

BiSrCaCuO/Bi(Pb)SrCaCuO의 다층구조를 갖는 초전도 박막의 성장 및 특성*

문 광 석 · 권 태 하

부산수산대학교

(1994년 8월 25일 접수)

Growth and Characterization of Superconducting Thin Films of BiSrCaCuO/Bi(Pb)SrCaCuO Multilayers

Kwang-Seok MOON and Tae-Ha KWON

National Fisheries University of Pusan

(Received August 25, 1994)

We have prepared superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O thin films by RF magnetron sputtering technique, on heated MgO(100) substrates. Sputtering was carried out in a mixture of argon and oxygen(10%) and the pressure was maintained at 5 mTorr during deposition. The substrate temperature was maintained 400°C during deposition.

The films sputtered were amorphous and insulating. All the films became superconducting by annealing. The films annealed at 880°C for 30 minutes in air showed high- T_c phase with zero resistivity of 93K. These results indicate that the growth of the high- T_c phase is promoted by the presence of Pb at annealing temperature.

서 론

초전도체는 고밀도의 집적회로에서 발생하는 열에 대한 문제를 해결할 수 있어서, 집적회로의 집적도를 높일 수 있을 뿐만 아니라, 속도도 향상시킬 수 있다. Josephson 접합(Junction)을 이용한 스위치 소자의 전환시간은, 소자의 크기에 관계가 있지만, pico-second 이하가 가능하며¹⁾, 전기적 특성도 우수하다. 이러한 소자들은 초소

형, 초고속 컴퓨터의 실현을 가능하게 한다. 저자 기의 100억분의 1까지 측정할 수 있는 초전도 양자간섭장치(SQUID : superconducting quantum interference devices)는 의학, 군사 등의 분야에서 중요한 역할을 하고 있다. 또 많은 잠재력을 가지고 있는 초전도 트랜지스터도 개발 가능성을 암시하고 있다. 이러한 소자의 제조에 적합한 형태와 재료 중의 하나는 박막형과 BiSrCa-CuO계의 초전도체이다.

* 이 연구는 1992년도 한국과학재단 연구지원에 의한 결과임
과제번호 : 911-0809-022-2

Mei 등²¹⁾은 RF sputter를 이용하여, 소결된 초전도체를 SrTiO₃ 기판에 증착시킨 후, 840℃의 공기 중에서 40 시간 열처리해서 BiPbSrCaCuO의 박막 초전도체를 만들었으며, 이의 임계온도가 104K인 것을 발표하였다. Hayakawa 등³¹⁾은 MgO(100) 기판을 가열하지 않고 BiSrCaCuO를 RF magnetron sputter를 이용해서 증착한 후 Pb를 첨가하고, 고온초전도상을 얻기 위해서, 열처리 온도 및 시간에 따른 특성을 조사하였다. 이들은 850℃에서 3시간 열처리한 후 또다시 835℃에서 5시간 정도 재 열처리하면 고온초전도상이 나타난다고 발표하였다.

Jedamzik 등⁴¹⁾은 RF magnetron sputtering 기술을 이용해서 MgO(100) 기판을 537℃로 가열하여 Bi(Pb)SrCaCuO계 박막을 성장시킨 후, 600℃에서 5분간 열처리한 초전도 박막이 82K의 임계온도를 나타내는 것을 관찰하였다. Kuroda 등⁵¹⁾은 RF magnetron sputtering 방법으로 MgO(100) 기판에 상기 재료의 박막을 660℃의 N₂O/O₂ 분위기에서 성장시켰을 때, 이의 임계온도가 77K 라는 것을 보고하였다. 일련의 이들 보고에 의하면, 열처리 온도가 낮으면 임계온도가 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 BiSrCaCuO계의 초전도 재료를 조성비에 따라 잘 혼합해서 세라믹 형태로 소결하여 타게트를 만들어서 RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 MgO 기판위에 초전도 박막을 성장시켰다. 고온 초전도상의 형성에 도움을 주는 것으로 알려진 Pb를 첨가하여 초전도 박막을 성장 시켰으며, BiSrCaCuO와 Bi(Pb)SrCaCuO의 다층 구조의 초전도 박막도 만들었다. 이렇게 제조한 초전도 박막의 조성비 및 구조, 표면상태, 임계온도, 임계전류밀도 등의 특성을 조사하였다.

