

단상막 형성을 위해 기판온도와 산화 가스압에 따른 Bi-2223 초전도 박막의 생성 영역에 관한 연구

양승호* · 박용필*

*동신대학교 병원의료공학과

A Study on Produced Region of Bi-2223 Superconducting Thin Films versus
substrate temperature and oxide gas pressures
for formation of single-phase Film

Seung-Ho Yang* · Yong-Pil Park*

*Department of Hospital Biomedical Engineering, Dongshin University

E-mail : shyang@dsu.ac.kr

요 약

BSCCO 박막은 다양한 기판온도와 산화 가스압에 변화에서 증발법에 의해 제작되었다. 박막조성을 Bi2212 또는 Bi2223으로 설정했음에도 불구하고, 어느 경우나 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성되었다. 이들 안정상의 생성 영역은 기판 온도-산화 가스압의 Arrhenius 플롯에서 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시되며 매우 좁은 영역에 분포되어 있다. 생성막의 XRD 피크는 기판 온도에 따라 연속적으로 변화했다. 이는 Bi2201, Bi2212, Bi2223의 각상이 결정 구조 내에 혼합되어 있는 혼합 결정계의 존재를 나타내고 있으며, 각 상의 단상막은 매우 좁은 온도, 가스압 범위에서만 생성되었다.

ABSTRACT

BSCCO thin films fabricated by using the evaporation method at various substrate temperatures, T_{sub} and ozone gas pressures PO_3 . Despite setting the composition of thin film Bi2223, 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. This demonstrates the existence of mixed crystal composition where the phases of Bi2201, Bi2212 and Bi2223 are mixed in the crystal structure; and the single-phase film of each phase exist in a very rezone of temperature and gas pressure.

키워드

BSCCO, Bi 2201, Bi2212, Bi2223

1. 서 론

초전도체는 기존의 금속이나 반도체가 지니지 못하는 특수한 전자기적 특성을 지니고 있어, 기존의 소자로는 구현할 수 없는 수준의 초고압도, 초고속, 초고효율의 센서 및 정보전자 소자 개발이 가능하다. 박막 응용의 경우에는, 박막의 저전류손실 특성을 이용한 수동소자와 조셉슨접합 등 초전도접합을 이용한 능동소자가 있는데, 수동소자에는 저손실 고주파통신 등의 응용을, 능동소자

에는 SQUID(초전도양자간섭장치) 등과 같은 생체자기응용, 초고속 디지털소자 응용이 가능하다. 의료분야에서 응용할 수 있는 것으로는 SQUID, MRI (Magnetic Resonance Imaging), NMR(핵자기공명, Nuclear Magnetic Resonance), 자기차폐장치가 있다. 이렇게 초전도 박막은 의료분야 외에 super 컴퓨터와 같은 초고속 LSI, 우주 통신용 안테나, 믹서, 군사 장비, 초전도 트랜지스터, 초전도 센서 및 초전도 한류기 등에 광범위하게 응용

할 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, IBS법을 이용한 동시 증착 과정으로 기판온도, 산화 가스압에 따른 Bi2223 생성 조건을 규명하고 새로운 정보를 얻는 것을 연구 목표로 하였다.

II. 실험

IBS 장치는 기존의 동시 증착 시스템을 그대로 이용하였으며[1]-[2] 부족한 Bi 원소를 페러데이 컵을 이용하여 증발시키는 방식으로 Bi 원소의 부착율을 개선하여 다량의 원소를 보다 안정하게 공급할 수 있도록 하였다. 페러데이 컵을 채용함으로써 기판온도 의존성이 큰 Bi 원소의 부착량을 넓은 온도 범위에 걸쳐 일정하게 유지할 수 있고, 박막의 상 생성에 관해 보다 정확한 논의가 가능하게 되었다. 기판은 MgO(100)를 사용하였고, 기판온도는 660~720 °C까지 조절 할 수 있게 하였으며, 분위기 가스는 고농도의 O₃(90 mol%)를 사용하였다. 이온전류는 200~300 μA, Ar 가스압은 5×10⁻⁶ Torr, 성막 속도는 0.02 nm/sec의 초저속으로 하였으며, 막두께는 40 nm, Bi 도가니의 온도는 400~500 °C으로 하였다. 제작한 박막은 EDX로 조성을 분석, 확인하였으며 결정구조는 XRD 패턴으로 조사하였다. 박막제작에 사용한 개선된성막 장치를 그림 1에 나타냈다.

