

## 공증착법으로 제작한 BSCCO 초전도 박막의 부착계수 해석

### Analysis of Sticking Coefficient in BSCCO Superconductor Thin Film Fabricated by Co-deposition

안인순\*, 천민우\*\*, 박용필\*\*

(In-Soon An, Min-Woo Chun, Yong-Pil Park)

#### Abstract

BSCCO thin films are fabricated via a co-deposition process by an ion beam sputtering with an ultra-low growth rate, and sticking coefficients of the respective elements are evaluated. The sticking coefficient of Bi element exhibits a characteristic temperature dependence : almost a constant value of 0.49 below 730 °C and decreases linearly with temperature over 730 °C. This temperature dependence can be elucidated from the evaporation and sublimation rates of bismuth oxide, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from the film surface. 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 thin film, co-deposition, sticking coefficient, Bi 2201 phase, Bi 2212 phase

#### 1. 서 론<sup>1)</sup>

고온 초전도 박막은 전기분야를 비롯해 다양한 산업 분야에서 첨단 디바이스로 응용할 수 있어 많은 기대가 모아지고 있다. 이를 위해서는 양질의 박막제작이 필수적이며, 원자 단위에서의 성장 메커니즘이 연구되어야 한다. 그 접근 방법의 하나로 구성 원소의 부착계수에 대한 연구는 무엇보다 선행되어야 할 부분이다. 부착 계수는 "기관으로 입사된 원자수와 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>Cu<sub>n+1</sub>O<sub>y</sub>(n≥0 ; BSCCO) 구조를 형성하고 있는 원자수와 의 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, 공증착으로 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>(Bi(2212)) 구조를 가진 박막을 성장시키기 위해 필요한 정보를 얻을 수 있었다.

#### 2. 실험

박막제작에는 이온 빔 스퍼터(IBS)에 의한 공증착법[1-2]을 채택하였으며 0.17~0.27 nm/min의 초저속 성장에 의해 BSCCO 박막을 제작하였다.

그림 1에 IBS 장치의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형의 이온 건을 진공 챔버 내에 장착하고 Bi, Sr, Ca 및 Cu 금속 타겟을 동시에 스퍼터하였다. MgO(100)이 기관으로 사용되었으며, 산화 가스로는 고농도 오존을 사용하였다[3]. 이때 오존 가스의 압력은  $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$  Torr로 하였으며, 기관의 온도는 650~820 °C 범위로 설정하여 박막을 성장시켰다.

\* : 전력기술인협회

\*\* : 동신대학교 전기전자공학부

(전남 나주시 대호동 252

Fax : 061-330-2909

E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)

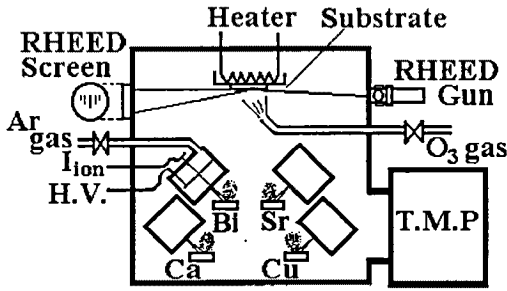


그림 1. IBS 장치의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of the IBS system.

이온 건의  $Ar^+$  이온 전류값에 따라 기판 쪽으로 공급되는 각 원소의 공급 원자수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 기판 위치에 부착하여 각 원소에 대한 추적 속도(推積速度)를 조사하여 산출하였다[1-2]. 박막에서 Cu 원소의 실제 원자수는 유도 결합 플라즈마(ICP) 분광 장치를 이용하여 일부 시편에서 정밀하게 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 좌우된다. 따라서, BSCCO 박막을 구성하는 각 원소의 부착계수를 구하기 위해 제작된 박막의 결정 구조를 X 선 회절 분석 장치(XRD)를 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 생성상도

그림 2에 BSCCO의 생성상도를 오존 가스압과 온도의 함수로 나타냈다.

생성상도는 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. 그림으로부터 Bi2201 상은 넓은 온도 영역에 걸쳐 성장하는 반면 Bi2212(+ Bi2201) 상은 730 °C 이상의 온도에서 성장함을 알 수 있으며 특히, Bi2212의 단상은 730 °C보다 충분히 높은 온도에서 성장하고 있음

을 확인할 수 있다. XRD 분석으로부터 CuO의 피크가 소량 관찰되었으나 다른 불순물 피크는 관측되지 않았다.

