

## BSCCO 박막의 부착계수 해석

천민우, 박용필  
동신대학교 전기전자공학부

### Analysis of Sticking Coefficient in BSCCO Thin Film

Min-Woo Chun, Yong-Pil Park  
Dept. of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

#### Abstract

BSCCO thin films are fabricated by an ion beam sputtering method, 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 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was concluded that Bi(2212) thin film constructs from the partial melted Bi(2201) phase with the aid of the liquid phase of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key Words** : sticking coefficient, BSCCO thin film, Bi 2201 phase, Bi 2212 phase

#### 1. 서론

초전도 박막은 첨단 디바이스는 물론 다양한 산업분야에 응용이 가능하여 많은 기대가 모아지고 있다. 초전도 박막의 활용을 위해서는 무엇보다도 고품질의 박막제작이 필수적이며, 양질의 박막을 제작하기 위해서는 생성막의 조성을 엄밀히 제어할 필요가 있고, 이를 위해 원자 단위에서의 성장 메커니즘에 대한 연구가 선행되어야 한다. 그 접근 방법으로 구성 원소의 부착계수에 대한 연구가 필수적이다. 박막제작을 위해 입사된 모든 원자가 결정구조를 형성하는 것은 아니고, 기판 표면에서 확산한 후, 안정영역에 도달한 원자만이 결정구조를 형성한다. 그렇기 때문에 부착 계수는 '기판에 입사된 원자수와 결정을 형성하는 원자수의 비율'로 정의할 수 있으며, 이를 통해 원자의 흡수, 이동, 결합 및 재증발 등 박막의 성장 메커니즘과 관련된 다양한 정보를 얻을 수 있다.

#### 2. 실험

이온 빔 스퍼터(IBS)에 의한 동시증착법[1-2]으로 BSCCO 박막을 제작하였으며, 박막의 성장속도를 0.17~0.27 nm/min의 초저속으로 성장 시켰다.

그림 1에 IBS 장치의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형 이온 건을 진공 챔버 내부에 장착하고 Bi, Sr, Ca 및 Cu 금속 타겟을 동시에 스퍼터하였으며, 기판은 MgO(100)을 사용하였다. 산화 가스는 고농도 오존을 사용하였고[3], 오존가스 압력을  $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$  Torr로 하였으며, 기판 온도를 650~820°C의 범위로 설정하여 박막을 성장 시켰다.

기판으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 기판에 부착하여, 추적 속도(推積 速度)를 조사하여 산출하였다. 박막에서 Cu 원소의 실제 원자수는 ICP 분광 장치를 이용하여 분석하였는데 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.

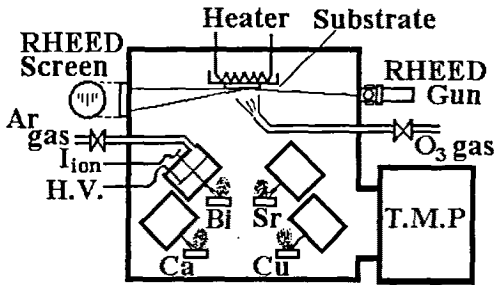


그림 1. IBS 시스템의 개략도.

### 3. 결과 및 고찰

부착계수는 “기체분자가 고체 표면에 충돌하여 화학 흡착하는 확률”을 말한다. 부착계수  $s$ 는

$$s = (d\sigma/dt + \sigma/\tau) / F \quad (1)$$

로 단위면적당의 입사 빈도  $F$ , 흡착량  $\sigma$ , 흡착분자의 평균체재시간을  $\tau$ 를 측정하여 구한다. 하지만 본 연구에서는 단위 시간당 변화를 조사하는 대신 공급 원자수와 생성막 중의 원자수의 비율을 조사하여 박막 형성 전 과정을 포함한 부착계수를 고찰하였다. 즉,

$$s = \int (\sigma/\tau) dt / \int F dt \quad (2)$$

식을 해석하였다.

ICP 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. 즉, Cu 원소는 성막시간 동안 입사한 원자수를 부착된 총 원자수로 보는 것이 가능하다는 것을 의미한다.

부착원자가 표면확산과정을 통하여 안정핵인

BSCCO 구조에 포획되거나 결정화화적으로 보다 안정된 다른 구조에 포획되는가에 의해 부착계수는 크게 영향을 받는다. 즉, 이 부착계수는 생성되는 결정구조에 크게 의존하는 파라미터이며 BSCCO 결정보다 생성이 용이한 이상 위에 부착하는 경우와 BSCCO 상 위에 부착하는 경우와는 결정성장도 변화하고 부착계수도 다를 가능성이 있어 한가지 해석은 어렵다. 그래서 Bi 계 초전도 구조 형성에 대한 부착계수를 구하는 것은 Bi 계 초전도 구조인  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4} (n \geq 1)$ 가 생성되고 있는 것을 X 선 회절로 확인하여 그 데이터와 다른 구조가 생성된 경우와를 구별하여 해석하지 않으면 안 된다.

실제로 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. 더욱이 Bi2201 상은 Bi2212 상과 동일한 결정구조[4]이므로 부착계수의 영향에 대한 큰 차이는 없다고 생각된다.