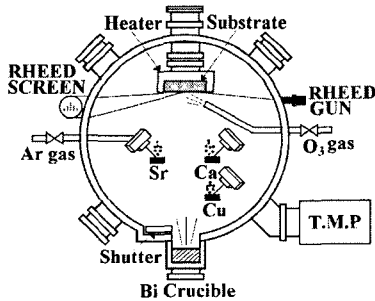


그림 1. 페러데이 컵을 이용한 IBS장치의 개략도.

III. 결과 및 고찰

1. Bi계 초전도 상(Bi2223) 생성상도

Bi 계 초전도체는 단위 격자(unit cell) 내의

CuO₂ 먼 수에 따라 Bi2201 ~ Bi2223상까지 복수의 결정상이 존재한다. 이들 결정상의 생성 온도, 분위기 가스압 및 조성 등의 관계를 표시한 것이 생성상도이다. 따라서 생성상도는 양질의 결정 성장 조건을 도출하기 위한 지도에 비유할 수 있다. 본 실험에서는 조성, 기판온도, 산화가스압을 개별적으로 변화시키는 것이 가능한 이온 빔 스퍼터법으로 Bi 계 산화물 초전도 박막을 제작하고, 그 생성 영역을 규명하였다. 박막 조성이 Bi2223 상의 화학양론과 일치하도록 각 원소의 증착 속도를 설정하였고 산화가스압과 기판온도를 변화시키며 성막하였다. 이때 Bi 원소의 부착계수는 기판온도에 강하게 의존하므로 기판온도를 변화시켜 증발량을 조정하여 기판 상에 항상 일정량의 Bi 원소가 부착할 수 있도록 하였다. 제작된 박막은 조성 분석을 통해 Bi2223 조성의 박막만을 데이터로 채용하였다.

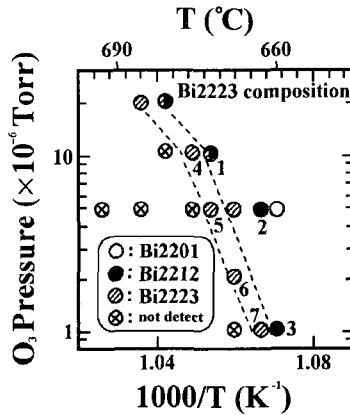


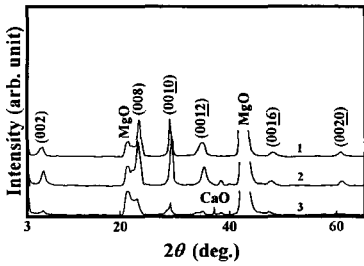
그림 2. Bi2223의 조성으로 제작한 박막의 생성상도

그림 2에 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3로 조성을 고정했을 때의 Bi 계 초전도상의 생성상도를 표시하였다. 그림 중 ○는 Bi2201상, ●은 Bi2212상, ⊙은 Bi2223상의 생성된 박막을 각각 나타내고 있다. ⊗는 XRD 패턴에서 BSCCO 상의 생성이 관찰되지 않았던 막을 나타낸다. 이들은 (002) 피크 위치가 이상적인 Bi2212상과 Bi2223상의 사이에 위치해 있고, 이들 상이 혼합된 혼합 결정 계의 생성을 나타내고 있다[3].

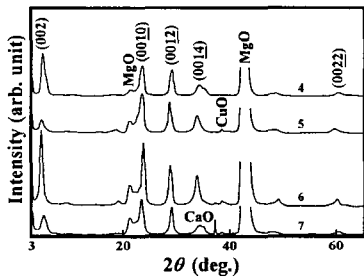
각 상의 생성 영역은 금속원소의 증기압 곡선과 동일한 양상으로 우측 하단 쪽으로 band 상태의 분포를 보이고 있다. 일정한 압력 선상에서 비교하면, 기판온도가 저온에서 고온 쪽으로 이동함에 따라 박막의 결정구조는 Bi2201 → Bi2212 → Bi2223으로 변화한다. 또한 기판온도가 일정한 선상에서는 가스 압력에 따라 동일한 양상의 변화가 보인다. 따라서 단위격자에서 c 축의 길이가 길어지면 그 생성 영역은 고온 저압 쪽으로 이동해 가는 것을 알 수 있다.