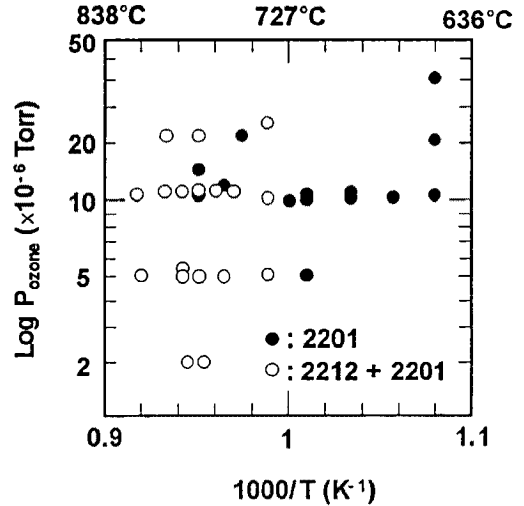


그림 2. 기판 온도와 오존 가스압에 대한 생성상도  
Fig. 2. Phase diagram against substrate temperature and ozone gas pressure.

#### 3.2. Bi의 부착계수

그림 3에 Bi의 부착계수를 온도에 대한 함수로 표시하였다. 그림 2와 그림 3의 데이터를 비교해보면 Bi2212 상 생성과 Bi 부착계수 사이의 상호관계를 알 수 있다. 반면, Sr과 Ca은 본 실험 조건에서는 뚜렷한 온도 의존성을 보이지 않았다. 따라서, Sr과 Ca 원소의 부착은 Bi2212 생성에 거의 영향을 주지 않는다고 판단된다. 그림으로부터 Bi의 부착계수는 온도에 따라 크게 두 개의 영역 즉, 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 융점은 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 표면에 Bi 산화물로만 존재하게 된다.

가장 안정된 Bi 산화물은 융점 824 °C의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다[4]. 휘발성 Bi 산화물의 기화(H<sub>v</sub>) 엔탈피는

1098~1193 K 온도 범위에서  $\Delta H_V(\text{Bi}_4\text{O}_6)=37.2$  및  $\Delta H_V(\text{Bi}_2\text{O}_3)=56.7$  kcal/mol이며, 승화( $H_S$ ) 엔탈피는 1003~1098 K의 온도 범위에서  $H_S(\text{Bi}_4\text{O}_6)=55.9$  및  $H_S(\text{Bi}_2\text{O}_3)=66.1$  kcal/mol이다[5].  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 2 분자체인  $\text{Bi}_4\text{O}_6$ 는  $\text{Bi}_4\text{O}_6$ 와  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  사이의 엔탈피 차이를 고려해볼 때 가장 존재 가능성이 많은 증발 물질로 판단된다. 이는 증발법을 이용한 벌크 Bi2212 다결정의 증기압 측정으로 확인된 바 있다[6].

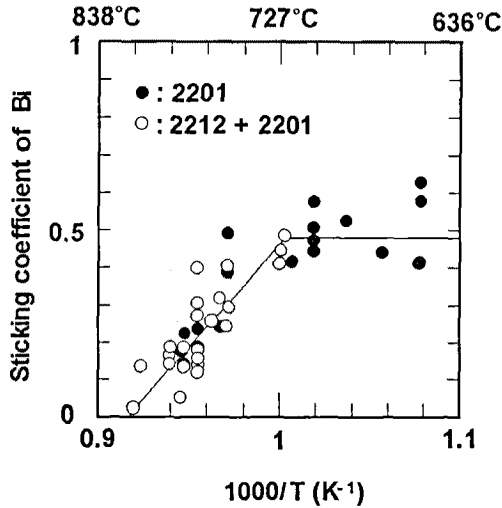


그림 3. 기판 온도에 대한 Bi 원소의 부착계수.  
Fig. 3. Sticking coefficient of Bi element against inverse temperature of the substrate.

다음으로, 기판 상에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 전 증기압의 온도의존성을 고찰한다. 고체 및 액체  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 증기압은  $\Pi'$ in이 보고한 바 있다[5]. 고체에서 액체로의 상 변환으로 인한  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 잠열  $\Delta H_L$ 은 데이터로부터 73.32 kcal/mol로 계산된다. 이 잠열을 이용해 진공 상태에서 융점( $T_{mp}$ )의 강하를 Clapeyron-Clausius 법칙으로부터 계산할 수 있으며  $T_{mp}$ 는  $10^{-3}$  Torr에서 773 °C,  $10^{-4}$  Torr에서 709 °C로 산출된다. 730 °C에서  $T_{mp}$ 는  $2.22 \times 10^{-4}$  Torr로 분 실험 조건의 오존 가스압  $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$  Torr보다 높다. 이는 기판으로의 가스 주입과 오존 가스의 강한 산화 효과를 고려할 때 쉽게 이해가 된다. 결론적으로, 액상  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 730 °C를 초과한 온도에서 기판상에 형성되며 Bi 2212 상 형성에 중요한 역할을 한다.

