

스퍼터링 법에 의한 BSCCO 단결정 성장의 부착 계수 향상

천민우, 양승호, 박용필
동신대학교

Enhanced sticking coefficient in the BSCCO single crystal grown by the sputtering method

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

Abstract : BSCCO thin films were fabricated by an ion beam sputtering method with an ultra-low growth rate, and sticking coefficients of the respective elements are evaluated. The sticking coefficient of Bi element in BSCCO film formation was observed to show a unique temperature dependence; it was almost a constant value of 0.49 below about 730°C and decreased linearly over about 730°C. In contrast, Sr and Ca, displayed no such remarkable temperature dependence. This behavior of the sticking coefficient was explained consistently on the basis of the evaporation and sublimation processes of Bi₂O₃. It is considered that the liquid phase of the bismuth oxide plays an important role in the Bi 2212 phase formation in the co-deposition process.

Key Words : BSCCO, Sticking coefficient, Ion beam sputtering method, Bi₂O₃.

1. 서 론

고온 초전도 박막은 전기분야를 비롯해 다양한 산업 분야에서 첨단 디바이스로 응용할 수 있어 많은 기대가 모아지고 있다. 산업 분야에 초전도 박막을 응용하기 위해서는 양질의 초전도 박막 제작이 필수적이며, 응용 가능한 박막의 제작을 위해서는 구성 원자를 매우 엄밀히 제어 할 수 있어야 한다. 박막 제작과정 시 기판으로 입사된 모든 원자가 결정구조 형성에 기여하는 것은 아니고, 평균체재시간과 표면 확산 거리를 얻어 표면의 안정사이트에 도달한 원자는 결정으로 기여하지만 그렇지 않은 원자는 표면으로부터 탈리한다. 부착 계수는 “기판으로 입사된 원자수와 BSCCO 구조를 형성하고 있는 원자수와와의 비율”로 정의할 수 있는데, 이로부터 박막 내에서 원자의 흡수, 이동, 결합 및 막 표면에서의 재증발 등 박막 성장 메커니즘과 관련된 다양한 정보를 얻을 수 있다.

실험을 통해 Bi 원소의 부착 계수는 특이한 온도 의존성을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 이온 빔 스퍼터링 법으로 BSCCO 구조를 가진 박막을 성장시키기 위해 필요한 정보를 얻을 수 있었다.

2. 실험

BSCCO 박막은 이온 빔 스퍼터링 법[1-2]으로 0.17~0.27 nm/min의 초저속 성장으로 제작되었다. 진공 챔버 내에 냉음극 saddle-field 형의 이온 건을 장착하고 Bi, Sr, Ca 및 Cu 금속 타겟을 동시에 스퍼터하였다. 기판으로는 MgO(100)을 사용하였으며, 산화 가스로는 고농도 오존 가스[3]를 사용하였다. 이때 오존 가스의 압력은 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr로 하였으며, 기판의 온도는 650~820 °C 범위로 설정하여 박막을 성장시켰다. 박막에서 Cu 원소의 실제 원자수를 분석하였는데 부착 계수는 기판 온도에 따라

다소 차이를 보였으나 거의 일정한 값을 보였다. 이는 입사된 Cu 원소의 원자수가 박막을 구성하는 원자수와 거의 일치함을 보여주는 것이다. 일반적으로, 원소의 부착계수는 박막을 구성하는 결정구조에 크게 좌우되므로, BSCCO 박막을 구성하는 각 원소의 부착계수를 구하기 위해 제작된 박막의 결정 구조를 XRD를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

부착계수는 “기체분자가 고체 표면에 충돌하여 화학 흡착하는 확률”을 말한다. 본 연구에서는 단위 시간당 변화를 조사하는 대신 공급 원자수와 생성막 중의 원자수의 비를 조사하여 박막 형성 전 과정을 포함한 부착계수를 고찰하였다. 제작된 박막의 분석 결과 Cu의 부착계수는 0.97 Sr은 0.69였다. Cu의 부착계수는 약 1.0으로 Bi 계 산화물 초전도 제작 시 Cu의 부착원자수가 입사원자수와 거의 일치하는 것을 보여주고 있다. Bi₂212의 조성으로 원소를 공급했음에도 불구하고 온도 및 산화 가스압의 영향으로 부분적으로 Bi₂201이 생성된 막 및 소량의 CuO가 확인된 막도 얻어진다. 그러나 본 연구의 공증착 과정에서는 순차증착 과정에서 잘 관측되던 Bi 원소를 포함한 이중 화합물상은 생성되지 않았다. 제작된 박막은 크게 두 영역 즉, Bi₂201 상 영역과 Bi₂212(+ Bi₂201) 상 영역으로 구분할 수 있는데 Bi₂212(+ Bi₂201) 상은 Bi₂212의 주상에 Bi₂201 상이 부분적으로 혼합된 상을 의미한다. Bi₂201 상은 넓은 온도 영역에 걸쳐 성장하는 반면 Bi₂212(+ Bi₂201) 상은 730 °C 이상의 온도에서 성장함을 알 수 있었고 특히, Bi₂212의 단상은 730 °C보다 충분히 높은 온도에서 성장하고 있음을 확인할 수 있다. XRD 분석으로부터 CuO의 피크가 소량 관찰되었으나 다른 불순물 피크는 관측되지 않았다. 성막 시 기판과 함께 수정진동자를 배치하여 각 원소에 대한 실온에서의 증착 속도 R(nm/min)를 조사하였다. 오존 분위기 하에서 증착 속도를 조사한

결과 10^{-5} Torr 정도에서는 속도에 큰 차이가 관찰되지 않아 측정 시 산화 가스는 사용하지 않았으며 금속막의 형성 조건으로 측정하였다.

