Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 10, PP. 1123~1132. 1994.

# MOCVD법을 이용한 Bi-2212계 초전도박막 제조 및 특성에 관한 연구

장건익* · 김호인 · 박인길* · 김호기
*한국과학기술원 전자세라믹 재료연구센터
한국과학기술원 무기재료공학과
(1994년 5월 25일 접수)

# Preparation and Characterization of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Thin Film by Metal Organic Chemical Vapor Deposition

**Gun-Eik Jang*, Ho-In Kim, In-Kil Park* and Ho-Gi Kim**
*Electronic Ceramic Material Research Center, KAIST
Dept. of Ceramic Science and Eng., KAIST
(Received May 25, 1994)

## 요 약

MOCVD방식을 이용하여 MgO와 $LaAlO_3$ 기판 위에 Bi-Sr-Ca-Cu-O 초전도 박막을 제조하였다. MgO와 $LaAlO_3$ 기판 위에 증착된 박막의 임계온도값은 각각 64 K와 70 K로 나타났다. 또한 $LaAlO_3$ 기판 위에 증착된 필름의 임계 전류밀도값은 약 $10^4$ A/cm$^2$였다. 700℃ 3시간 열처리 후 $LaAlO_3$ 기판 위에 증착된 박막의 임계온도는 70 K에서 74 K로 향상되었다.

## ABSTRACT

Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor thin films were prepared on MgO and $LaAlO_3$ substrates by MOCVD technique. The films deposited on MgO and $LaAlO_3$ substrates became superconducting at 64 K and 70 K respectively. The measured critical current density of thin film deposited on $LaAlO_3$ substrate was around $10^4$ A/cm$^2$. After annealing at 700℃ for 3 hours, the critical transition temperature(Tc) of films deposited on $LaAlO_3$ was changed from 70 K to 74 K.

## 1. 서 론

Bendorz와 Müller[1]에 의해 산화물에서 초전도성질이 발견된 이래, 1988년 Maeda[2] 등은 이러한 산화물의 삼성분계에 Calcium을 첨가하여 $SrO-(CuO_2Ca)_{n-1}-CuO-SrO$(n=$CuO_2$ layer 수)의 perovskite 구조가 BiO layer 사이에 적층되는 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$의 초전도상을 발표하였다. 이후 Bi계 초전도체를 이용한 응용연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 그중 고온초전도체 박막에 대한 연구, 즉 조셉슨 접합을 이용한 전자소자, SQUID(Superconducting Quantum Interference Device), 고속컴퓨터용 스위치소자, 적외선 및 mm파 감지기 등에 많은 관심이 모아져 왔다. 하지만 초전도 박막의 실용화를 위해서는 무엇보다도 $10^5$ A/cm$^2$ 이상의 높은 임계전류밀도, 액체질소 온도 이상에서 사용 가능한 높은 임계온도는 물론 전이온도 폭이 작은 양질의 박막이 요구되고 있다.

MOCVD 방법을 이용한 고온초전도체 박막은 A.D. Berry et al.[3]과 J. Zhang et al.[4]에 많은 연구자들에 의해 활발히 연구되고 있지만, 단일상의 초전도박막 제조가 어렵고 특히 110 K의 임계온도를 갖는 단일 고온 초전도상을 제조하기란 매우 어려운 실정이다. 즉 in-situ로 박막을 제조하기 위해서는 적어도 750℃ 이상의 고온이 요구되고 있어 이와 같이 고온에서 증착시 기판과 박막 사이의 상호 확산이 일어나 이는 결국 박막의 초전도성을 감소시키는 결정적 역할을 하고 있다. 일반적으로 in-situ 초전도 박막제조시 박막은 저온상과 고온상의 혼합으로 이루어지며 임계에는 2201상인 반도체상이나 절연 산화물이 생성되어 임계전류밀도 저하의 원인이 되고 있다. 하지만 고온상 형성을 촉진시킬 목적으로 Pb를 첨가하고자 하는 시도는 J. Zhang et al.[4], K. Natori et al.[5]에

의해 꾸준히 연구되었으나 Pb의 휘발성이 매우 커서 Pb이온을 박막 내에 원하는 양만큼 증착시킬 수 없었으며 단일상의 고온초전도체의 제조는 불가능하였다. 최근에는 증착속도를 10~500 Å/hr 정도로 매우 느리게 함으로써 임계온도가 90 K 이상 되는 양호한 박막을 제조하였다는 보고가 있다.

본 실험에서는 양질의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계 초전도 박막을 얻기 위하여 *MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor* Deposition) 방법으로 박막을 제조하여 그 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 장치의 개략도이다. 운반기체로는 반응성이 거의 없는 Ar 기체를 사용하였으며 유량은 최고 용량이 500 sccm인 MFC(mass flow controller)를 사용하여 정확하게 조절하였다. 사용된 유기금속 화합물로는 Sr, Ca 그리고 Cu의 경우는 dpm 혹은 thd라 불리우는 탄소와 수소로 구성된 유기물에 원료 금속원소가 결합된 화합물을 사용하였으며, Bi는 triphenylbismuth[$Bi(ph)_3$]를 사용하였다. 원료로 사용된 유기금속 화합물은 자체 제작된 quartz boat에 담아서 원료를 증발시키기 위해 제작된 thermostatic hot bath에 장입하였으며 가열원으로는 heating coil을 사용하였다. 이때 온도제어는 PID 조절장치를 사용하여 1℃ 미만의 편차로 정확히 조절하였다. 원료는 $Bi(ph)_3$, $Cu(dpm)_2$, $Ca(dpm)_2$ 그리고 $Sr(dpm)_2$를 매 실험마다 0.1 g 정도 측량하여 순서대로 장입하고 증착실험 후 다시 꺼내어 측량을 함으로써 증착시 증발된 원료의 양과 증착에 기여한 양과의 상관관계를 조사 하였다. 이때 측량을 위해 사용된 저울은 전자 저울로써 $10^{-4}$ g까지 측정 가능하였다.