위 사항을 고려하여 초전도 박막의 부착계수를 구하였고 Sr과 Ca의 부착계수를 성막 온도에 대한 함수로 그림 2와 그림 3에 표시하였다.

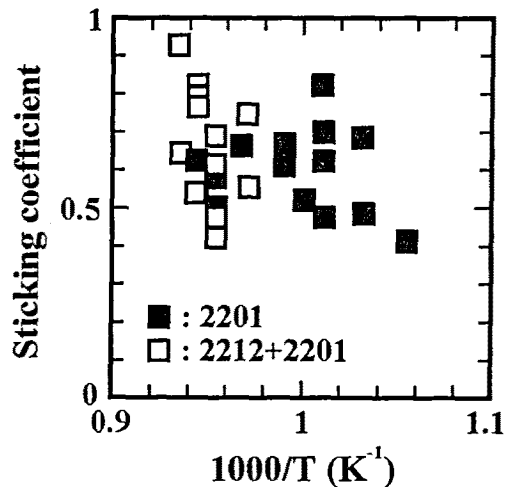


그림 2. 성막 온도에 대한 Sr 원소의 부착 계수.

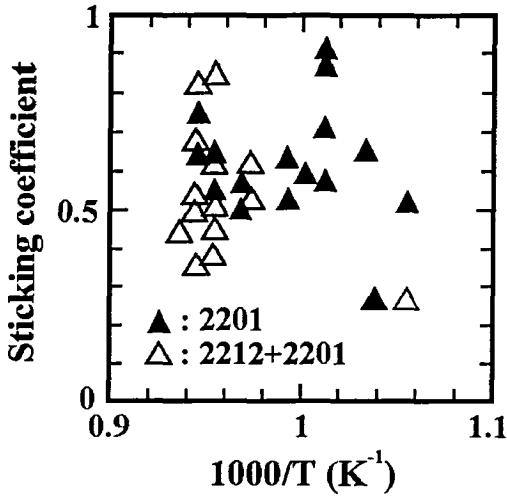


그림 3. 성막 온도에 대한 Ca 원소의 부착 계수.

이들을 통계적으로 정리하면 측정된 온도범위에서는 온도 의존성은 작고 Sr 및 Ca의 부착계수는 각각  $0.69 \pm 0.15$ ,  $0.61 \pm 0.12$ 로 계산된다. 부착계수의 온도 의존성이 작은 이유는 산화물의 형성과정으로부터 다음과 같이 추론된다. 이동하고 있는 Sr 또는 Ca 원자는 오존 가스와의 반응을 통해 기판 도달 직후에 가장 에너지적으로 안정한 SrO(Solid; 융점  $2,430^\circ\text{C}$ )과 CaO(Solid; 융점  $2,850^\circ\text{C}$ )의 형으로 물리 흡착 또는  $\text{Sr}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{-O}^{2-}$ 의 형으로 화학흡착된다고 생각된다. 이들 산소와 금속과의 결합물에서는 이탈에너지 W가 충분히 커서 성막 온도 영역에서의 온도의존성이 작아진다고 생각된다. 더욱이 이들의 원자도달 이후의 확산과정 및 안정핵과의 결합과정에 있어서 공증착에서는 다른 원소와의 화합물 생성이 연쇄적으로 이루어져 상도 상에서 어떠한 반응과정을 거쳐 결정구조를 구축하는가는 이 실험에서는 판단할 수 없다. 그러나 기판상에서 초기의 흡착과정을 거치지 않으면, 곧바로 재증발하는 것으로 생각되어진다.

그림 4에 Bi의 원자의 온도 의존성을 나타냈다.

Bi의 부착계수는 기타 원소와는 다른 온도의존성을 나타내고 있으며,  $730^\circ\text{C}$ 까지는 일정한데 비해,  $730^\circ\text{C}$ 보다 고온이 되면 급격히 작아진다. 이것은 다음과 같이 산화물 생성과 관련하여 설명할 수 있다.

Bi 원자의 산화물  $\text{Bi}_n\text{O}_m$  ( $m \leq 4$ ,  $n \leq 6$ )의 온도특성은 SrO 및 CaO와 크게 다르다. Bi는 융점이

$271^\circ\text{C}$ 이고,  $1000\text{K}$ 에서의 포화증기압은  $2.22 \times 10^{-2}$  Torr이다. 기판으로 입사한 Bi 원자의 산화가 불충분할 경우,  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서는 쉽게 증발하는 것을 알 수 있었다. Bi 산화물로서 가장 안정된 것은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 이며 융점은  $824^\circ\text{C}$ 이다. 이  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 2분자체  $\text{Bi}_4\text{O}_6$ 를 형성하고 증발하기 쉽다[5]. 증발법(Transpiration method)을 이용하여 Bi2212의 벌크결정을 제작시 대기 중에서의 Bi의 증기압을 조사한 결과에서도,  $\text{Bi}_4\text{O}_6$ 의 증기압이  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  증기압보다도 큰 것을 알 수 있다[6].