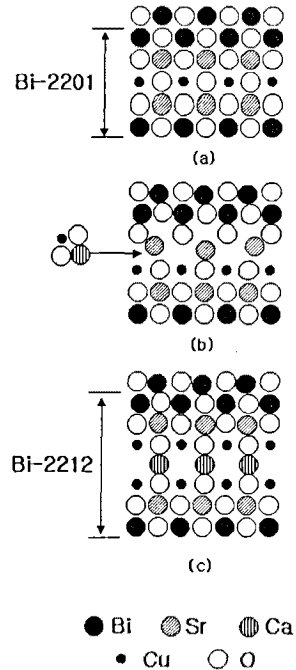


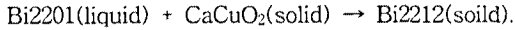
Fig. 4. Bi2212 상의 성장 모델.  
Fig. 4. A model for Bi2212 phase growth.

### 3.3. Bi 2212 상의 성장 모델

그림 2에서 알 수 있듯이 공증착을 이용한 박막 제작에서 Bi 2212 상은 약 730 °C보다 높은 온도 영역에서 형성되지만 Bi2201 단상은 730 °C보다 낮은 영역에서 존재한다. 이는 그림 3에서 Bi의 부착계수가 감소하기 시작하는 온도와 일치한다. Bi 부착계수가 서서히 감소하는 현상은  $\Pi'$ in[4]이 제시한 고체  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 융점보다 높은 온도 영역에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  증기압이 증가하는 현상과 부합한다.

Bi2212 박막 성장 모델은 기판 표면에서 Bi의 거동을 고려하여 다음과 같이 제안할 수 있다. 즉, Bi 원자는 표면에 도달하면 일부는 Bi 산화물로 산화되며 Bi나  $\text{Bi}_2$  분자는 기판으로부터 바로 재증발할 수 있다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 도 한정된 체류 시간을 가지고 있기 때문에 승화, 증발하여 2 분자체인  $\text{Bi}_4\text{O}_6$ 을 형성하게 된다. 진공 상태에서 기판온도가  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 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. 반면, 그림 3에서 알 수 있듯이

조성비가 일치하는 경우에도  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 용점보다 낮은 온도 영역에서는 Bi2212 상으로의 전이는 용이하지 않다. 이는 Bi2212 상의 형성에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  액상이 개입되고 있음을 암시하는 것이다. 따라서, Bi 2212 상은 아래와 같은 반응을 통해 Bi 2201 박막 내에 부분적으로 용융되어 있는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  액상의 지원에 의해 형성된다.



이 반응은  $c$  축 상의 Sr-O-Cu 결합을 깨뜨리며 발생하며, 그림 4에서와 같이  $\text{CaCuO}_2$ 의 삽입은 (Sr과 O-Cu) 또는 (Sr-O와 Cu) 사이의 결합을 자르게 된다. 결과적으로, Bi2212상은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  액상의 지원에 의해 형성될 것이다. 이 모델은 벌크 합성 시 Bi2212 상이 원료에서 Bi2201 상을 거쳐 형성된다는 사실과도 일치한다.

#### 4. 결 론

BSCCO 박막 형성 시 Bi 원소의 부착계수는 독특한 온도 의존성을 나타내는 것으로 관찰되었다. 즉, 730 °C보다 낮은 온도 영역에서는 약 0.49의 일정한 값을 보였으며, 730 °C를 초과하는 영역에서는 선형적으로 감소하였다. 부착계수의 이런 거동은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 증발과 승화 과정을 기반으로 일관성 있게 설명되어질 수 있다. 그림 4에 도시한 것과 같이 Bi 2212 박막은 부분 용융된 Bi 2201 상이  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  액상의 지원에 의해 형성되는 것으로 결론 내릴 수 있다.

이 액상 중개에 의한 결정 성장 아이디어는 TI 계 및 Hg 계 초전도 박막의 제작에도 적용될 수 있으리라 기대된다.

#### References

- [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, pp. 425-433, 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, pp. 491-494, 1998.
- [3] Y. P. Park, "Evaluation of Ozone Condensation System by T. D. Method", Transactions on Electrical and Electronic Materials, vol. 1, No. 2, pp. 18-22, 2000.
- [4] V. Il'in, "Vapor Pressure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ", Russ. J. Inorg. Chem., vol. 21, pp. 899-901, 1976.
- [5] L. N. Sidrov, I. I. Minayeva, E. Z. Zasorin, I. D. Sorokin and A. Ya. Borschchevsky, "Mass Spectrometric Investigation of Gas-Phase Equilibria over Bismuth Trioxide", High Temp. Sci., vol. 12, pp. 175-196, 1980.
- [6] T. Sata, K. Sakai and S. Tashiro, "Vapor Pressures of Bismuth, Lead, and Copper Components in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{CaCu}_2\text{O}_y$  and  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, No. 4, pp. 805-808, 1992.