2. XRD에 의한 결정구조 해석

조성을 Bi2223에 고정한 경우에도 역시, Bi2201과 Bi2212상의 생성이 관찰되었다. 그림 3 (a), (b)는 그림 2의 생성상도에서 Bi2212상, Bi2223상이 생성된 박막의 XRD 패턴을 비교한 것이다. XRD 패턴의 번호는 그림 2의 샘플 번호를 나타낸다.



(a) Bi2212



(b) Bi2223

그림 3. 생성막의 XRD 회절 패턴.

그림 3(a)는 조성을 Bi2223로 고정했을 때 Bi2212상이 생성된 박막의 XRD 패턴으로 피크는 모두 *c*축으로 배향된 Bi2212(00 l)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[4].

그림 3(b)는 그림 2의 상도에서 Bi2223상이 생성된 박막의 XRD 패턴을 비교한 것이다. 피크는 *c* 축으로 배향된 Bi2223상(00 l)을 보이고 있으며, 여기에서도 약간의 CuO의 석출을 관찰할 수 있다. 또한 낮은 산화가스압으로 성장한 샘플(샘플

6, 7)에서는 그림 3(a)와 동일한 양상으로 CaO가 생성되고 있음을 알 수 있다.

Ca의 산화에 의한 CaO의 생성 엔탈피는 -635 kJ/mol, CuO는 -266 kJ/mol으로[5] Ca는 Cu에 비하면 매우 산화하기 쉬운 원소라는 것을 알 수 있다. 또한 BSCCO 계의 산소 1 mol에 대한 화학적 안정성(생성 엔탈피)은 Bi2201 > Bi2212 > Bi2223이므로[6] 같은 온도에서 Bi2223상이 생성되기 위해서는 Bi2212상보다 많은 산소나 산화력을 필요로 한다. 즉, 낮은 산화가스압에서는 Bi2223상의 생성에 필요한 산소량이 채워지지 않고, 부분적으로 낮은 산소압에서도 안정된 상인 CaO가 생성된 것이라 판단된다.

3. 일정한 기판온도, 가스압 조건에서 Bi 계 초전도상의 상태도

지금까지는 일정한 박막조성(Bi2223)으로 기판온도와 산화가스압을 변화시키며 각 상의 생성 영역을 탐구하였다. 여기서는 반대로 일정한 기판온도와 산화가스압 조건에서 박막 조성 변화에 따른 생성상의 차이를 조사했다. 그림 4는 기판온도 675 °C, 가스압 5×10⁻⁶ Torr에서 각 원소의 증발량을 조절하여 조성을 바꿔 성장한 경우의 상도이다.

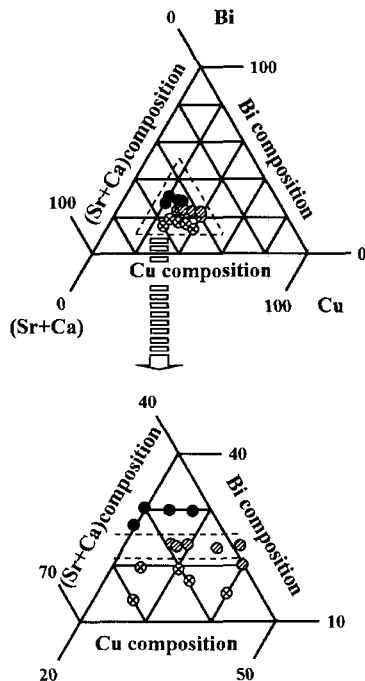


그림 4. Bi계 초전도상의 상태도. (기판온도 675 °C, 가스압 5×10⁻⁶ Torr)

그림에서 ○, ● 및 ⊙는 각각 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성된 막을 나타낸다. 그림으로부터 Bi2201, Bi2212, Bi2223 각 상은 각각의 화학양론에 따라 band 상의 영역으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 이 영역은 각 생성 상 Cu와 Sr+Ca의 양에 대해 다소 허용범위가 있으나 Bi 원소의 함유량에 대해서는 허용범위가 거의 없음을 나타내고 있다. 각 상의 생성 영역의 위치 관계로부터 Bi 원소의 양이 어느 정도 생성막의 결정구조를 결정하는 것을 알 수 있다.