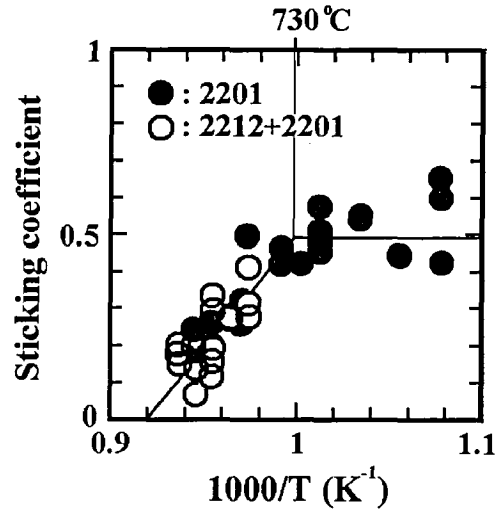
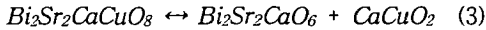


그림 4. Bi 부착계수의 온도 의존성.

Ikegawa 등[7]은 Pb 계 초전도 산화물의 박막 제작 과정에서 표면에 PbO의 액상이 형성되어 증발이 촉진되고, Pb의 부착율이 매우 저하한다는 것을 보고하였다. 또, Frenken 등[8]에 의하면, 표면 액상의 형성과 RHEED 패턴이 소실되는 것을 보고하였고 Sakai 등이 순차증착법으로 제작한 Bi계 초전도 박막을 RHEED로 관찰한 연구[9]에서도, Bi 원자의 휘도가 저하되었다고 보고하였다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 융점 이상에서 증기압의 급격한 상승 등도 함께 고려하면, 부착계수의 급격한 감소는 결정 표면에서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 액상 형성에 의한 것임을 쉽게 이해할 수 있다. 부착계수의 급격한 감소와 Bi2212상 생성의 온도 특성을 비교해 보면 공증착법에서 Bi2212상이 생성되기 위해서는,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 액상이 필요하다라는 것을 알 수 있고 그것은 다음의 Bi2212

의 생성 과정에 관계되어 있다고 생각할 수 있다.  
즉,



이고, Bi2212상의 c축 방향의 Sr-O-Cu의 결합을 끊고, CaCuO<sub>2</sub>가 삽입되지 않으면, Bi2212상은 생성되지 않는다. 이렇게 되기 위해서는, 액상의 개입이 필요하며 박막제작 시 Bi2212 상의 생성은 액상을 매개로 이루어짐을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

부착계수는 Cu는 거의 1.0, Sr및 Ca는 각각  $0.69 \pm 0.15$ ,  $0.61 \pm 0.12$ 임을 구할 수 있었다. 이들 원소의 부착계수는 온도의존성이 적다. 반면, Bi는 730°C보다 저온영역에서는  $0.49 \pm 0.06$ 으로 일정하지만, 고온 영역에서는 온도의 상승과 더불어 감소하고 있다. 730°C는 성막 조건하에서 Bi 산화물의 융점으로 볼 수 있다. 박막 제작 과정에서 Bi2212상이 750°C 이상에서 생성되는 이유는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한 액상 상태에서 Bi2212 상 c축 방향의 Sr-O-Cu 결합을 끊고 CaCuO<sub>2</sub>가 삽입되어, Bi2201 상으로부터 Bi2212 상이 생성되는 과정으로 이해할 수 있다.

본 연구에서 측정된 Bi의 부착계수 값 및 온도의존성은, Bi 계 고온 초전도 산화물의 결정성장기구의 해명과 박막 제작 시 시스템 제어에 많은 정보를 제공하리라 판단된다.

#### 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] R. Prasad, V. Venugopal and D. D. Sood, "Vapour pressure of bismuth calculated from Mg<sup>+</sup>Bi and Pb<sup>+</sup>Bi alloys using a transpiration technique", J. Chem. Thermodynamics 9, p. 593, 1977.  
[5] L. N. Sidrov, I. I. Minayeva, E. Z. Zazorin, I. D. Sorokin and A. Ya. Borschchevsky, "Mass spectrometric investigation of gas-phase equilibria over Bismuth Trioxide", High Temp. Sci., vol. 12, p. 175, 1980.  
[6] T. Sata, K. Sakai and S. Tashiro, "Vapor pressures of Bismuth, Lead, and Copper components in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>1.7</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> and Bi<sub>1.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>-Sr<sub>1.7</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductor ceramics", J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, No. 4, p. 805, 1992.  
[7] S. Ikegawa, Y. Motoi and T. Miura, "Molecular beam epitaxial growth of superconducting Pb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Dy<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> thin films. Disordered surface layer during Pb deposition", Physica C229, p. 280, 1994.  
[8] J. W. M. Frenken, P. M. J. Maree, and J. F. van der Veen, "Observation of surface-initiated melting", Phys. Rev. B34, p. 7506, 1986.  
[9] Y. Kasai and S. Sakai, "In-situ growth of Bi-Sr-Ca-Cu oxide superconducting thin films by molecular beam epitaxy with a pure ozone source", J. Crystal Growth 115, p. 758, 1991.