각 타깃의 Ar⁺ 이온 전류에 대한 단위 시간당 기판으로의 입사 원자 수는 그림 1에 표시되어 있다. 여기에서 성막시간을 고정하고 입사원자의 총수를 구하였다.

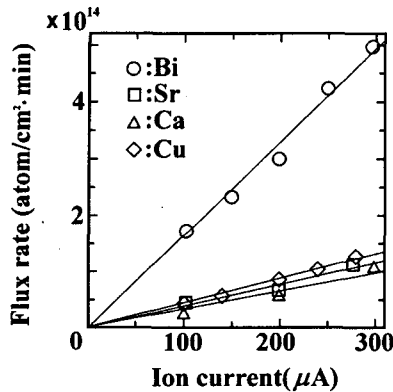


그림 1. 공급 원자수와 이온 전류의 관계.

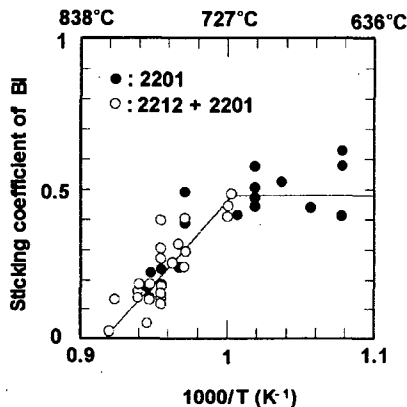


그림 2. 기판 온도에 따른 Bi 원소의 부착계수.

그림 2에 Bi의 부착계수를 온도에 대한 함수로 표시하였다. 그림으로부터 Bi의 부착계수는 온도에 따라 730 °C 이하의 평균 0.49 정도의 값을 갖는 영역과 730 °C 이상의 선형적으로 감소하는 값을 갖는 영역으로 구별할 수 있다. 이 임계 온도점은 다음과 같이 설명될 수 있다. 금속 Bi의 용점은 271 °C로 박막 성장 온도보다 낮으므로 순수한 Bi 원소는 기판 상에 거의 존재할 수 없게 된다. 본 실험 조건의 오존가스 분위기에서는 대부분의 Bi 원소는 산화가 용이하여 막 표면상에 Bi 산화물로만 존재하게 된다. 가장 안정된 Bi 산화물은 용점 824 °C의 Bi₂O₃이다 [4]. 휘발성 Bi 산화물의 기화(HV) 엔탈피는 1098~1193 K 온도 범위에서 $\Delta HV(\text{Bi}_4\text{O}_6)=37.2$ 및 $\Delta HV(\text{Bi}_2\text{O}_3)=56.7$ kcal/mol이며, 승화(HS) 엔탈피는 1003~1098 K의 온도 범위에서 $\text{HS}(\text{Bi}_4\text{O}_6)=55.9$ 및 $\text{HS}(\text{Bi}_2\text{O}_3)=66.1$ kcal/mol이다. Bi₂O₃의 2 분자체인 Bi₄O₆는 Bi₄O₆와 Bi₂O₃ 사이의 엔탈피

차이를 고려해볼 때 가장 존재 가능성이 많은 증발 물질로 판단된다. Bi₂212 박막 성장 모델은 기판 표면에서 Bi의 거동을 고려하여 다음과 같이 제안할 수 있다. 즉, Bi 원자는 표면에 도달하면 일부는 Bi 산화물로 산화되며 Bi나 Bi₂ 분자는 기판으로부터 바로 재증발할 수 있다. Bi₂O₃도 한정된 체류 시간을 가지고 있기 때문에 승화, 증발하여 2 분자체인 Bi₄O₆를 형성하게 된다. 진공 상태에서 기판온도가 Bi₂O₃의 용융 온도를 초과하게 되면 증발은 증가하고 부착계수는 감소하게 된다. Bi 부착계수의 이런 거동은 BSCCO 상 형성에 반영된다. Bi2201 상은 조성비를 만족시키는 한 넓은 온도 범위에서 쉽게 형성되어 질 수 있다. 그러나 조성비가 일치하는 경우에도 Bi₂O₃의 용점보다 낮은 온도 영역에서는 Bi2212 상으로의 전이는 용이하지 않다. 따라서 Bi 2212 상은 아래와 같은 반응을 통해 Bi 2201 박막 내에 부분적으로 용융되어 있는 Bi₂O₃ 액상의 지원에 의해 형성된다.

4. 결론

Bi 초전도 박막 제작 시 Bi, Sr, Ca 및 Cu 각 구성 원소의 실효적인 부착계수를 구하였다. Cu원자의 부착계수는 0.97로 1에 근사하였으며, Sr 및 Ca 원자의 부착계수는 0.69 ± 0.15 , 0.61 ± 0.12 로 구해져서 온도 의존성은 거의 없다고 생각할 수 있다. 반면, Bi 원자는 730 °C 이하에서는 0.49 ± 0.06 으로 부착계수가 일정하지만 730 °C 이상에서는 온도 상승과 더불어 부착계수가 선형적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 부착계수의 이런 거동은 Bi₂O₃의 증발과 승화 과정을 기반으로 일관성 있게 설명되어질 수 있다. 박막 제작 과정에서 Bi2212상이 750 °C 이상에서 생성되는 이유는 Bi₂O₃를 포함한 액상 상태에서 Bi2212 상 c축 방향의 Sr-O-Cu 결합을 끊고 CaCuO₂가 삽입되어, Bi2201 상으로부터 Bi2212 상이 생성되는 과정으로 이해할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 결과로 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", Transactions on Electrical and Electronic Materials, vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [4] V. Il'in. "Vapor Pressure of Bi₂O₃", Russ. J. Inorg. Chem., vol. 21, p. 899, 1976.