

Bi 박막의 성막 특성에 관한 연구

양동복*, 박용필*, 이희갑**
동신대학교*, 대한상공회의소**

Study on the deposition Characteristics of Bi Thin Film

Dong-Bok Yang*, Yong-Pil Park*, Hee-Kab Lee**
Dongshin Uni.*, KCCI**

Abstract

This paper presents Bi thin films have been fabricated by atomic layer-by-layer deposition and co-deposition at an IBS method.

The growth rates of the films was set in the region from 0.17 to 0.27 nm/min. MgO(100) was used as a substrate. In order to appreciate stable existing region of Bi 2212 phase with temperature and ozone pressure, the substrate temperature was varied between 655 and 820 °C and the highly condensed ozone gas pressure(PO_3) in vacuum chamber was varied between 2.0×10^{-6} and 2.3×10^{-5} Torr.

Bi 2212 phase appeared in the temperature range of 750 and 795 °C and single phase of Bi 2201 existed in the lower region than 785 °C. Whereas, PO_3 dependance on structural formation was scarcely observed regardless of the pressure variation. And high quality of c-axis oriented Bi 2212 thin film with T_c (onset) of about 90 K and T_c (zero) of about 45 K is obtained. Only a small amount of CuO in some films was observed as impurity, and no impurity phase such as $CaCuO_2$ was observed in all of the obtained films.

Key Words : Layer-by-layer deposition, Co-deposition, Bi-Thin Film, IBS (Ion Beam Sputtering)

1. 서 론

Bi 계 초전도체는 서로 다른 특성을 나타내는 결정 구조가 있으며 ($Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_y$: $n=0, 1, 2$) 이들 상은 혼재되기 쉬워 단일상의 박막을 제작하는 경우 박막 조성 시의 최적 조건을 도출하는 것이 필요하며, 제작 초기의 박막에서는 2223 상인 110 K 상의 점유비가 20~50 %에 불과했으나 단상부 하는데 성공하였다는 보고가 있었다[1-2].

본 연구에서 고품질의 박막 제작을 목적으로 Bi 계 박막의 성막 특성을 연구하였다.

2. 실험

양질의 박막 생성 조건을 탐구하기 위해서는 다양한 환경에서 제작한 최적 조성의 박막을 분석할

필요가 있다.

본 연구에서는 Bi 계 산화물 초전도체의 구성 원소인 Bi, Sr, Ca 및 Cu를 개별적으로 스퍼터하기 위해서 4 개의 이온 건과 타겟을 조합하여 성막을 하였다. 또한 박막 제작 시 매번 생성막의 결정 구조, 조성을 분석하고 그 결과로부터 타겟 스퍼터량을 결정하였으며 기판 온도, 산화 가스 압력 등 성막 환경을 제어하여 초전도상의 생성도를 구하였다. 본 연구에서 사용한 동시 스퍼터 장치[3]을 사용하였다.

생성막의 결정 구조 해석은 2 축의 X 선 회절 장치(40 kV, 160 mA, Cu target)를 사용하였다. 표면 관찰 및 조성 분석은 전자 현미경과 부속의 에너지 분산형 X 선 분광 장치(EDX)를 이용하였으며 시료 중 일부는 유도 결합 플라즈마 분광 장치(ICP)를 이용하여 정밀하게 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

고용체 상태의 박막 해석에서 격자 정수가 서로 유사한 2 개의 결정상 A, B에 대해 X 선 회절 강도는 보고 한 바와 같이 나타낼 수 있다[4-5]. 고용비 p 를 0.1부터 0.9까지 변화시켰을 때 X 선 산란 피크의 각도 변화를 그림 1에 표시하였다. 고용비에 대응하여 피크의 강도와 위치가 변하고 있는 것을 알 수 있다.

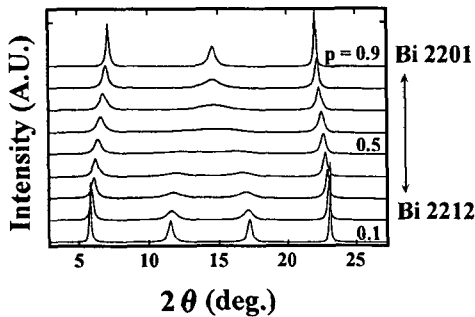


그림 1. 고용비 p 에 대한 X 선 회절 피크의 변화.