Ar 운반 가스는 미리 가열시켜 증발된 원료기체와 원활하게 섞이도록 하였으며 증발된 각각의 원료기체들이 반응관에 도달할 때까지 응축되는 것을 방지하기위해서 모든 gas 선을 230℃ 이상으로 가열하였다. 그리고 배출선을 설치하여 증착이 시작되기 전과 끝난 후에 원료기체가 반응관내에 유입되지 않도록 배려하였다. 산소는 반응관 바로 직전에 주입하여 운반된 원료가스와 혼합한후 내부관을 통하여 기판에 주입하였다. 기판은 가스흐름에 수직하게 세워 증착실험을 하였으며, 반응관은 내경 35 mm의 석영관을 사용하였고 외부에 수평식 전기 저항로를 장착하여 반응관내의 온도를 올려 주는 hot wall type으로 하였다. 기판의 온도는 기판에 직접 접촉하게 제작된 K-type 열전대를 사용하여 정확히 측정하였다. 진공 펌프로는 로타리 펌프를 사용하여 반응관의 진공을 약 $10^{-2}$ torr로 유지하였으며 반응관내의 압력은 convectron vacuum guage를 사용하여 감지하였다. 사용한 기판은 한면이 연마된 MgO(100)와 $LaAlO_3$(100)이며 아세톤, 에탄올 그리고 증류수에 차례로 담그어 초음파로 세척한 후 사용하였다.

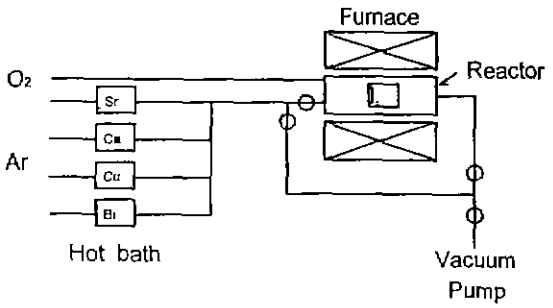



**Fig. 1.** Schematic diagram of MOCVD system.

증착된 박막의 상분석 및 결정립의 성장 방향을 조사하기 위하여 Cu(λ=1.5402 Å) target를 사용한 X-ray diffractormeter(Rigaku Co.)를 이용하였으며 증착 박막의 두께 및 표면의 미세구조 관찰은 주사 전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 증착된 박막의 성분 분석을 위하여 EDS(Energy dispersive spectroscopy, Phillips Model, 20 KeV electron probe)를 이용하였으며 분석은 증착층의 전반적인 조성 분석을 위하여 최대한 넓은 면적을 조사하였다. 초전도 시편의 임계온도(Tc)를 측정하기 위하여 시편의 온도에 따른 저항 변화를 액체 헬륨을 이용한 저온 냉각 장치(Lake Shore cryogenics)를 써서 사단자법으로 측정하였다. 접촉은 상온용 은페이스트를 써서 ohmic contact을 만들었으며 임계전류밀도는 동일한 장비를 사용하여 전류 변화에 따른 전압의 변화로 측정하였다. Tc와 Jc 측정장치의 전류원으로는 Keithley 228A Voltage/Current source를 사용하였고 전압은 정밀도가 10 nV인 HP 3547 Digital Multimeter로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 원료의 증발 거동

3.1.1. 증발온도에 따른 증발량의 변화

박막의 조성은 박막의 물성에 직접적인 영향을 줌으로 반응관에 주입하는 각 원료가스의 양을 정확하게 조절하는 것이 매우 중요하다. 각 원료의 증발량은 원료 물질이 안정한 온도 범위에서 온도가 증가함에 따라 증

가한다. 이 때 원료의 증발은 열활성화과정이므로 증발압력 $P_{evap}$와 이에 비례하는 증발 질량은 다음과 같은 온도의존성을 갖는다.

$$P_{evap} = C \exp(-E/kT))$$
$$\text{증발량} \propto P$$

증발량은 증발압력에 비례하므로 ln(질량 감소) vs. 1/T을 plot 하면 직선적인 관계를 얻을 수 있고 이를 토대로 임의의 증발온도에서 원료들의 증발량을 예측할 수 있다. Fig. 2는 온도 변화에 따른 각 원료의 증발량을 Arrhenius plot한 그래프이다. 그래프에서 자료점의 오른쪽에 붙어있는 'u' label은 1회 증발시킨 원료를 2회째 증발시켰을 때를 나타낸다.

$Bi(ph)_3$와 $Cu(dpm)_2$의 경우 run-to-run deviation과 측정 오차에 의한 편차가 있긴 하지만 그런대로 직선에 잘 들어맞는 것을 볼 수 있다. 2회째 증발시킨 자료점들도 직선에 잘 들어맞는데, 이는 한번 사용한 원료이더라도 재사용시에 별 문제없이 처음과 같은 증발 거동을 보이기 때문이다.

$Sr(dpm)_2$와 $Ca(dpm)_2$는 그런데로 직선에 들어맞기는 하지만 앞의 경우보다는 분산이 심한 것을 볼 수 있다. 이것은 이들 두 원료가 순수한 dpm 원료 외에 증발온도 및 증기압이 다른 유기용매와 그밖의 불순물을 상당량 포함하고 있기 때문이다.

3.1.2. 증발시간에 따른 증발량의 변화

일정한 온도에서 원료를 증발시킬 때 단위시간당 증발량은 항상 일정해야 한다. Fig. 3은 각 원료의 증발시간에 따른 증발량의 변화 그래프를 나타낸 도표이다.