벌크의 평형 상태도에 관한 연구에서는 Bi 계 초전도상의 생성은 매우 좁은 범위로 한정되고 [6]-[9], 이상 생성물의 성장을 막는 것은 곤란하다는 것을 지적되고 있다.

조성은 평형 반응과정에서 결정생성 프로세스를 논의할 때 가장 본질적인 파라미터이다. 원료의 혼합, 확산 및 용해 등 열역학적인 파라미터는 모두 이 조성비에 강하게 의존한다. 따라서 벌크 시료를 이용한 조성과 생성상의 관련성을 다룬 연구는 상당히 진척되어 있는 실정이다. 박막제작시 결정화 프로세스는 비평형 반응으로 입자의 보유 에너지와 표면 확산 효과도 함께 고려해 넣을 필요가 있다.

IV. 결론

Bi 원소의 증발에 페르테이 컵을 이용하여 이온 빔 스피터에 의한 동시 증착으로 제작한 Bi 계 산화물 초전도체의 생성 조건을 밝혔다. Bi 계 산화물 초전도체는 다수의 상(Bi₂Sr₂Ca_nCu_{n+1}; n=0, 1, 2)이 존재한다. 이들 상 가운데 높은 전이온도를 나타낸 Bi2223상(n=2)에 박막 조성을 고정하여 성막한 결과, 기판 온도 및 산화 가스압을 최적화함으로써 각 상의 단상막을 얻을 수 있었다. 아울러 산화물 초전도 박막을 성막 할 때 다음과 같이 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

- (1) 박막조성을 Bi2223로 설정했음에도 불구하고, 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) 생성막의 XRD 피크는 기판 온도에 따라 연속적으로 변화했다. 이는 각각의 (Bi2201, Bi2212, Bi2223)이 결정 구조 내에 혼합되어 있는 혼합 결정계의 존재를 시사하는 것이다.
- (4) 일정한 기판온도와 산화가스압 조건에서 박막 조성 변화에 따른 생성상의 차이를 조사한 결과, 각 상의 생성 영역의 위치 관계로부터 Bi 원소의 양이 어느 정도 생성막의 결정구조를 결정한다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] G. J. Ruthton, R. O'Shea, and R. K. Fitch' "The performance of the twin wire electrostatic charged particle oscillator", Vacuum, Vol. 21, No. 10, pp. 449-452, 1971.
- [2] G. J. Ruthton, K. R. O'shea, and R. K. Fitch, "Modes of operation of an electrostatic ion gun", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 6, pp. 1167-1172, 1973.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Y. Idemoto, K. Shizuka, Y. Yasuda, and K. Fueki, "Standard enthalpies of formation of member oxides in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Physica C, 211, pp. 36-44, 1993.
- [6] Y. Idemoto, T. Toda, and K. Fueki, "Comparison of Bi-rich and Cu-rich oxides of the Bi-2212 phase", Physica C, 249, pp. 123-132, 1995.
- [7] R. Müller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki, and L. J. Gaucker, "Compositional range of the Bi₂Sr₂CaCu₂O_x high T_c-superconductor and its surrounding phases", Physica C, 203, pp. 299-314, 1992.
- [8] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimonura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, and M. Takano, "Phases and their relations in the Bi-Sr-Cu-O system", Physica C, 159, pp. 93-104, 1989.
- [9] C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, and M. D. Hill, "Phase equilibria and crystal chemistry in portions of the system SrO-CaO-1/2Bi₂O₃-CuO:V, the system SrO-CaO-1/2Bi₂O₃", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 77, No. 8, pp. 2173-2178, 1994.