고용비와 (002) 피크 위치와의 관계를 Bi 2201-Bi 2212 계 Bi 2212-Bi 2223 계에 대해 구한 결과를 그림 2에 표시하였다. 동시 증착법에 의한 성막 중 RHEED 반사 스폿의 휘도를 시간 변화에 따라 조사하였지만 1 유닛의 성막 시간에 대응하는 주기 변화는 관찰되지 않았다. 본 연구의 성막 속도가 0.17~0.27 nm/min로 다른 보고에 비해 성막이 한 order 이상 천천히 행해지고 있기 때문에 단일 핵성장 양식에 보다 가까운 박막 생성이 이루어져 RHEED 강도가 변화하지 않은 것으로 판단된다.

Bi 계 산화물 초전도체는 CaCuO_y 블록의 적층수에 대응하여 복수의 결정상이 존재하며 결정 구조가 복잡해짐에 따라 각각 생성 환경이 다르다. 특히 Bi 2201의 생성은 용이한데 비해 Bi 2212 및 Bi 2223은 고상 반응에 의한 벌크 작성 시에도 수백 시간의 어닐링을 필요로 할 만큼 단일상의 생성에 어려움이 있다. 환경이나 조성 변화에 따른 생성 물질의 구조 변화를 상도로 표현하는 것이 가능한데 벌크 결정에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있다[6-7]. 박막 결정의 제작 시에도 상도를 작성함으로써 양질의 결정을 제작하기 위한 조건

을 연구하는 것이 가능하다.

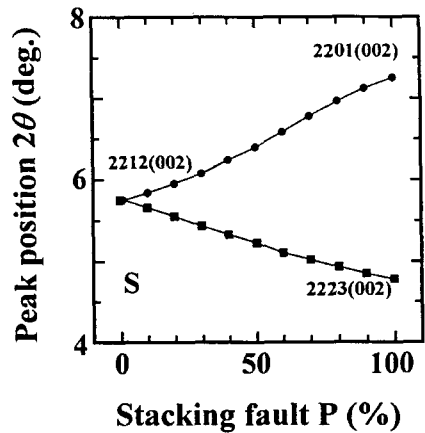


그림 2. 고용비 p 에 대한 (002) 피크 위치의 변화

단, 박막 제작에 의해 상도를 작성하기 위해서는 벌크의 경우와 달리 또 하나의 파라미터인 성막 속도를 고려할 필요가 있다.

한편 오존 가스 압력을 한 order 이상 변화시켜 제작한 막에서도 생성된 결정의 구조에는 큰 변화를 관찰할 수 없었으며 2×10^{-6} Torr의 오존 가스 압력 하에서도 Bi 2212가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이것은 오존 가스를 이용함으로써 안정 경계선이 고온 저압 측으로 크게 이동하여 Bi 계 초전도 결정상의 안정 영역이 확대된 결과로 생각되어진다.

Bi 2212 벌크 단결정 및 다결정에서는 초전도 전이 온도(zero 저항)가 80 K를 초과하는 시편이 쉽게 얻어지지만 박막 결정에서는 벌크 결정과 동일한 레벨의 초전도 전이 온도를 얻는 것이 어렵는데 그 원인으로서는 캐리어 과부족의 문제, 도메인 사이의 전기적 결합의 미약함 등이 지적되어지고 있다. 따라서 본 연구에서 작성한 박막에 대해 전기 저항의 온도 의존성을 측정하여 고찰하였다. 순차 성막[8-9]에서의 Bi 계 산화물 초전도체는 Bi-O 층으로부터 Bi-O 층까지를 1 유닛으로 하고 있으며 이 유닛 단위로 전하 중성이 유지되고 있다. 그러나 유닛 내부의 각 원자층 자체는 전기적으로 중성상태는 아니다. 결국 순차 증착을 행하고 있는 도중 상태는 가장 표면의 원자층이 불안정한 상태로 존재하므로 표면 원자가 용이하게 응축하

고 부분반응이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 RHEED 진동이 관측되는 것은 소수의 예만이 아니며, 일반적으로는 표면이 거친 3 차원적인 모폴로지로 변화하게 된다.