Bi-계 산화물 초전도체의 구조 및 특성

Bi-계 초전도체에 대한 구조 해석은 많은 연구진에 의해 독립적으로 추진되어 거의 일치된 결론

이 얻어지고 있다⁶⁻⁸⁾. 최근까지 밝혀진 바에 의하면 임계온도가 80K인 저온상은 Bi₂(Sr, Ca)₂Cu₂O_y의 구조식을 가지며 a=b=5.39 Å, c=30.73 Å의 tetragonal의 구조를 가진다. 그러나 이 tetragonal 구조의 b축 방향으로 5배의 주기로써 규칙성을 가지고 있는 부분이 있다는 것이 전자 회절 분석으로부터 알려졌다. 따라서 단위포는 보다 더 커지게 되어 a=5.39 Å, b=26.95 Å 그리고 c=30.73 Å으로서 전체적으로 orthorhombic 구조를 가지게 되지만 일반적으로 Bi-계 초전도체는 tetragonal의 구조로 취급하고 있다.

Bi-계 초전도체 구조에서는 Cu-O층은 보이지만 Y-계 초전도체에서 보였던 Cu-O 사슬이 보이지 않는 것이 특징이다. Cu-O 층의 수를 n이라 할 때, Bi-계 초전도체의 구조는 Bi-O 층 사이에 Cu-O 층이 1개(n=1)인 경우 그 구조식은 Bi₂Sr₂CuO_y(Bi-2201)가 되며, 이것은 임계 온도가 7-20K이고 c축의 길이는 약 24.6Å이다. Cu-O 층이 2개(n=2)인 경우는 Bi₂Sr₂CaCu₂O_y(Bi-2211)는 T_c가 약 80K이고 c축의 길이는 약 30.7Å이며, 층이 세 개(n=3)인 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y(Bi-2223)는 T_c가 110K, c축이 38.1Å로 알려져 있다. n=2의 구조에서 보면 이 Bi-계는 번갈아 놓여 있는 이중 Bi-O층과 나란한 이중의 Cu-O층이 번갈아 놓여있는 구조를 이루고 있고, Cu-O층 사이에 Ca이, Cu-O층과 Bi-O층 사이에 Sr이 놓여져 있다. 즉 산소가 결핍된 Sr-(Bi, Cu)-O와 Ca-Cu-O perovskite 구조가 겹친 상태에서 Bi-O 층에 있는 4개의 Bi-O면이 정사각형이 되도록 놓여져 있다. 그리고 이 구조에서 두 개의 Bi-O층 사이에 있는 Cu-O층의 수에 따라 Bi-O층 사이의 거리가 달라지며 T_c는 이들 층 간의 거리와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Bi-계 초전도체에서 Ca를 CaCuO₂ 형태로 첨가시킬 때 CuO층이 늘어나 임계 온도가 상승하는 이유에 대해서 Nakamura 등⁹⁾은 다음과 같이 설명하고 있다. n=1의 Bi-2201의 경우는 CuO₂²⁻면이 SrO면의 산소를 공유하여 팔면체의 구조를 갖고 있어 La₂CuO₄의 구조를 기본으로

한 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 초전도체와 유사하다. 그러나 Sr이 2 가, La가 3 가 이기 때문에 $\text{La}_2\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 에서는 CuO_2^{2-} 면이 위와 아래에 있는 LaO^+ 면과 전기적인 중성 조건을 만족한다. 그러나 Bi-2201에서는 SrO면이 중성이기 때문에, CuO_2^{2-} 면은 SrO면 위에 있는 BiO^+ 면과 중성 조건을 만족해야 한다. 그래서 사실상 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ 와 같은 이상적인 조성의 물질은 존재하기 어렵고, SrO면 상의 Sr^{2+} 의 일부에 Bi^{3+} 가 부분 치환된 형태를 가진 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1-z}\text{O}_8$ ($0.1 < x < 0.5$, $0 < z < 0.5$)의 조성을 가진 것이 더 안정하게 존재한다는 것이 밝혀진 바 있다. 이 Bi-2201에 Ca를 CaCuO_2 의 형태로 첨가시켜 만든 Bi-2212 ($n=2$)에서는 T_c 가 80K까지 상승하며 이 구조는 대략 같은 T_c 를 가지는 Y-계 초전도체와 비교해 볼 때 구조상 놀라울 정도로 일치한다. 즉 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-2}$ ($=Y-124$)에 존재하는 두개의 CuO_{1-x} 사슬면에 Bi-2212의 BiO^{2+} 2층 층에 대응시키면, 그 층들을 사이에 끼고 있는 것은 양쪽 다 알칼리토류의 BaO와 SrO의 중성면이고, CuO_2^{2-} 면은 Y-124에서는 BaO면과 Y^{3+} , Bi-2212에서는 SrO면과 Ca^{2+} 이다. 즉 Y^{3+} 산소 결합면은 그것과 가까이 있는 CuO_2^{2-} 면을 안정시키고, Bi-2212 상에서 Ca^{2+} 산소 결합면은 CuO_2^{2-} 을 안정시켜 T_c 를 대폭 상승시키게 된다.