위 도표로 비추어볼때 네가지 원료 모두가 직선에 잘 들어맞고 있다. 약간의 분산는 저울의 오차와 run-to-run deviation에 의한 것이다. $Sr(dpm)_2$와 $Ca(dpm)_2$ 원료의 점들은 직선에 잘들어 맞지만 이들 직선의 y축 절편값, 즉 증발시작 직전의 질량감소는 0이 아닌 상당히 큰 값을 보인다. 이것은 원료를 담은 hot bath의 온도를 설정온도까지 올리는 동안 원료에 섞여 있던 유기용매와 불순물들이 대부분 증발하기 때문이다. 이는 앞절 Fig. 2에서 이들 두 원료가 log(질량 감소) vs. 1/T의 직선을 잘 만족시키지 않을 뿐만 아니라 한번 사용한 원료는 직선에서 크게 벗어나는 것을 보고 예측했던 결론과 잘 일치하는 것이다. $Bi(ph)_3$와 $Cu(dpm)_2$ 원료는 직선을 그어보면 증발 직전의 증발량의 감소가 거의 0에 가깝다. 약간의 질량감소는 hot bath의 온도를 설정온도까지 올리는 동안 원료가 약간 증발한 것이다. 따라서 이들 두 원료는 유기용매나 불순물이 거의 포함되어 있지 않은

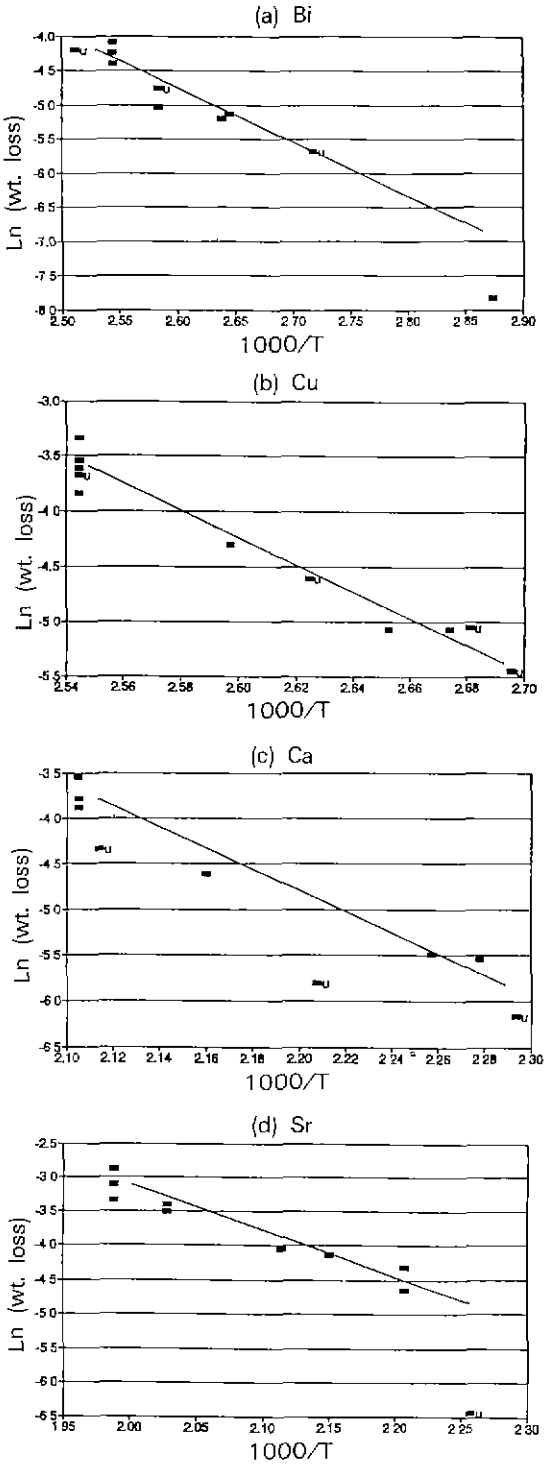



**Fig. 2.** Evaporation loss of sources vs. evaporation temperature curve, (a) Bi, (b) Cu, (c) Ca and (d) Sr.

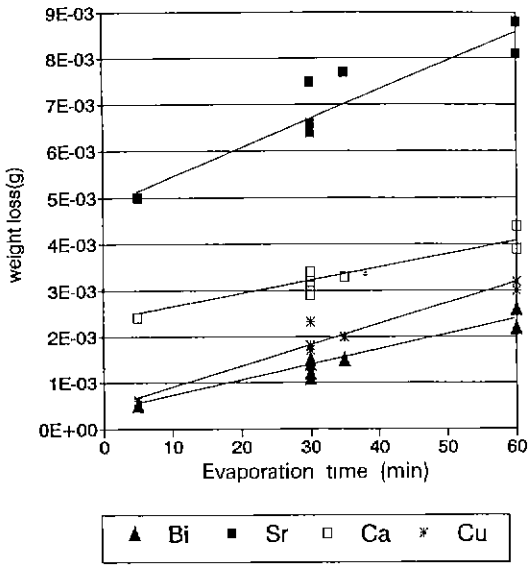



**Fig. 3.** Evaporation loss of sources vs. evaporation time curve.

**Table 1.** Deposition Condition

| | |
|---|---|
| • Deposition Temperature | : 780~820℃ |
| • Working Pressure | : 4 torr |
| • Deposition Time | : 30 min. |
| • Source : $Bi(ph)_3$, $Sr(dpm)_2$, $Ca(dpm)_2$, $Cu(dpm)_2$ | |
| • Temperature of Source evaporator | |
| Bi | : 108℃ |
| Cu | : 112℃ |
| Ca | : 190℃ |
| Sr | : 220℃ |
| • Oxygen flow | : 200 sccm |
| • Argon carrier gas flow | : 100 sccm/each source |
| • Cooling | : Furnace cooling |

매우 순수한 원료라 할 수 있다.