SrBi₂O₄의 형성 양상은 Bi 2201 벌크 결정 생성 시에는 3 원 상도에도 나타나며, 원소 공급이 Bi : Sr : Cu = 2 : 1 : 1로부터 벗어난 경우 또는 조성이 불 균일한 경우의 생성물로서 존재하고 있다. 본 실험의 경우 1 유닛 셀 증착시간은 수백 초 정도인데 원자 사이의 반응시간 레벨을 고려할 때 매우 긴 시간이다. 따라서 성막 중 박막 표면은 이상 생성 반응이 발생하기 쉬운 환경이다. 그럼에도 불구하고 저속의 순차 증착법에서 Bi 2201 상이 생성되는 것은 새로운 현상으로 보여진다.

화합물 반도체 GaAs에서는 원자층이 1 층만 형성되어도 스스로 성장이 정지하는 기구 (self-limiting)가 존재하는 반면 산화물 초전도체의 구성 원자에서는 동일한 양상의 기구에 대한 보고는 없는 실정이다. 따라서 산화물 초전도 박막을 순수하게 순차증착 과정으로 성막하기 위해서는 과부족이 없는 정밀한 원자 제어가 요구된다. 생성막의 X선 회절 패턴을 그림 3에 나타냈다. Bi 2212가 생성되지 않고 대신 Bi 2201과 이상의 SrBi₂O₄가 생성되고 있는데 여기에서도 Bi와 Sr의 부분 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 생성막의 조성을 Bi 2212에 일치시키고자 하였으나 Bi 원자수가 매우 부족함을 알 수 있었으며 이를 근거로 Bi 원자수의 최적화 문제에 대해 분석하였다. 순차 증착에 의한 Bi 2201의 성막에서는 이러한 조건이 충분히 만족되었다고 판단되지 않으므로 성막 속도가 저속임을 고려할 때, 일부 성막한 박막 내부에서 원자 확산에 의한 Bi 2201이 재구성되었을 가능성을 배제할 수 없다고 생각한다.

Bi 계에서는 각 원자층 내에 존재하는 금속 원자의 수는 같으며 각각의 원자층 내에 원자 1 개 당 점유면적은 근사적으로 $s = 0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2$ 로 표시된다. 기관의 면적 $S = 10 \times 10 \text{ mm}^2$ 를 원자 1 개 당의 점유면적으로 나눌 때 1 원자층에 존재하는 금속 원자의 총수 n 이 구해진다.

$$\begin{aligned}
 n &= S/s & (1-1) \\
 &= 10 \times 10 \text{ mm}^2 / 0.382 \times 0.382 \text{ nm}^2 \\
 &= 6.86 \times 10^{14}
 \end{aligned}$$

결국 순차 성막에 있어서는 각 원자층 당 6.86×10^{14} 개의 금속 원자가 공급될 필요가 있다. 이 값과 적층 유닛 수를 곱하여 이상적인 박막에서의 원자 총수를 구할 수 있다. 본 연구에서 제작한 박막에서는 Bi 원자의 부족이 현저하게 나타났으므로 Bi 원자에 대해 상세하게 검토하였다.

Bi 2212의 제작을 의도한 순차 성막 박막에 대해 ICP 분석을 하여 생성막 중의 Bi 원자의 함유 총수 $N(\text{real})$ 을 구하고 이상적인 성막에 대한 비율 R 을 조사하였다.

$$R = N(\text{real}) / N(\text{ideal}) \quad (1-2)$$

$N(\text{real}) = \text{ICP 분석으로 구한 Bi 원자의 총수}$

$$N(\text{ideal}) = 6.86 \times 10^{14} \times 2 \times (\text{유닛 수})$$

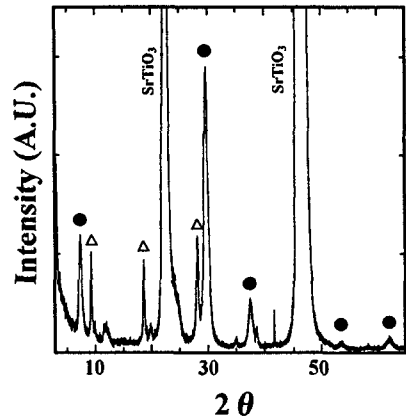


그림 3. 생성막의 XRD 패턴(Bi 2212 성막 시도).

