

IBS법으로 제작한 BSCCO 박막의 상안정 영역

양승호 · 양동복 · 박용필

동신대학교

Phase Stability Region of BSCCO Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering Method

Sung-ho Yang · Dong-bok yang · Yong-pil Park

Dongshin University

E-mail : yppark@dsu.ac.kr

ABSTRACT

BSCCO superconducting thin films have been fabricated by co-deposition using IBS(Ion Beam Sputtering) method. Despite setting the composition of thin film Bi2212 or Bi2223, in both cases, Bi2201, Bi2212 and Bi2223 phase were appeared. It was confirmed the obtained field of stabilizing phase was represented in the diagonal direction of the right below end in the Arrhenius plot of temperature of the substrate and PO_3 , and it was distributed in the rezone. The XRD peak of the generated film continuously changed according to the substrate temperature.

키워드

BSCCO Superconducting Thin Films, IBS, Co-Deposition Method

I. 서 론

반도체 디바이스의 집적화 기술도 물리적인 한계에 달하고 있어 신소재와 디바이스의 개발이 절실히 요구되어지고 있는 실정이다.

초전도 박막을 이용한 스위칭 소자 디바이스는 이러한 문제에 대응할 수 있는 유망한 소자의 하나로, 조셉슨 전류와 자계와의 간섭을 이용하여 극히 미약한 자장을 검출할 수 있는 초전도 양자 간섭계(SQUID)는 초전도 현상을 실용화한 대표적인 경우이다. 또한 초전도 박막은 super 컴퓨터, 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, 동시증착 과정으로 BSCCO 박막을 제작하여 온도, 산화가스압에 따른 BSCCO 생성 조건을 규명하고 박막화 프로세스에서 상 생성에 관한 새로

운 정보를 얻는 것을 연구 목표로 하였다.

II. 실 험

동시증착 장치를 그대로 이용하였으며 일부 원소(Bi)를 자유증발 셀에서 증발시키는 방식으로 개선하여 다량의 원소를 보다 안정하게 공급할 수 있도록 하였다. 자유증발 셀을 채용함으로써 기판온도 의존성이 큰 Bi 원소의 부착량을 넓은 온도 범위에 걸쳐 일정하게 유지할 수 있고, 박막의 상 생성에 관해 보다 정확한 논의가 가능하게 되었다. 제작한 박막은 EDX로 조성을 분석, 확인하였으며 결정구조는 XRD 패턴으로 조사하였다. 박막제작에 사용한 개선된 성막 장치를 그림 1에 나타냈다. 또한 도가니를 병용한 이온 빔 스퍼터에 의한 성막 조건을 표 1에 나타냈다.

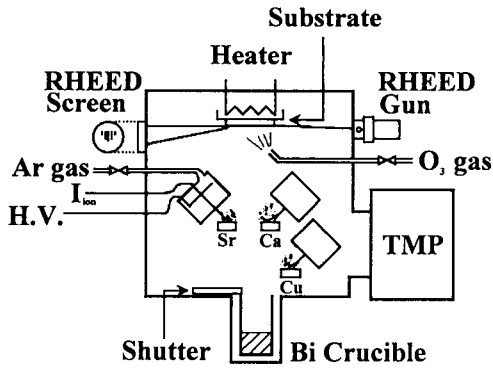


그림 1. 도가니를 이용한 IBS장치의 개략도.
Fig. 1 Schematic diagram of IBS apparatus with crucible.

표 1. 이온 빔 스퍼터에서의 성막조건

Table 1. Sputtering conditions in the ion beam sputtering.