### 3.2. 증착온도에 따른 박막의 상형성 거동

증착 온도에 따른 증착 박막의 상형성 거동을 알아보기 위해서 각 원료의 증발 온도를 일정하게 유지하고 증착온도를 변화시켜 얻은 박막의 XRD pattern을 조사하였다. 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4는 증착 온도에 따른 증착 박막의 XRD pattern을 보여 주고있다. Fig. 4(a)는 780℃ 에서 증착한 박막으로 CuO와 MgO 기판의 peak가 잘 관찰되고 있는 반면 다른

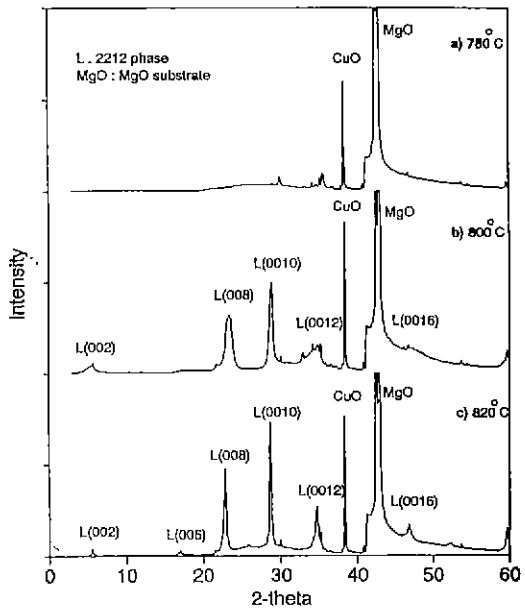



**Fig. 4.** XRD patterns of the films deposited at temperatures (a) 780℃ (b) 800℃ and (c) 820℃, respectively.

상들의 peak는 거의 관찰되지 않고 있다. 박막은 상당히 증착되었지만 별다른 peak가 관찰되지 않는 것으로 보아 상당량의 비정질 상이 형성된 것으로 볼 수 있다. 따라서 780℃ 에서 증착된 박막은 충분히 결정화되기에는 낮은 온도로 보인다. Fig. 4(b)는 800℃ 에서 증착한 박막이다. Fig. 4(a)와 달리 2212 초전도상이 잘 발달된 주상으로 관찰되었다. 이때 관찰되는 초전도상의 XRD peak은 (002), (006), (008), … 등 (00l) peak만 관찰되었으며 이것은 박막의 c-축이 기판에 수직하게 일방향으로 성장했기 때문이다. Fig. 4(c)는 820℃ 에서 증착한 박막으로 (b)의 XRD 형태와 비슷하지만 peak가 더 깨끗하고 강하게 발달하였음을 알 수 있다. (a), (b) 그리고 (c) 모두 38.7°에서 peak가 크게 관찰되는데 CuO와 X-ray에서 여과가 잘 안된 $K_\beta$선에 의한 MgO 기판의 peak가 섞인 것이다.

### 3.3. 박막의 조성에 따른 상형성 변화

저온 초전도상의 화학 조성은 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$로써 흔히 2212상이라고도 부른다. 화학식에 따른 조성은 Bi, Sr, Cu가 각각 28.6 atomic% 정도이고 Ca는 14.3 atomic% 정도이다. 물론 실제 조성은 정확하게 화학식에 들어맞지 않고 Sr과 Ca이 약간 부족한 쪽에서 단일상 조성 범위가 존재한다. 이러한 조성 범위는 atomic%로 약 3~

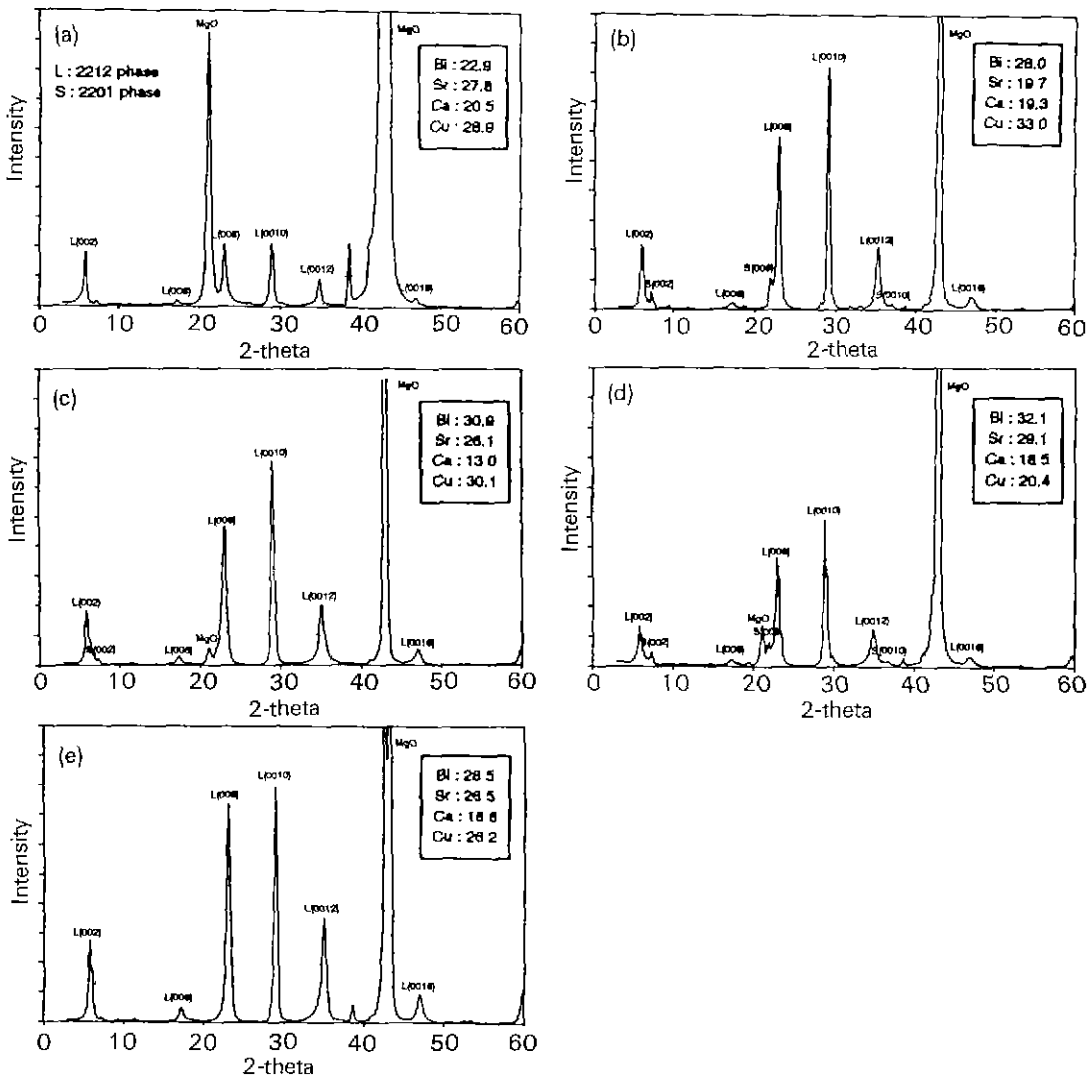



**Fig. 5.** XRD patterns of (a) Bi, (b) Sr, (c) Ca, (d) Cu deficient and (e) 2212 composition films, respectively.

4% 정도의 폭을 갖는 것으로 알려져 있으나 각 연구자마다 약간의 차이를 보이고 있다.

