

Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x 조성으로 제작된 박막의 결정상에 대한 고용비 해석

양승호^{*} · 이호식^{*} · 박용필^{*}

^{*}동신대학교 병원의료공학과

Analysis of the Staking Fault in Crystalline Phase of Thin Films Fabricated by Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_x Composition

Seung-Ho Yang^{*} · Ho-Shik Lee^{*} · Yong-Pil Park^{*}

^{*}Department of Hospital Biomedical Engineering, Dongshin University

E-mail : shyang@dsu.ac.kr

요 약

이온 빔 스퍼터법을 이용하여 저속성장으로 동시 증착에 의해 Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_x(n=0, 1, 2) 박막을 제작하였다. Bi 2212 상은 기판온도 750~795 °C의 범위에서 나타났으며, 750 °C보다 낮은 온도에서는 Bi 2201의 단일상이 존재하였다. 그러나, 조성과 관계되는 PO₃에 대해서 크게 변하지 않았다. 그리고 임계온도(T_c)가 45~90 K 가지는 c축 배향한 고품질의 Bi 2212 박막을 얻었다. 소수의 박막에서는 소량의 CuO가 불순물로 관찰되었으며, 얻어진 모든 박막에서 CaCuO₂의 불순물 상은 관찰되지 않았다.

ABSTRACT

Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_x(n=0, 1, 2) thin films have been fabricated by co-deposition at an ultra-low growth rate using ion beam sputtering (IBS) method. 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, PO₃ 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 CaCuO₂ was observed in all of the obtained films.

키워드

Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_x(n=0, 1, 2) Thin Films, Ion Beam Sputtering (IBS) Method, Co-Deposition, T_c

I. 서 론

초전도 박막 조셉슨 접합을 이용한 디지털 전자소자인 단자속양자(Single Flux Quantum; SFQ)소자는 초전도 상태에서 미세한 전력으로 단자속양자의 상태를 변환시켜 빠른 전환 속도로 작동시키기 때문에, 기존의 반도체 소자에 비하여 100배 이상의 작동속도를 가지면서도 반도체에서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 소비전력은 1,000분의 1 이하로 작다. 이와 같은 초고속 초전도 디지털 전자소자 제작에 있어 고온 초전도 박막을 조셉슨 접합에 이용하기 위해서는 먼저 고품질의 박막 제작이 필수적이다. 고온 초전도 박막의 제작은 조성이 목적인 화합물과 일치하고, 온도 및 가스압 조건을 적절하게 만족시키면 비교적 목적인 화합물을 얻기 쉽다. 그러나 구성 원소 수가 많아지면

기판 표면에서의 확산이나 재구성 과정은 복잡하게 되고, 조성의 균일성이 결여되거나 구조의 결함이 생기기 쉬운 등 결점도 있다[1]-[2].

따라서 본 연구에서는 고품질의 Bi 계 산화물 고온 초전도 박막을 제작하고, BSCCO 결정성장에 관련된 정보를 얻는 위하여 Bi 2212 조성으로 제작된 박막의 결정상에 대한 고용비를 조사하였다.

II. 실험방법

Bi 2212 박막은 이온 빔을 이용한 동시 스퍼터법으로 제작하였으며, 기판은 MgO(100)를 사용하였으며 기판 온도는 655~820 °C로 설정하였다. 산화가스는 90mol% 이상의 고농도 오존 가스를

사용하였으며 가스압은 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr로 하였다. 그리고, 성장 속도는 0.17~0.27 nm/min 였다.

생성막의 결정 구조 해석은 XRD를 사용하였다. 표면 관찰 및 조성 분석은 SEM과 EDX를 이용하였으며 시료 중 일부는 ICP를 이용하여 정밀하게 조성을 분석하였다. 또한 전기 저항 측정은 통상적인 4단자 법을 이용하였다.

그림 1에 본 연구에서 사용한 동시 스퍼터 성막 장치의 개략도를 표시하였다.

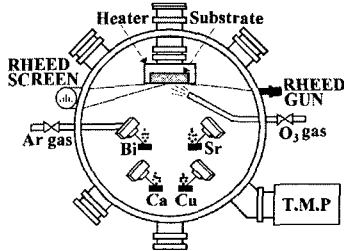


그림 1. 동시 증착 시스템의 개략도.