기판	MgO single crystal (100)
기판온도	660~720 °C
분위기 가스	O ₂ (90 mol%):1~20×10 ⁻⁶ Torr
이온전류와 Sr,Ca 및 Cu의증발량	200~300 μA (약 2.5×10 ¹² /cm ² ·sec)
Ar 가스압	5×10 ⁻⁶ Torr × 3
성막속도	0.02 nm/sec
막두께	40 nm (4 hours depo.)
타겟	Sr, Ca, Cu metal
Bi 도가니의 온도및 증발량	400~500 °C (3×10 ¹² ~1×10 ¹⁴ /cm ² ·sec)

III. 결과 및 고찰

3.1 Bi 계 초전도 상(Bi2212)의 생성상도

그림 2에 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2로 조성을 고정했을 때의 Bi 계 초전도상의 생성상도를 표시하였다. 그림 중 ○는 Bi2201상, ●은 Bi2212상, ⊗은 Bi2223상의 생성된 박막을 각각 나타내고 있다. 혼합된 그림 표시는 XRD의 피크가 Bi2201 단상, Bi2212 단상 및 Bi2223상 단상의 어느 쪽에도 속하지 않은 것이다. 이들은 (002) 피크 위치가 이상적인 Bi2201상과 Bi2212상 또는 Bi2212상과 Bi2223상과의 사이에 위치해 있고, 이들 상이 혼합된 혼합 결정계의 생성을 나타내고 있다[1].

각 상의 생성 영역은 급속원소의 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 선

상에서는 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.

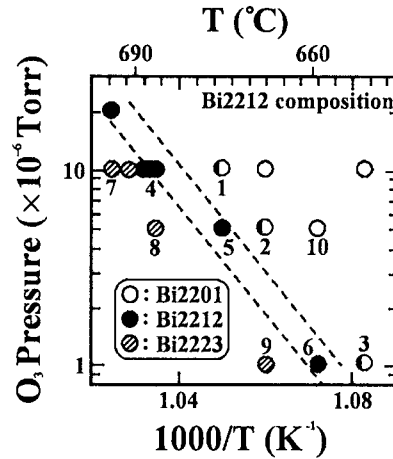


그림 2. Bi2212의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

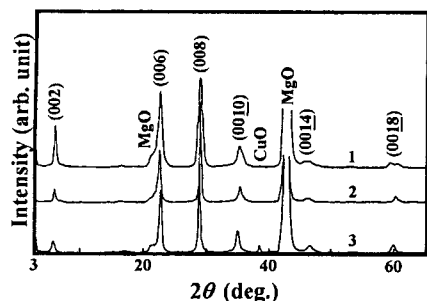
Fig. 2 Phase diagram of thin films fabricated by Bi2212 composition.

3.2 XRD에 의한 결정구조 해석

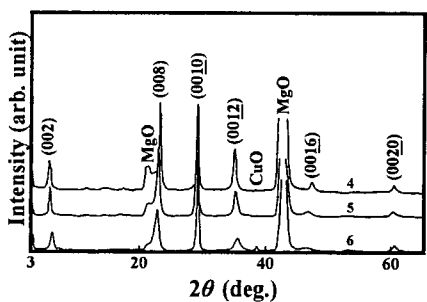
그림 3 (a)는 Bi2201과 Bi2212의 혼합상이 생성된 막을 비교한 패턴으로 어느 것이나 c 축으로 배향해 있고, 불순물상으로 약간의 CuO 피크를 볼 수 있다. 이 불순물상(CuO)의 피크 강도는 성막환경이 저온 저압 측으로 향하는 만큼 증가하고 있다. 이는 박막 조성이 Bi2212이므로 Bi2201상이 생성된 경우 박막 내의 과잉 Ca과 Cu가 화합물을 형성하고 석출하는 것이라 판단된다.

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.