이 실험에서는 위의 2212 조성을 기준 조성으로 잡고 원료의 증발온도를 조절하여서 각 원소의 조성이 그 화학양론비를 벗어남에 따라 어떠한 상형성 거동을 보이는 지를 XRD및 EDS 분석을 통하여 연구하였다. Fig. 5는 박막의 조성에 따른 XRD pattern의 변화이며 각 박막의 조성은 XRD pattern 오른쪽 위 박스에 기재하였다. Fig. 5(a)는 Bi의 조성이 2212에 비해 부족한 박막의 XRD pattern이다. 전체적으로 2212 저온상의 peak들이 관찰되었지만 21.0°와 38.7°에서 저온상이 아닌 다른 peak들도 관찰되었다. 이는 38.7° peak는 $K_\beta$선에 의한 MgO (200)과 CuO로, 21.0° peak는 MgO(100) peak로 각각 indexing 할 수 있었다. 조성을 고려할 때 Sr, Ca, 그리고 Cu량이 많은데 비해 CuO 이외의 불순물 peak는 거의 관찰이 되지 않았다. 2212상의 XRD peak를 보면 peak to peak ratio가 맞지 않고 peak의 발달이 미미한 것을 볼 수 있었다. 이는 Bi의 부족으로 인한 상형성이 안정하게 이루어지지 않은 것으로 여겨진다. 또한 여분의 Sr, Ca, Cu는 2212상에 과다 고용되었거나 유리상을 형성했을 것으로 추측되는데 정확한 분석은 현재 진행중에 있다.

Fig. 5(b)는 Sr의 조성이 부족한 박막의 XRD pattern이다. Sr의 조성이 상당히 부족함에도 불구하고 XRD pa-

ttern은 2212 저온상이 대부분인 것으로 관찰되고 있다. 앞에서 밝힌 것처럼 원래 저온상은 Sr과 Ca이 부족한 영역에서 단일상을 형성하고 Sr과 Ca는 서로 어느 정도 범위까지 서로 치환이 가능하기 때문에 부족한 Sr 자리에 상당량의 Ca이 치환해 들어간것으로 보인다. 약간 관찰되는 2201 반도체상은 전체적인 Sr과 Ca의 조성 부족 때문에 단일 저온상을 형성하지 못하고 일부가 반도체상으로 형성된 것으로 보인다.

Fig. 5(c)는 Ca의 조성이 약간 부족한 박막의 XRD pattern이다. 2212 저온상이 대부분인 것으로 관찰되고 2201 반도체상이 약하게 관찰 되고있다. 2212 저온상이 형성되고 Ca의 조성이 부족해서 Ca이 거의 없는 2201 반도체상이 함께 형성된 것으로 보인다.

Fig. 5(d)는 Cu의 조성이 부족한 박막의 XRD pattern이다. 역시 (c)와 비슷하게 2212 저온상과 2201 반도체상의 peak가 같이 관찰되고 있다. 2212 단일상을 형성하기에는 Cu량이 부족하기 때문에 Cu조성이 적은 2201 반도체상이 함께 형성된것으로 보인다. 2201이 형성되면 약간의 Ca excess가 예상되지만 다른 peak는 관찰되지 않아 저온상과 반도체상에 Ca가 거의 모두 고용된 것으로 보여진다.

Fig. 5(e)는 조성이 2212에 아주 가까운 박막의 XRD pattern이다. 다른 상의 peak는 거의 관찰되지 않고 2212 저온상의 peak가 잘 발달한 것을 볼 수 있다. 위의 결과들로 비추어 볼 때 조성이 2212에 근접할수록 단일 저온상이 형성되며 조성이 2212에서 벗어나면 적절한 비율로 반도체상과 저온상이 같이 형성되는것으로 추측할 수 있다. Sr과 Ca은 어느 정도 서로 치환이 가능하며 2212 단일상은 상당히 넓은 조성 범위에서 형성되는 것으로 보인다.

**Table 2.** Deposition Condition

| | |
|---|---|
| • Deposition Temperature | : 820℃ |
| • Working Pressure | : 7 torr |
| • Deposition Time | : 5~60 min. |
| • Source : $Bi(ph)_3$, $Sr(dpm)_2$, $Ca(dpm)_2$, $Cu(dpm)_2$ | |
| • Temperature of Source evaporator | |
| Bi | : 106℃ |
| Cu | : 114℃ |
| Ca | : 180℃ |
| Sr | : 230℃ |
| • Oxygen flow | : 200 sccm |
| • Argon carrier gas flow | : 100 sccm/each source |
| • Cooling | : Furnace cooling |

### 3.4. 증착시간에 따른 박막의 XRD 변화

박막이 증착시간에 따라 어떤 상형성 거동을 보이는가 알아보기 위해 같은 조건에서 증착시간을 각각 5분, 30분 그리고 60분씩 하여 증착한 박막의 XRD pattern을 관찰해 보았다. Table 2는 이때의 증착조건을 나타내는 도표이다. Fig. 6에는 증착시간에 따른 XRD pattern의 변화를 나타내었다. Fig. 6을 보면 증착시간이 증가함에 따라 (00$\ell$) peak의 강도가 증가하고 있다. 이는 증착박막의 두께가 증착시간에 따라 증가하기 때문이다. 증착초기부터 60분 증착까지 다른 상은 거의 보이지 않고 저온상이 잘 발달함을 알 수 있다.