Bi-2212에서 다시 CaCuO_2 를 첨가하면 Bi-2223 ($n=3$)로서 T_c 가 110K로 상승한다. 이 구조에서는 Ca^{2+} 산소 결합면 사이에 CuO_2^{2-} 면이 하나 더 끼워져 있는 상태이다. $n=4$ 의 조성을 가지는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ (Bi-2234)는 T_c 가 150K 근처일 것으로 예상이 되나, Bi-2234 상이 존재하는 bulk 시료를 실제적으로 제작하기 어렵다. Bi-계와 구조가 비슷한 Tl-계에서는 열평형적으로 $n=4, 5$ 인 구조까지 만들 수 있으나, $n=3, 4$ 에서 T_c 가 최고가 되며 $n=5$ 에서는 오히려 T_c 가 감소하는 것으로 알려져 있다. 이것은 Bi, Tl계에는 hole이 Bi면과 Tl면으로부터 공급되는데 n 이 증가하면 동시에 CuO_2^{2-} 면 상의 hole의 농도가 감소하기 때문으로 설명된다.

실 험

박막을 증착하기 위한 타겟을 제작하였다. 순도가 99.9% 이상인 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO 를 이용해서, 조성비가 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 와 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 가 되도록 마노유발에서 1시간 이상 잘 혼합하여, 백금도가니에 담아서 800°C의 공기분위기에서 24시간 예비 열처리를 하였다. 이것을 마노유발에서 1시간 정도 분쇄, 혼합한 후, $750\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압축하여 직경이 52mm이며, 두께가 6mm인 원판 형태로 성형하였다. 이것을 850°C의 공기 중에서 50시간 동안 백금판 위에 올려 놓고 열처리하여 타겟을 만들었다. 이때 온도의 상승율을 분당 3°C 정도로 해서 타겟이 휘는 것을 방지할 수 있었다. 온도의 하강은 자연냉각으로 하였다.

초전도 박막을 성장시키기 위해서 RF magnetron sputter와 제작한 타겟을 이용하였다. 그리고 기판은 $5 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ 크기의 MgO(100) 단결정 기판을 주로 사용하였다. 기판의 온도를 높여 주기 위해서 halogen lamp를 사용하였으며, 기판 지지대에 CA(chromel-alumel) 열전대를 붙여서 기판의 온도를 400°C로 유지시켰다. 그리고 RF power는 200W로 고정하였고, 기판과 타겟은 4cm 떨어져서 마주 보게 위치시켰다. 그리고 증착시 박막의 층을 만들기 위해서 세계의 타겟을 설치할 수 있고, 기판이 회전할 수 있도록 sputter를 설계하였다.

기판의 온도가 400°C에서 chamber내의 진공도를 1×10^{-5} Torr 되도록 하였으며, 증착할 때 Ar과 O_2 의 분압비를 9:1로 한 혼합 가스를 주입하여 chamber안의 압력이 5mTorr이 되게 하였다. Table. 1에 박막 제작조건을 정리하였다.

제작한 박막의 초전도 특성을 향상시키기 위해서 열처리를 하였다. 열처리는 840°C에서 5시간과 880°C에서 30분간으로 해서 특성을 조사하였다.