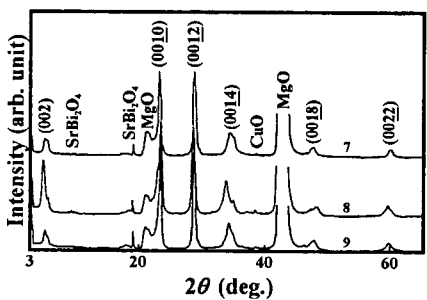
그림 3 (b)는 Bi2212상이 생성된 막의 XRD 패턴이다. 어느 것이나 c 축으로 배향한 Bi2212 단상막으로 이 경우도 저온 저압 조건에서 성막한 막에서는 약간의 CuO 피크가 성장한 것을 알 수 있다. 그림 3 (c)는 (002) 피크가 두 개로 분리되어 있어 생성막에 Bi2212상이 혼합되어 있음을 의미하고 있다.



(a) Bi2201/Bi2212 생성막



(b) Bi2212 생성막



(c) Bi2223 생성막

그림 3. 생성막의 XRD 패턴.

Fig. 3 XRD patterns of the obtained thin films

또한 불순물상으로 SrBi_2O_4 의 생성을 확인할 수 있다. 박막의 조성비가 Bi2212이므로 Bi2223상이 형성되는 경우 Bi와 Sr이 과잉되어 이상으로서 SrBi_2O_4 가 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.

3.3 Bi 계 초전도상(Bi2223)의 생성상도

다음으로 박막조성이 Bi2223이 되도록 각 원소의 증발량을 조정하고, 기판온도 및 산화가스압을 다양하게 변화시켜 박막을 제작하여 초전도상의 생성조건을 조사했다. 그림 4에 상도를 나타냈다. 그림에서 ○는 Bi2201상, ●는 Bi2212상, ⊗는

Bi2223상이 생성된 막을 각각 나타낸다. ⊗는 XRD 패턴에서 BSCCO 상의 생성이 관찰되지 않았던 막을 나타낸다.

그림 2의 경우와 같이 조성이 Bi2223임에도 불구하고 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223의 각상이 생성된 경향을 보이고 있다. 동일한 가스압 조건에서는 기판온도가 상승함에 따라 생성상은 Bi2201상 → Bi2212상 → Bi2223상으로 변화하고 있다. 또 이들의 생성상은 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시된 영역 위에 분포하고 있으나, 그림 2의 직선에 비해 그림 4의 기울기가 크다. 각상의 생성 영역은 그림 4에서 전반적으로 저온 측으로 이동해 있고, 그림 4의 Bi2223상의 생성영역과 그림 2에서의 Bi2212상의 생성영역은 거의 일치하고 있다.

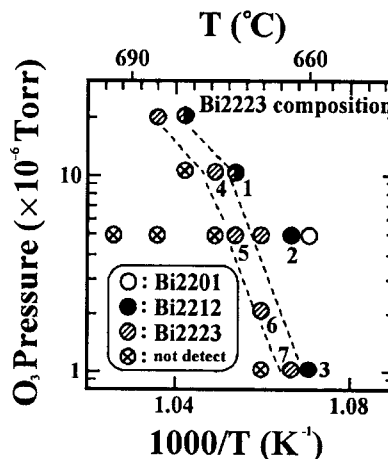


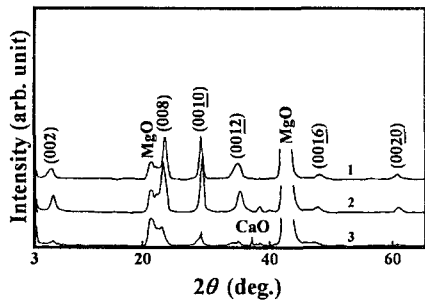
그림 4. Bi2223의 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

Fig. 4 Phase diagram of thin films fabricated by Bi2223 composition.