III. 결과 및 고찰

본 연구에서는 생성막의 평균 원자 조성이 Bi 2212가 되도록 조절하면서 다양한 환경에서 성막을 하였으며 결정 구조를 조사하였다. 그 결과를 그림 2에 표시하였다. 그림 중 ●은 Bi 2201의 단일상 또는 Bi 2201과 Bi 2212의 고용체를 나타내며 ○은 Bi 2212의 단일상 또는 Bi 2201과 Bi 2212의 양쪽 구조가 생성한 혼성체 막을 나타낸다. ×로 표시한 막에서는 Bi 원자의 재증발로 인해 조성이 Bi 2212와 혼합되지 않아 초전도 구조에서 벗어나 있다. 즉, 기판 온도 750~795 °C의 범위에서 Bi 2212의 생성이 이루어졌으며 785 °C 보다 저온 측에서는 Bi 2201 단상의 생성을 확인할 수 있다. Bi 2212와 Bi 2201 생성 온도의 경계는 약 750 °C로 이 온도 주위에서 Bi 2201과 Bi 2212의 고용체가 나타난다.

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.

Idemoto 등은 상압 하에서 조성과 온도에 관한 Bi 2212 벌크의 생성 상도를 발표하였는데[3] 소결 온도의 상승과 더불어 생성 상도에서 Bi 2212 상의 생성 영역이 확대된 것을 보고하고 있다. 동시에 Bi 2212가 생성된 온도 영역에서도 조성이 다른 경우 생성물에 Bi 2201과 CuO가 여러 형태

로 나타났는데 본 연구에서 얻어진 상도와 상관 관계를 관찰할 수 있다.

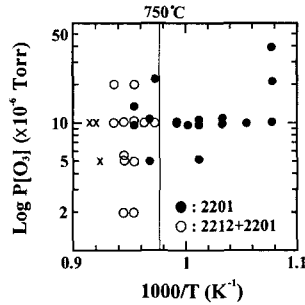
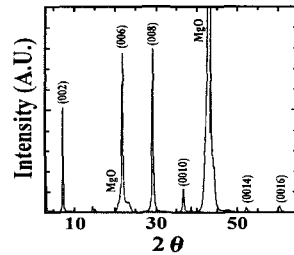
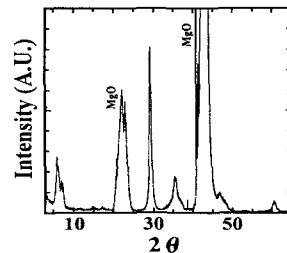


그림 2. 기판 온도와 오존 가스압에 대한 생성 상도

그림 3(a)에 기판 온도 735 °C에서 제작한 박막의 X 선 회절 패턴을 표시하였다. Bi 2201 구조가 생성되어 있음을 확인할 수 있는데 Bi 2201의 피크는 모두 면지수 (001)로 표기되며 c 축 배향막이 생성된 것을 알 수 있다. X 선 강도를 대수 표시하면 (002)의 장주기 피크 주변에 Laue 진동이 나타나고 결정성이 양호함을 알 수 있다. 그러나 Bi 2212 조성으로 원자를 공급하였으나 Ca 원자와 Cu 원자가 박막 중에 잔재하고 있다. Bi 계 산화물 초전도체의 벌크 조성 시에는 이들 여분의 원자로부터 CaCuO₂ 등이 생성된 피크가 관찰되지만 본 실험에서 생성된 박막에서는 2θ=38°에 CuO의 피크만 나타나 있다.



(a) Bi 2201



(b) Bi 2212+Bi 2201

그림 3. 생성막의 X 선 회절 패턴.

그림 3(b)에는 Bi 2201과 Bi 2212의 단상이 생성되는 중간 부근의 온도에서 제작한 박막의 X 선 회절 패턴을 표시하였다. (002)의 피크는 $2\theta = 6.060^\circ$ 에 나타나며 Bi 2201($2\theta = 7.246^\circ$)과 Bi 2212($2\theta = 5.753^\circ$)의 중간에 위치한다. 이는 2 개의 결정상이 불규칙하게 적층된 고용체 상태의 박막이 생성되었음을 의미한다.

고용체 상태의 박막 해석은 다음과 같이 하였다. 즉, 격자 정수가 서로 유사한 2 개의 결정상 A, B에 대해 각각의 격자 정수를 d_A, d_B 라 할 때, A 상과 B 상의 성분비가 $p:(1-p)$ 이고 이들이 불규칙하게 적층되어 있다고 가정하면, X 선 회절 강도 $I(\theta, p)$ 는

$$I(\theta, p) = |F(\theta)|^2 \cdot 2p(1-p)[1 - \cos\{k(d_B - d_A)\}] / \text{Deno} \quad (1)$$

$$\text{Deno} = 1 + p^2 + (1-p)^2 + 2p(1-p)\cos\{k(d_B - d_A)\} - 2p \cdot (\cos k \cdot d_A - 2(1-p)\cos(k \cdot d_B))$$

$$k = 4\pi \cdot \sin\theta / \lambda$$

로 나타낼 수 있다[4]-[5]. 여기서 λ 는 X 선의 파장, θ 는 Bragg 각, k 는 산란 벡터 그리고 $F(\theta)$ 는 구조 인자이다.