제작한 시편의 초전도 전이를 관찰하기 위한 시료의 크기는 $1 \times 1 \times 10\text{mm}^3$ 정도의 부피로 절단기

Table 1. sputtering conditions

Target	BiSrCaCuO and BiPbSrCaCuO 2 inch in diameter
Substrate	MgO(100) single crystal
Substrate temperature	400°C
Base vacuum	1×10^{-6} Torr 1×10^{-5} Torr(at 400°C)
Gas pressure	5mTorr Ar : O ₂ =9 : 1
RF power	200W
Deposition rate	50~70Å/min
Cooling	Natural cooling

(Buehler, 11-1180 U.S.A.)를 사용하여 막대형을 만들었다. 시료의 4부분에 온도선(Ag 0.09 ϕ)을 감은 후, 은 전도성 수지(silver paste)로 접착하여 100°C에서 약 1시간 정도 건조시킨 후에 측정하였다. 기체 헬륨을 강제 순환시켜 냉각시킨 저온장치(RMC, Cryogenics, U.S.A.)에 시료를 넣고, 일정한 전류를 공급하는 전원장치(Keithley, 224A, U.S.A.)를 사용하여 전류를 흘린 후에, 시편의 전위차를 측정하는 전형적인 4단자법으로 하였다. 전압은 nanovoltmeter(Keithley, 181, U.S.A.)를, 온도는 Si-diode(Lake-Shore)를 사용하여 측정하였다. 측정 전류는 0.5mA이고, lead wire의 thermal emf를 제거시키기 위해서 공급하는 전류극성을 바꾸어 가면서 측정하였다.

구조를 확인하기 위해 제조한 박막의 X-선 회절실험(Rigaku, RAD III C, Japan)을 하였다. 구리표적 K α 선을 사용하였고 X-선을 니켈 필터를 거쳐 시료에 조사하였다. 그리고 측정 scanning 속도는 4°/분, 가속 전압과 전류는 각각 30KV, 10mA로 하였으며, 산란각(2 θ)은 3°에서 70°까지 하여 X-선 회절 결과를 얻었다. 표면 관찰은 전자현미경(ABT, DS-130C, Japan)으로 하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 Pb가 없는 박막과 Pb가 Bi에 20%

치환된 박막의 열처리 조건을 변화시킨 경우이다. 열처리 조건이 840°C에 5시간 이든 880°C에 30분이든 거의 차이가 없었다. 그러나 Pb의 유무에 임계온도가 크게 변화되었다. Pb가 없는 경우는 80K 근처에서 초전도전이가 시작되어 70K 근처에서 저항이 0이 되었다. 그러나 Pb가 있는 경우는 105K 근처에서 초전도 전이가 시작되어 93K 근처에서 전기저항이 0이 되었다. Fig. 2에 x-ray 회절결과를 나타내었다. Fig. 2의 (a)와 (b)를 비교해보면 (a)보다 (b)가 고온상이 크게 나타나 있는 것을 알 수 있으며, 고온초전도상이 크고 많이 나타나 있어서 임계온도가 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 Pb를 첨가하는 것이 고온상을 얻는데 유리하다는 것을 알 수 있다.

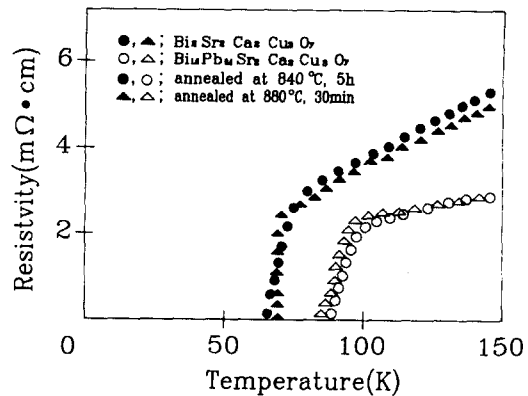


Fig. 1. Temperature dependences of the resistivity for the thin films annealed at two different conditions.

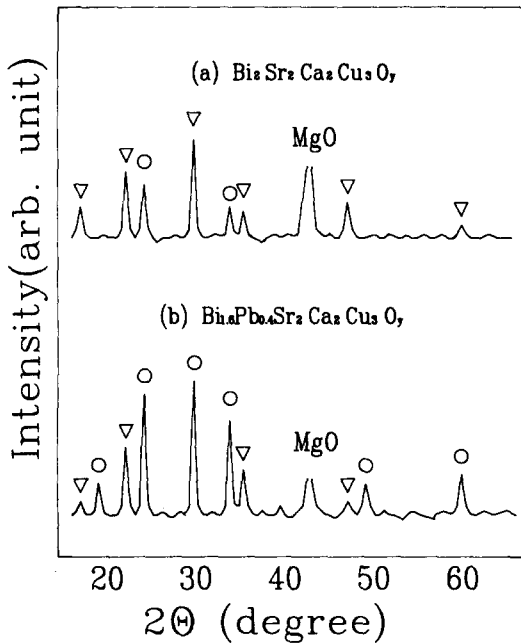


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the annealed film of (a) BiSrCaCuO and (b) Bi(Pb)SrCaCuO. O, ∇ are most probably assigned to the high- T_c and low- T_c phase, respectively.

