sec
막두께	40 nm (4 hours depo.)
타겟	Sr, Ca, Cu metal
Bi 도가니의 온도	400~500℃

제작된 박막의 두께는 약 45 nm로 결정구조 및 조성은 각각 X 선 회절장치(XRD) 및 에너지 분산형 X 선 분광 장치(EDX)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2에 Bi2212 조성으로 제작한 박막의 생성상을 기판 온도(1000/T)와 오존가스압(lnPO<sub>3</sub>)에 대한 함수로 표시하였다. 그림에서 원, 폐원 및 빗금 원은 각각 Bi2201(2 $\theta$ =7.24°), Bi2212(2 $\theta$ =5.76°) 및 Bi2223(2 $\theta$ =4.77°) 단상을 나타내며, XRD 패턴으로부터 피크의 위치를 확인하였다.

Bi2212 조성으로 고정하였으나 Bi2201과 Bi2223 상이 안정된 상으로 관찰되므로 EDX 분석을 하여 제작된 박막에서 구성 원소의 전체적인 비율이  $\pm 2$  % 오차 내에서 Bi2212 조성과 거의 일치함을 확인하였다. Bi2201 단상은 660 ℃ 미만에서 넓은 온도 영역에 걸쳐 생성되는 반면 Bi2212 상은 5 ℃

정도로 제한된 매우 좁은 온도 범위에서 생성되었으며, Bi2212 상의 안정 영역은 오존가스압의 증가에 비례하여 고온 쪽으로 이동하였다. 고온 영역에서는 Bi2223 상이 Bi2212 상을 대신하여 생성되었으며, 기판 온도에 따라 일부 시편에서는 피크의 위치가 상을 결정하는 중간 각에서 관측되었는데 이는 Hendricks와 Teller가 제시한 혼정 생성과 밀접한 관련이 있다[4]. 이 혼정은 그림 2에서 심벌이 겹쳐 표시되어있다. 따라서 생성된 박막들은 Bi2201, Bi2212, Bi2223 단상 및 각 상들이 혼합되어 성장한 혼정의 두 그룹으로 분류 할 수 있다.

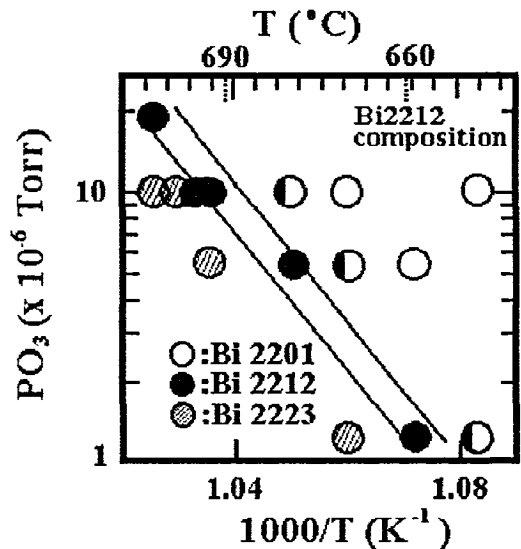


그림 2. 기판온도와 오존가스압에 대한 생성상도.  
Fig. 2. Phase diagram against inverse temperature and PO<sub>3</sub>.

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 변화에 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 생

성은 관측되지 않았으며 약간의 CaO의 피크가 확인될 뿐이었다.

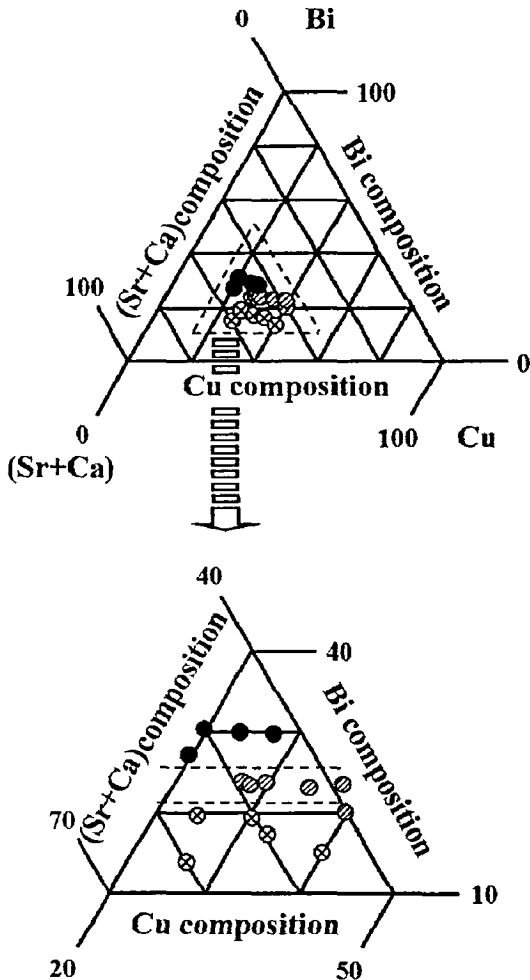


그림 3. 박막의 조성 변화에 대한 생성상의 차이.  
Fig. 3. Difference of the obtained phase versus the composition variation of thin film.