(1)식을 이용하여 Bi 2201과 Bi 2212의 고용 상태를 해석하기 위해서 $d_A = 1.219$ nm(Bi 2201), $d_B = 1.535$ nm(Bi 2212)를 적용하였으며 X 선 타겟으로 Cu를 사용하고 있어 $\lambda = 0.15405$ nm로 하였다.

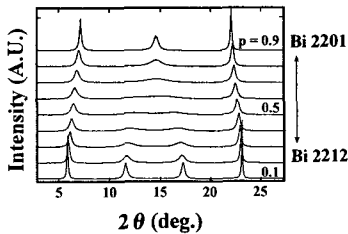


그림 4. 고용비 p에 대한 X 선 회절 피크의 변화.

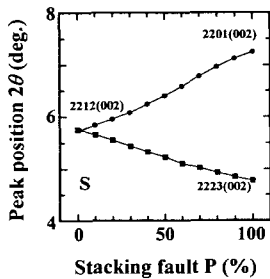


그림 5. 고용비 p에 대한 (002) 피크 위치의 변화

Bi 2212 중에 Bi 2201이 고용되어 있다고 가정하여 고용비 p 를 0.1부터 0.9까지 변화시켰을 때 X 선 산란 피크의 각도 변화를 그림 4에 표시하였다. 고용비에 대응하여 피크의 강도와 위치가 변하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 고용비와 (002)피크 위치와의 관계를 Bi 2201-Bi 2212 계 Bi 2212-Bi 2223 계에 대해 구한 결과를 그림 5에 표시하였다. (002) 장주기 피크의 2θ 각도로부터 고용비를 산출할 수 있으며 그림 3 (b)의 경우 Bi 2212 : Bi 2201 = 0.7 : 0.3으로 구해진다.

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 원인으로서 캐리어 과부족의 문제, 도메인 사이의 전기적 결합의 미약함 등이 지적되어지고 있다. 따라서 본 연구에서 작성한 박막에 대해 전기 저항의 온도 의존성을 측정하여 고찰하였다.

그림 6(a), (b) 및 (c)는 박막의 X 선 회절 패턴에서 장주기 피크와 그 박막의 전기 저항에 대한 온도 의존성이다.

시편 (a)에서는 샤프한 Bi 2201 피크와 Bi 2212-Bi 2201 고용상의 작은 피크가 나타나 있으며 2θ 의 저각부에는 화살표로 표시한 Laue 진동이 관찰되고 박막의 결정성은 양호하다. 90 K 부근에서 초전도 전이가 시작되어(T_c onset) 45 K 부근에서 zero 저항(T_c zero)이 얻어지고 있다. 극저온 부근에서 나타나는 작은 저항은 Bi 2201의 반도체 성질에 기인된 것으로 생각된다.

시편 (b)에서는 Bi 2212와 Bi 2201 2 개의 피크가 첨예하게 나타나 있으며 110 K 부근과 70 K 부근에서 초전도 전이가 개시되고 있으나 완전한 zero 저항은 극저온까지 얻어지지 않는다. 110 K 부근의 초전도 전이는 Bi 2223 상이 박막 중에 포함되어 있음을 의미한다.

시편 (c)는 Bi 2212의 단일상으로 알려진 X 선 회절 패턴이다. Bi 2201 상이 소량 포함되어 있어 피크의 형상이 비대칭으로 나타나 있으나 105 K 부근에서 초전도 전이가 개시되었으며 역시 Bi 2223 상이 박막 중에 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 zero 저항이 얻어지는 온도는 매우 낮으며 초전도 전이폭이 가장 넓다. (a), (b) 및 (c) 박막 모두 상전도 영역에서는 전기 저항과 온도의 관계가 직선적으로 나타나고 있다.

그림 6(a)의 시편에서는 Bi 2212 상과 Bi 2201 상의 고용체가 생성되어 있고 각각의 고용비를 해석하면 Bi 2212 : Bi 2201 = 0.6 : 0.4로 구해진다. 또 그림 6(b)의 막에서는 Bi 2212 와 Bi 2201 의 각 구조가 분리되어 생성되고 있다. 이들의 초전도 전이와 비교해 그림 6(c)의 시편은 거의 Bi 2212의 단일상임에도 불구하고 초전도 전이폭이 가장 넓다. 이는 기판 상의 Bi 2212 도메인의 결합력이 약하기 때문에 높은 온도에서부터 초전도 전이가 나타난 것이며 극저온까지 zero 저항이

얻어지지 않은 것으로 해석할 수 있다.