Fig. 3은 Pb가 20% 있는 층을 MgO 기판에 3000Å 정도 Pb가 없는 층을 3000Å 정도로 두 층을 만든 박막과 그 위에 Pb가 20% 있는 층을 또 3000Å 올린 세 층 박막에 대한 비저항 특성을 나타내었다. 초전도 전이온도는 두 경우 모두 105K 근처에서 일어나서 90K 근처에서 전기저항이 없어지면, Pb를 20% 넣은 경우와 비슷한 결과를 얻었다. X선 회절결과도 Pb를 20% 넣은 결과와 거의 일치했다.

Fig. 4는 $Bi_{1.6}Sr_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ 박막의 온도에 대한 임계전류를 나타낸 것이다. T_c 가 90K에서 20mA 전류가 흘렀으나 150mA로 전류를 증가시킨 결과는 30K로 낮아졌다.

Fig. 5는 박막의 전자현미경 사진이다. (a)는 성장시킨 $Bi_{1.6}Sr_{0.4}Ca_2Cu_3O_y$ 박막의 열처리 전의 표면과 (b) 880°C에서 30분간 열처리 후의 표면을 나타낸 것이다. 전자 현미경 사진에서 보다

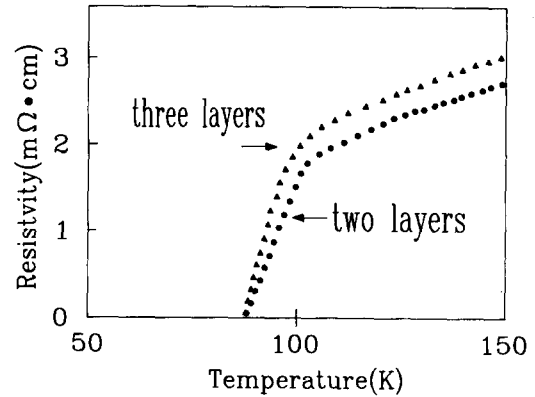


Fig. 3. Temperature dependences of the resistivity for the thin films with two and three layers.

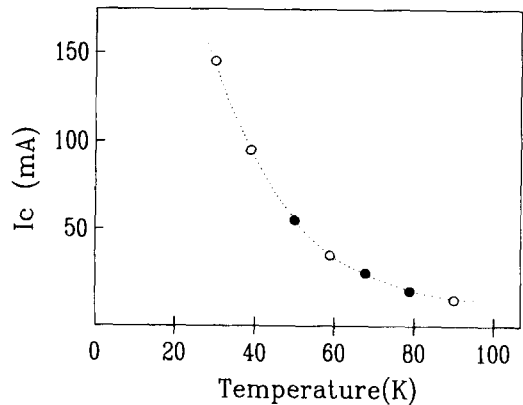


Fig. 4. Temperature dependences of the electric current of a thin film specimen.

시피 열처리 과정에서 결정이 성장되며, 결정 방향이 일정하지 않다는 것을 알 수 있다.

기판을 가열하지 않아도 박막과 기판과의 부착에는 어려움이 없었으나, 400°C로 가열한 경우 임계온도가 훨씬 높게 나타났다. 기판위에 Ag를 얇게(수백 Å) 증착한 후 초전도 박막을 성장시킨 경우도, 임계온도가 높지 못했다. 따라서 Ag가 임계온도를 높이는데 기여하지 못하는 것으로 생각된다. 그리고 박막의 열처리 과정은 현재 반드시 필요한 것으로 나타났으며, 열처리 하지 않는 경우 실온에서 절연체이던 것이 열처리 후에는 저항