일정한 기판온도와 가스압 조건에서 박막 조성 변화에 따른 생성상의 차이를 조사하여 그림 3에 나타내었다. 다음은 기판온도 675°C, 가스압  $5 \times 10^{-6}$  Torr에서 각 원소의 증발량을 조절하여 조성을 바꿔 성장한 경우의 상도이다.

그림에서 ○, ● 및 ⊙는 각각 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성된 막을 나타낸다. 그림으로부터

터 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 상태에도 관한 연구에서는 Bi 계 초전도상의 생성은 매우 좁은 범위로 한정되고 [5[6], 이상 생성물의 성장을 막는 것은 곤란하다는 것을 지적되고 있다.

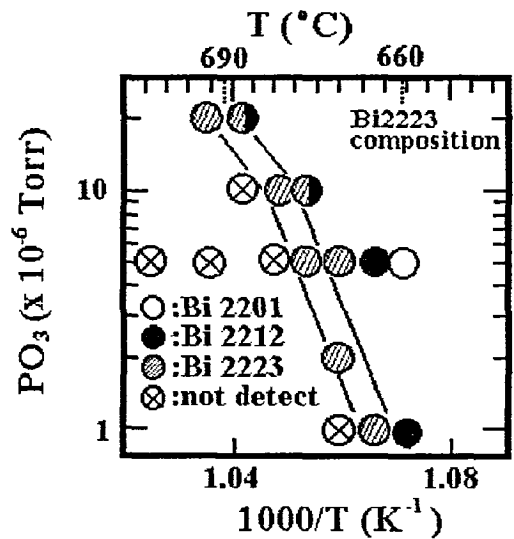


그림 4. Bi2223의 조성비로 제작한 박막의 생성상도.  
Fig. 4. Phase diagram of thin film fabricated as matching the ratio of Bi2223.

조성은 평형 반응과정에서 결정생성 프로세스를 논의할 때 가장 본질적인 파라미터이다. 원료의 혼합, 확산 및 용해 등 열역학적인 파라미터는 모두가 이 조성비에 강하게 의존한다. 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 고려할 필요가 있다.

그림 4에 Bi2223 조성으로 제작한 박막의 상 안

정 영역을 생성상도로 표시하였다. 그림 2과 흡사하게 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상이 관측되었으며 각 생성 상이  $T_{sub}$ 와 PO3에 의존하는 유사성을 보이고 있지만 각 상에 해당하는  $T_{sub}$ - PO3의 기울기는 그림 2에서의 것과는 크게 다르다.

이들 각 상에서  $T_{sub}$ 에 대한 PO3의 기울기는 BSCCO 상 형성 전후의 Gibbs의 자유에너지( $\Delta G$ ) 변화와 연관성이 깊다. 일반적으로  $\Delta G_0$ 는 1 기압 가스 분위기의 산화 상태 하에서 고상과 기상 사이의 평형상태에서 평가하는데 온도( $T$ )와 산소 분압( $pO_2$ )의 함수인  $RT \ln pO_2$ 로부터 계산된다. 그러나  $10^{-6}$ ~ $10^{-5}$  Torr의 본 실험 조건 하에서는 PO3로부터 직접  $\Delta G$ 의 값을 평가하는 것은 불가능하였다. 이는 감압 하에서 O3의 산화나 분해 과정에 대한 정보가 부족하고 산소 분압 및 BSCCO 구조 형성과 관련하여 O3 가스의 효과에 대한 연구 정보가 거의 없기 때문이며, BSCCO의 상 변이에 대한 기울기에서  $\Delta G$ 를 평가하고자 했으나 현재까지는 미해결 상태이다.

#### 4. 결론

Bi 원소의 증발에 도가니를 사용하여 이온 빔 스퍼터에 의한 동시증착으로 제작한 Bi 계 산화물 초전도체의 생성 조건을 밝혔다. Bi 계 산화물 초전도체는 3 개의 상이 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.

조성비를 Bi2212 및 Bi2223로 고정하고 기판 온도와 오존 압력에 따라 상 안정성을 조사한 결과, 조성비와 무관하게 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상이 생성되었으며, Bi2212나 Bi2223 단상은 매우 좁은 범위의 온도에서만 형성되었다.

Bi2212 조성으로 제작한 박막에서 Bi2212 상의 안정 영역과 Bi2223 조성으로 제작한 박막에서 Bi2223 상의 안정 영역은 거의 중복되었다. 또한, 이들 안정상의 생성 영역은 기판 온도-산화 가스압의 Arrhenius 플롯에서 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시되며 매우 좁은 영역에 분포되어 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, J. of KIEEME, vol. 10, No. 5, pp. 425-433, 1997.
- [2] Y. P. Park, H. K. Lee, K. W. Lee and J. U. Lee, J. of KIEEME, vol. 13, No. 1, pp. 80-84, 2000.
- [3] Y. P. Park and S. H. Yang, J. of KIEEME, vol. 13, No. 9, pp. 796-800, 2000.
- [4] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys., vol. 10, p 147, 1942.
- [5] Y. Idemoto, T. Toda, and K. Fueki, Physica C, Vol. 249, pp. 123-132, 1995.
- [6] R. Müller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki, and L. J. Gaucker, Physica C, Vol. 203, pp. 299-314, 1992.