● : Bi 2201, Δ : SrBi₂O₄

이상을 정리하면 Bi 계 산화물 초전도 박막의 저속 순차 성막에서는 2 차원 성장은 이루어지지 않는다고 할 수 있다. 결정성장 시 가장 표면에서 조성을 벗어난 시간이 길 때에는 에너지적으로 안정된 이상의 결정 생성이 용이하며, 이상의 생성을 제어하기 위해서는 저속의 순차성막은 불리하다는 것을 명확하게 알 수 있었다. Bi 2201이 생성된 막에서도 순차성막이 성공적으로 이루어졌다기보다는 차라리 박막 내부에서 원자 확산에 의한 Bi 2201 상이 생성되었다고 생각하는 것이 타당하다고 판단된다. Bi 계를 순차 성막하기 위해서는 각 Bi 원자층을 추적할 때 Bi 원자의 재증발을 보상

하는 여분의 Bi 원자를 공급할 필요가 있다고 판단된다.

4. 결 론

동시 성막법에 의한 저속 성장으로 Bi 2201 및 Bi 2212 박막을 제작하였다. Bi 2212의 조성이 되도록 각 원소를 공급하고 기판 온도 및 산화 가스 압력을 변화시켜 성막을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

낮은 기판 온도에서는 Bi 2201의 단상이 생성되었으며 750 °C 이상이 되면 Bi 2212 상이 생성되었다. 이 중간 온도 영역에서는 Bi 2212와 Bi 2201의 고용체가 생성되고 있음을 해석하였다. 또한 어느 막에서나 c 축 배향막을 얻을 수 있었다.

전기 저항 측정으로 초전도 전이를 조사하여 Bi 2223 상이 박막내에 생성되어 있음을 확인할 수 있었다. Bi 2201과 Bi 2212 고용체 막에서는 초전도 전이폭이 좁았으며 이는 Bi 2201 상에 의해 Bi 2212의 결정성이 양호해진 효과로 해석할 수 있다.

순차 성막법에서 생성막을 평가한 결과 성막이 이루어지고 있는 박막의 가장 표면은 목적 조성으로부터 벗어난 상태에 있으며 결정 구조의 전하 중성 조건을 예상한 곳의 표면은 불안정하다는 것을 알 수 있었다. Bi 2201 상이 생성된 막에서도 순차 성막 과정에 의한 막 생성이라기보다는 오히려 박막 내부에서의 원자 확산 과정에 의해 생성된 것으로 생각된다.

각 원소의 스퍼터 시간과 산화 가스 압력을 최적화하는 것으로 Bi 2201의 c 축 배향막을 생성하였다. 스퍼터 시간 및 산화 가스 압력이 최적 치로부터 벗어나면 생성막의 결정성은 급격히 열화하였다. 성막 후 어닐링을 한 막 및 장시간 생성을 한 막에서는 $SrBi_2O_4$ 의 이상이 나타났다. 또 RHEED 진동이 나타나는 것도 있었지만 대개는 성막 유닛의 시간에 무관한 완만한 변화가 나타났다.

참고 문헌

[1] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, "Preparation of the High- T_c Phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 8, pp. L1476-L1479,

1988.

- [2] H. Nobumasa, K. Shimizu Y. Kitano and T. Kawai, "Formation of a 100 K Superconducting Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Film by a Spray Pyrolysis", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 9, pp. L1669-L1671, 1988.
- [3] 이희갑, 이준용, 박용필. "동시 증착으로 제작한 BSCCO 박막의 초전도 특성", 대한전기학회 춘계학술대회논문집, pp. 929-931, 1999.
- [4] L. Ranno, D. Martínez-García, J. Perrière and P. Barboux, "Phase Inter growth in $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ Thin Films", Phys. Rev. B, Vol. 48, No.18, pp. 13945-13948, 1993.
- [5] S. Hendricks and E. Teller, "X-ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices", J. Chem. Phys. 10, 147, 1942.
- [6] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, "Phase and their Relations in the Bi-Sr-Cu-O System", Physica C(Netherland), Vol. 159, No. 1-2, pp. 93-104, 1989.
- [7] R. Müller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki and L. J. Gauckler, "Compositional Range of the $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ HT $_c$ -Superconductor and its Surrounding Phases", Physica C(Netherland), Vol. 203, No. 3-4, pp. 299-314, 1992.
- [8] H. K. Lee, Y. P. Park, J. U. Lee, "Layer-by-layer Deposition of Bi-thin films by IBS Process", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집, pp. 64-69, 2000.
- [9] D. Sedmidubsky and E. Pollert, "Phase Stability and Structural Properties of $Bi_{2+x}Sr_{2-y}Cu_1O_{6+y+\epsilon}$ Solid Solutions", Physica C217, 203, 1993.