Fig. 6의 XRD peak의 위치를 이용해서 증착시간이 5분에서 30분, 60분으로 증가함에 따라 c축 길이가 어떻게 변하는가를 알아보았다. Peak의 위치는 각각의 MgO 기판의 peak의 2-theta값을 같게 보정한 후 결정하는데, 기판 peak의 위치가 모두 같아서 보정없이 계산을 하였다. 격자상수 계산은 보통 오차를 줄이기 위해서 2-theta값이 큰 것을 사용하므로 (00$\ell$) familly 중 2-theta 값이 큰 60° 부근의 (0020) peak를 사용하였다. Fig. 7에 증착 시간에 따른 c-축 길이와 α-step으로 측정한 박막의 두께를 나타내었다. 증착시간이 증가함에 따라 c축 길이가 감소하였는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. MgO의 격자 상수는 문헌 조사에서 밝혔듯이 4.2 Å으로

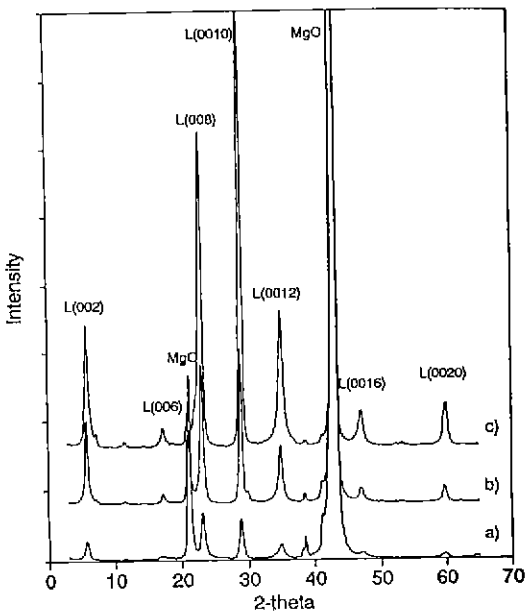



**Fig. 6.** XRD patterns of the films with its deposition time (a) 5 min., (b) 30 min. and (c) 60 min.

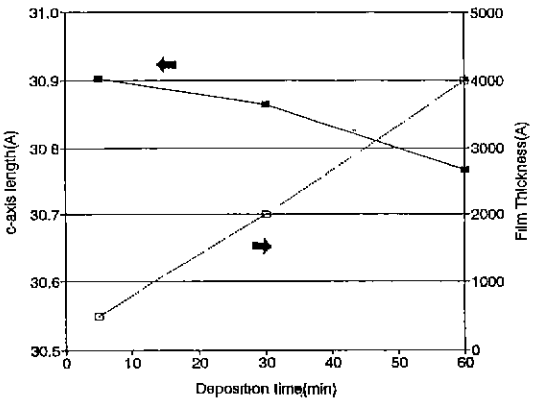
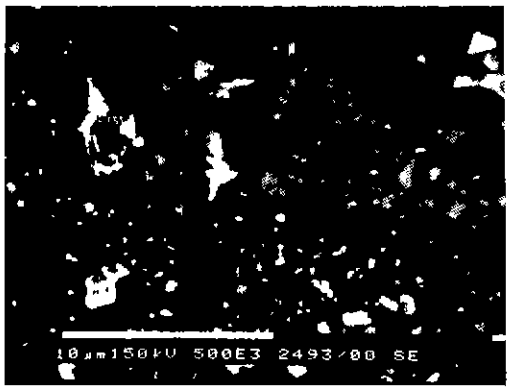



**Fig. 7.** C-axis length vs. deposition time.

a=b=5.39 Å인 Bi계 초전도상보다 작아 계면에서 압축 변위가 발생하므로 c-축 길이가 늘어나게 된다. 박막이 두꺼워지면 전위가 생성되고 입자들이 접촉하면서 압축 응력이 완화되므로 정상값의 c-축 길이를 보인다. 박막의 두께는 5분, 30분 그리고 60분 증착한 박막이 500 Å, 2000 Å 그리고 4000 Å이다. 측정 오차를 고려하면 증착 시간에 따라 증착두께도 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은 위의 5분, 30분 그리고 60분 증착한 박막의 SEM 사진을 실었다. 5분 증착한 박막의 경우 평평한 박막이 형성되고 그 위에 아주 조그마한 이차상이 여기저기 보인다. 이것이 30분, 60분 증착시간이 증가하면서 박막 두께도 증가하지만 이차상의 입자들이 계속 크게 자라는 것을 볼 수 있었다. 이차상들은 박막의 미세구조에 좋지 않은 영향을 주는데 왜 이러한 이차상이 형성되는지는 현재 분석 중에 있다.

이들 박막의 전기적 물성 변화를 알아보기 위해 각각의 임계온도를 측정하였다. Fig. 9는 이들의 임계온도 측정 곡선이다. 5분 증착한 박막은 $T_{co}$가 시작되어 저항이 감소하다가 20 K까지도 저항이 0에 이르지 못하고 길게 꼬리를 형성하고 있다. 30분과 60분 증착한 박막은 각각 63 K와 67 K의 임계온도값을 보인다. 5분 증착한 박막은 너무 얇아서 박막 내의 이차상 등의 영향으로 초전도 channel이 완전히 형성되지 못해서 저항이 0에 도달하지 못한 것으로 보인다. 박막의 두께가 증가하면서 임계온도값(R=0)도 증가하는데 이는 첫째 박막의 두께가 충분히 두꺼워지면서 초전도 channel이 용이하게 형성될 수 있고, 둘째 앞에서 XRD peak의 위치로 계산한 c축 길이로 예측했던 것처럼 응력완화에 의한 상의 안정화와 관련이 있는 것으로 생각할 수 있다.