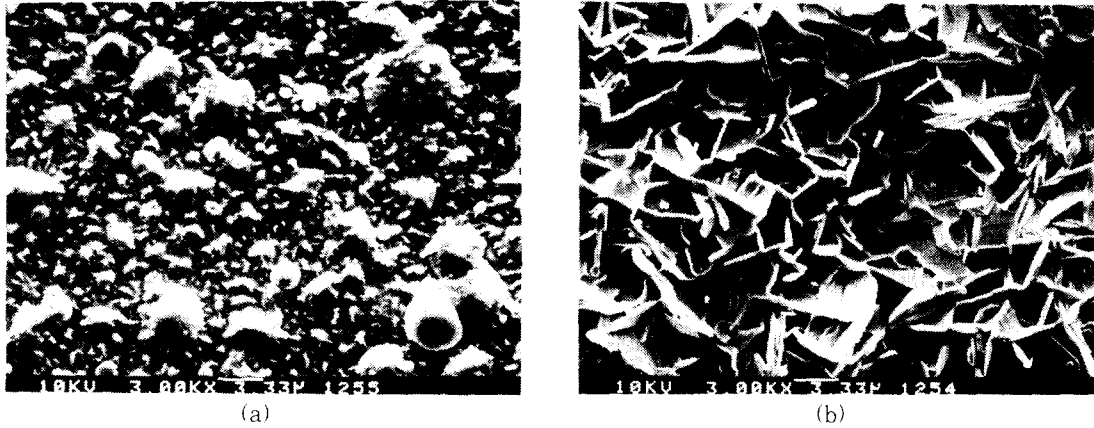


Fig. 5. Micrographs showing the surface of thin films. (a) not annealed. (b) annealed.

값이 수Ω~수십Ω으로 나타났다.

결 론

본 연구에서는 Bi-계 초전도체를 bulk 형태로 만들어서 magnetron sputtering 용 target을 만드는데 이용했으며, 이것들을 이용해서 Bi-계 초전도 박막을 제작하여 특성을 조사 하였다. 연구의 내용을 요약하면 다음과 같다.

1. Bi-계의 초전도체에서 105K의 높은 Tc를 가지는 고온상의 제작을 높이기 위해서는 Bi의 위치에 Pb를 일부 치환한 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 의 조성비로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 이것을 850℃에서 96시간 이상 소결함으로써 고온 초전도상이 성장된다는 것도 알 수 있었다.

2. MgO(100) 기판의 온도를 400℃로 유지하고, 초전도 타겟을 이용해서 RF magnetron sputter로 제작한 초전도 박막은 초전도 전이가 105K에서 일어나서 93K에서 전기저항이 0이 되었다. 이때 열처리 온도 및 시간을 880℃, 30분이나 840℃, 5시간이나 거의 특성에 차이가 없었다.

3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 로 두층 또는 세층으로 만든 박막의 임계온도 및 x-선 회절 결과는 층이 없는 것과 차이가 없었다. 이

것은 열처리 과정에서 Pb의 확산이 일어나서 층이 없어지는 것으로 생각된다.

참고문헌

- 1) R.K.Miller(1990) : Superconductors, Fairmont, 6-2.
- 2) Y.Mei, H.L.Luo, and R.Hu(1990) : Thin films of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor, Appl. Phys. Lett., Vol.56, No.6, 581-583.
- 3) H.Hayakawa, K.Nakamura, S.Ikeda, K. Ogawa, and S.Takahash(1990) : Effects of film thickness and annealing conditions on 2223 phase growth in BSCCO films produced by Pb vapor doping, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.29, No.6, L 943-946.
- 4) D.Jedamizik, R.B.Barnard, M.R.Harrison, W.G.Freeman, and P.J.Howard (1990) : In situ low-temperature deposition and properties of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O thin films prepared magnetron sputtering, Appl. Phys. Lett., Vol.56, No.14, 1371-1373.

- 5) K.Kuroda, K.Kojima, M.Tanioku, K. Yokoyama, H.Kuroki, and K.Hamana-ka(1990) : Formation of as-grown BiSrCaCuO thin films by sputtering three targets heavily doped with Pb in atmospheres of O₂ and N₂O/O₂ mixtures. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.29, No.6, 1066-1069.
- 6) A.Maeda, T.Yabe, and S.Tanaka(1988) : Physical properties of an 80K- superconductor : Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, L661-664.
- 7) J.M.Tarascon, Y.Lepage, P.Barboux, and D.M.Huang(1990) : Origin of the 110-K superconducting transition in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. Phys. Rev., Vol.B38, 2504-2508.
- 8) T.Kajitani, K.Kusaba, M.Kikuchi, N.Kobayashi, Y.Syono, T.B.Wiliams, and M.Hirabayashi(1988) : Structural study on high-Tc superconductor Bi_{2-x}(Ca, Sr)₃Cu_{2+y}O_{9-y}. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, L587-590.
- 9) K.Nakamura(1988) : NSMF News, No. 19, 32.