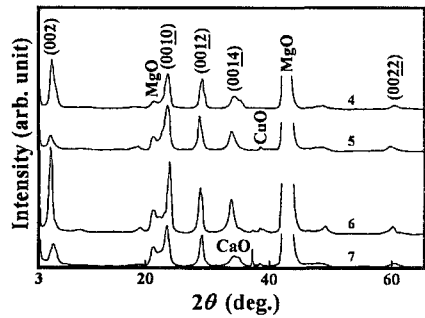
3.4 XRD에 의한 결정구조 해석

그림 5 (a)는 조성을 Bi2223로 고정했을 때 Bi2212상이 생성된 박막의 XRD 패턴으로 피크는 모두 c 축으로 배향된 Bi2212(00l)를 나타내고 있다. 이들 막은 조성을 Bi2223로 고정하였으므로 Bi2212상이 생성된 경우 박막 내에는 Cu와 Ca 원소가 조성 과잉이 된다. 그러나 XRD 패턴에서는 불순물상으로서 약간의 CuO의 석출이 보여질 뿐이다. 샘플 번호 1의 XRD는 그림에서도 알 수 있듯이 피크의 폭이 매우 브로드하게 되어 있고, (002)의 피크가 저각도 측으로 시프트해 있다. 이것은 Bi2212와 Bi2223의 혼합상이 생성되었기 때문이다. 또한 저온 저압 측에서 성장한 박막(샘플 번호 3)에서는 CaO의 석출이 보여진다. CaO는 BSCCO 박막제작 시 종종 관측되는 불순물상의 하나이다[6].

그림 5 (b)는 그림 4의 상도에서 Bi2223상이 생성된 박막의 XRD 패턴을 비교한 것이다. 피크는 c 축으로 배향된 Bi2223상(00l)을 보이고 있으며, 여기에서도 약간의 CuO의 석출을 관찰할 수 있다. 또한 낮은 산화가스압으로 성막한 샘플(샘플 6, 7)에서는 그림 5 (a)와 동일한 양상으로 CaO가 생성되고 있음을 알 수 있다.



(a) Bi2212



(b) Bi2223

그림 5. 생성막의 XRD 회절 패턴.

Fig. 5 XRD patterns of the obtained thin films

IV. 결 론

Bi 원소의 증발에 도가니를 사용하여 이온 빔 스퍼터에 의한 동시 증착으로 제작한 Bi 계 산화물 초전도체의 생성 조건을 밝혔다. Bi 계 산화물 초전도체는 3 개의 상($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}$; $n=0, 1, 2$)이 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. 아울러 산화물 초전도 박막을 스퍼터 성막할 때 다음과 같이 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

(1) 박막조성을 Bi2212 또는 Bi2223으로 설정했음에도 불구하고, 어느 경우나 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성되었다.

- (2) 이들 안정상의 생성 영역은 기판 온도-산화 가스압의 Arrhenius 플롯에서 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시되며 매우 좁은 영역에 분포되어 있다.
- (3) Bi2212 조성에서 Bi2212상의 생성 영역과, Bi2223 조성에서 Bi2223상의 생성 영역은 거의 일치한다. 그러나 이들의 생성 한계를 표시하는 직선의 기울기는 크게 다르다.
- (4) 생성막의 XRD 피크는 기판 온도에 따라 연속적으로 변화했다. 이는 각각의 상(Bi2201, Bi2212, Bi2223)이 결정 구조 내에 혼합되어 있는 혼합 결정계의 존재를 나타내고 있다. 각 상의 단상 막은 매우 좁은 온도, 가스압 범위에서만 생성되었다.
- (5) XRD 패턴으로부터 낮은 산화 가스압에서는 CaO 등 불순물의 석출이 용이한 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton, and F. Beech, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system SrO-CaO-Bi₂O₃-CuO, Part II-the system SrO-Bi₂O₃-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. Talyon, "DC magnetic field effects for ceramic YBa₂Cu₃O_{7-δ} 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.
- [6] S. Karimoto, K. Tanabe, S. Kubo, K. Tsuru, and S. Suzuki, "In situ epitaxial growth of superconducting Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y($n=1, 2$) thin films by two-target magnetron sputtering under high pressure", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, pp. 5579-5584, 1995.