(a)

(b)

(c)

**Fig. 8.** SEM morphology of the films deposited for (a) 5 min., (b) 30 min. and (c) 60 min.

### 3.5. 증착 기판에 따른 증착 박막의 물성 변화

이 실험에서는 증착용 기판으로 MgO(100)와 $LaAlO_3$ 기판을 사용하였다. MgO 기판은 격자상수가 4.2 Å으로 a=b=5.39 Å인 초전도체 박막과 불일치가 많은 편이지만 결정구조가 perovskite 구조로 Bi계 초전도체와 같고

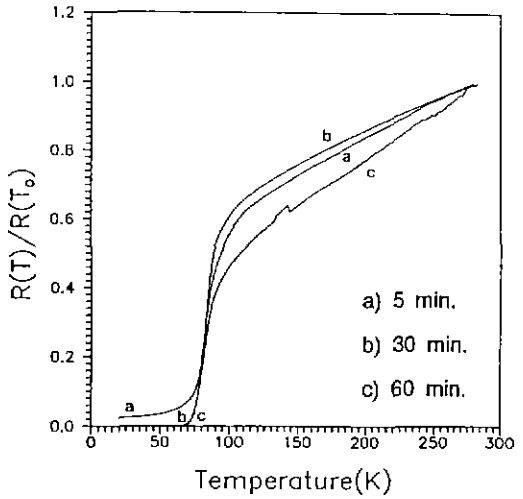



**Fig. 9.** R-T curve of the films (a) 5min., (b) 30mm. and (c) 60min. deposited.

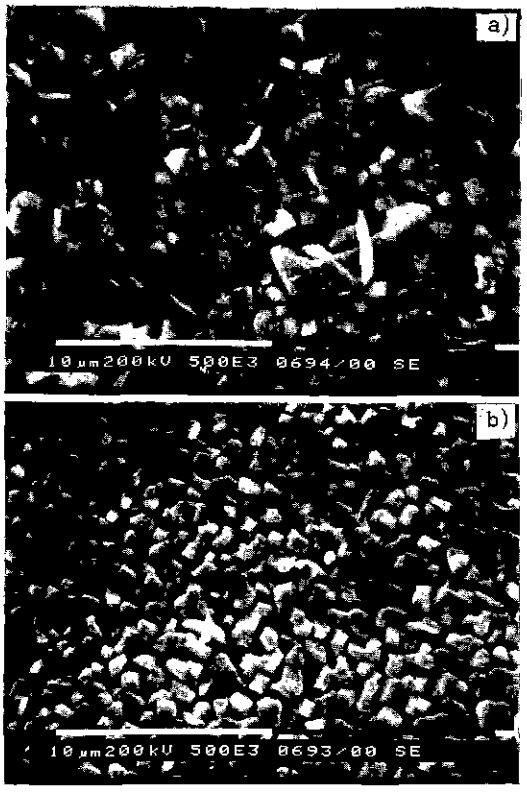



**Fig. 10.** SEM morphology of the films deposited on (a) MgO and (b) $LaAlO_3$ substrates.

값이 싸서 초전도 박막의 증착에 널리 사용되는 기판이다. 반면에 $LaAlO_3$ 기판은 격자상수가 5.36 Å으로 불

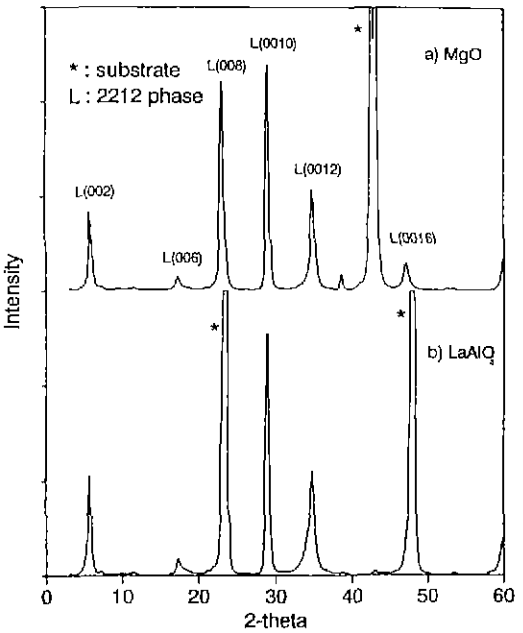



**Fig. 11.** XRD patterns of the films deposited on (a) MgO and (b) $LaAlO_3$ substrates.

일치가 아주 적어 초전도 박막을 증착하기에는 매우 유리하지만 가격이 비싼게 흠이다.

저온 단일상 실험조건에서 MgO와 $LaAlO_3$ 기판을 사용하여 박막을 증착하였다. Fig. 10은 MgO 기판과 $LaAlO_3$ 기판에 증착한 박막의 SEM 사진이다. Fig. 10(a)가 MgO 기판 위에 증착한 박막으로 평평한 박막 위에 이차상이 무질서하게 일어난 모습을 보여주고 있다. Fig. 10(b)는 $LaAlO_3$ 기판위에 증착한 박막으로 Fig. 10(a)처럼 평평한 박막위에 이차상이 일어난 모습이지만 (a)보다 훨씬 더 조밀하고 방향성이 강하게 나타나고 있다. 이것은 $LaAlO_3$ 기판의 불일치(mismatch)가 MgO 기판보다 훨씬 적은 것과 관련이 있어 보인다. Fig. 11은 이들 박막의 XRD pattern이다. Fig. 11(a)가 MgO, Fig. 11(b)가 $LaAlO_3$ 기판위에 증착한 것으로 기판 peak를 제외하면 둘다 c-축 배향을 갖는 잘 발달된 XRD pattern을 갖는다. Fig. 12는 이들 박막의 임계온도를 측정한 R-T curve이다. MgO 박막 위의 초전도 박막이 약 64 K의 임계온도를 갖는 것에 비해 $LaAlO_3$ 기판위에 증착한 초전도 박막은 70 K의 임계온도를 갖는다. 이렇게 $LaAlO_3$ 기판위에 증착한 박막이 MgO 기판위에 증착한 박막보다 더 좋은 물성을 갖는 것은 기판과 박막 사이의 적은 불일치로 정합변위(coherency strain)가 적어 상안정화가 쉽기 때문이라 사료된다.