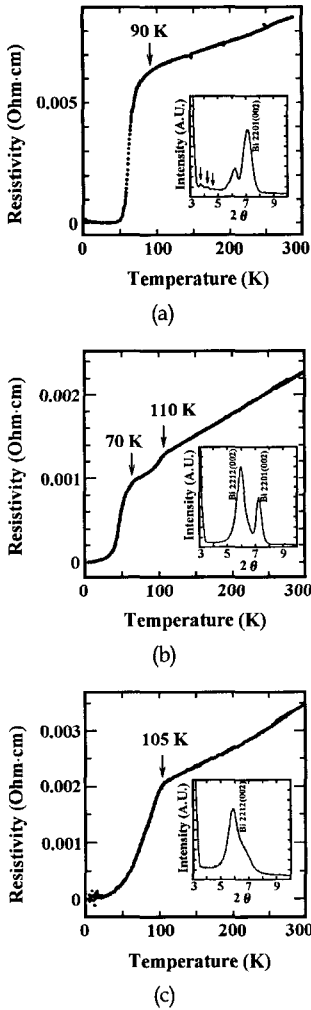


그림 6. 전기 저항의 온도 의존성.

Bi 2201 상은 상도에서 생성 영역이 넓고 X 선 회절 피크가 첨예한 것을 고려하면 Bi 2212에 비해 결정 구조가 안정하다. 따라서 Bi 2201이 버퍼층으로서 기판 표면에 형성되었거나 Bi 2212/Bi 2201의 고용체가 박막 중에 형성되었음을 의미하며 Bi 2212의 결정성을 향상시킬 수 있는 가능성을 고려할 수 있다.

Raffy 등의 그룹은 Bi 2212와 Bi 2201을 교대로 적층한 초격자(super lattice)를 제작하여 T_c = 94 K의 초전도 전이 온도를 얻었다고 보고하였는데 그 기구에 대해 Bi 2201로부터 Bi 2212 쪽으로 캐리어 공급이 이루어져 초전도 전이 온도가 상승하였다는 모델을 제안한 바 있다[6]. 본 연구에서 생성한 막에서는 초격자를 형성하지 않았음에도

Bi 2201/Bi 2212 고용체를 생성한 박막에서 초전도 전이가 날카롭게 나타나고 있는 것은 초격자와 동일한 효과가 박막 내에서 생성되어 있는 것으로 생각할 수 있다. 그림 6(b) 시편의 경우에는 캐리어 공급이라고 판단하기는 어려우나 Bi 2201에 의해 Bi 2212의 결정성이 향상한 것으로, 캐리어 수가 최적화된 모델로 사료된다.

IV. 결 론

Bi 2212의 조성이 되도록 각 원소를 공급하고 기판온도 및 산화 가스 압력을 변화시켜 성막을 한 결과, 750 °C 이하의 낮은 기판 온도에서는 Bi 2201의 단일상이 생성되었으며, 750 °C 이상이 되면 Bi 2212상이 생성되었다. 이 중간 온도 영역에서는 Bi 2212와 Bi 2201의 고용체가 생성되고 있음을 해석하였다. 또한 어느 막에서나 c 축 배향 막을 얻을 수 있었다.

전기 저항 측정으로 Bi 2201/Bi2212 고용체를 생성한 박막에서 초전도 전이가 날카롭게 나타나고 있는 것은 Bi 2201 상에 의해 Bi 2212의 결정성이 양호해진 효과로 해석할 수 있다.

참고문헌

- [1] 吉田 貞史, 簿模 (應用物理工學選書3, 梶風館), 1991.
- [2] 井上 泰宣 鎌田 善一郎, 嶺崎 勝義, 簿模物性入門 (內田老鶴燻), 1994.
- [3] Y. Idemoto, S. Kobayashi and K. Fueki, "Phase Diagrams and Ionic Defects in the 2212 and 2201 Phases of the Bismuth System", Physica C(Netherlands), Vol. 229, No. 1-2, pp. 47-58, 1994.
- [4] L. Ranno, D. Martínez-García, J. Perrière and P. Barboux, "Phase Intergrowth in Bi₂Sr₂Ca_{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] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaurès, S. Megtert and H. Raffy, "Synthesis of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈/Bi₂Sr₂CuO₆ Superlattices with a T_c Enhancement Effect", Phys. Rev. Lett., 72, 25, pp. 4033-4036, 1994.