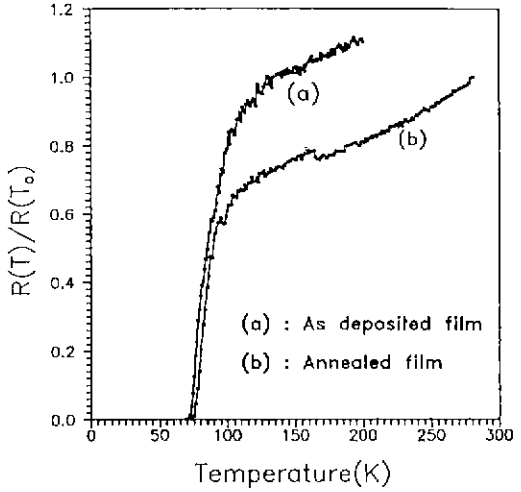



**Fig. 12.** R-T curves of the films deposited on (a) MgO and (b) $LaAlO_3$ substrates.

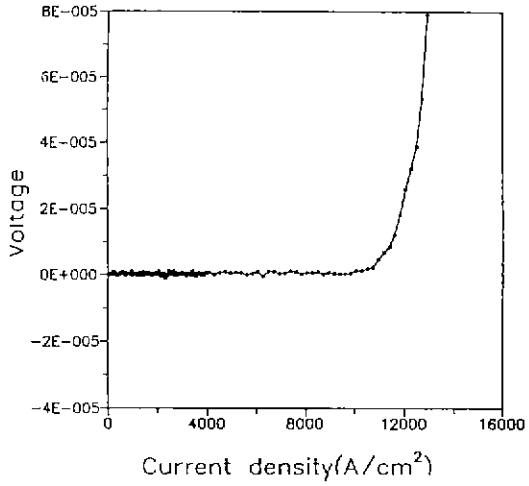



**Fig. 13.** Critical current density of the film deposited on $LaAlO_3$.

Fig. 13은 앞의 $LaAlO_3$ 기판위에 증착한 박막의 임계전류밀도를 65 K에서 측정한 그래프이다. 약 $1\times10^1$ A/cm$^2$ 정도의 임계전류밀도값을 보인다.

### 3.6. 열처리 후 초전도 박막의 물성 변화

증착된 박막을 열처리하면 일반적으로 더 나은 초전도성을 얻을 수 있는 것으로 알려져있다. 이는 열처리를 하는 동안 미처 초전도상으로 형성되지 못했던 이차상들이 확산 반응을 통해 초전도 상으로 형성되고 치밀화 및 상의 안정화가 일어나기 때문으로 생각되고 있다.

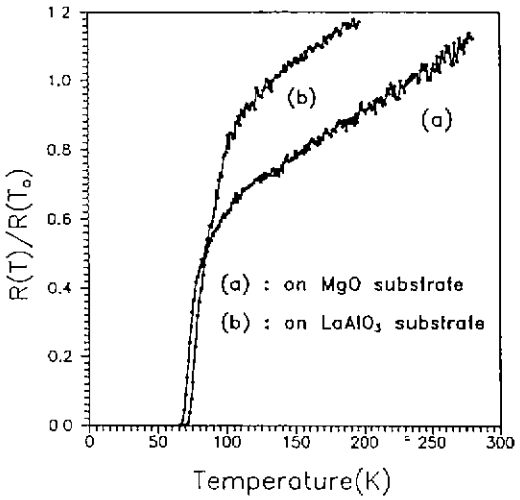



**Fig. 14.** R-T curves of the films (a) as-deposited and (b) annealed at 700℃ for 3 hr under low vacuum after deposition, respectively.

따라서 본 실험에서도 박막 증착후 열처리하여, 처리하지 않은 박막과 특성을 비교해 보았다. 열처리는 증착후 반응관에 장입한 상태로 공기 분위기에서 700℃ 에서 3시간 동안 하였다. Fig. 14는 증착한 그대로의 박막과 증착후 700℃ 에서 3시간 동안 열처리한 박막의 임계온도를 측정한 저항-온도 곡선이다. (a)는 증착한 그대로의 박막으로 앞에서 본 것처럼 70 K의 임계온도값을 갖는 반면 열처리한 (b)는 약 74 K의 임계온도값을 보이고 있다. 역시 예상한 것처럼 열처리한 박막의 임계온도값이 높게 나오는 것을 볼 수 있다.

## 4. 결 론

1. 박막 증착에 적절한 온도는 820℃ 부근으로 온도가 낮으면 결정화가 불충분해졌다.

2. 원료 증발온도를 조절함으로써 박막조성을 조절할 수 있었고 박막의 조성이 2212 조성에 근접함에 따라 단일 저온상 박막을 얻을 수 있었다.

3. 증착초기부터 박막은 2212상으로 증착되었고 증착시간을 길게함에 따라 이차상이 발달해 미세구조의 저하를 가져왔다.

4. 박막의 두께가 증가 할수록 c-축 길이가 감소하고 더 높은 임계온도값을 보였다.

5. MgO 기판보다 $LaAlO_3$ 기판위에 증착한 박막이 더 높은 임계온도값을 보였으며 이 박막의 임계온도는 70 K, 임계전류밀도는 65 K에서 약 $1\times10^4$ A/cm$^2$값을 보였다.

6. 열처리한 박막이 증착한 그대로의 박막보다 더 높은 임계온도값을 보였다.

## REFERENCES


1. J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986).
2. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, "A New High-Tc Oxide Superconductor Without a Rare Earth Element," *Jap. J. Appl. Phys. Lett.*, **27**(2), 209 (1988).
3. A. D. Berry, R. T. Holm, E. J. Cukauskas, M. Fatami, D. K. Gaskill, R. Kaplan and W. B. Fox, "Growth of Superconducting Thin Films of Bismuth-Strontium-Calcium-Copper Oxide Organometallic Chemical Vapor Deposition," *J. Crys. Grow.*, **92**, 344 (1988).
4. J.M. Zhang, H.O. Marcy, L.M. Tonge, B.W. Wessels, T.T. Marks and C.R. Kannewurf, "Organometallic Chemical Vapor Deposition of Superconducting High Tc Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **55**(18), 1906 (1989).
5. K. Natori, S.I. Yoshizawa, J. Yoshino and H. Kukimoto, "Preparation of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Films Grown by Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Lett.*, **29**(6), L930 (1990).