

Bi 초전도 박막의 부착계수 해석

Analysis of Sticking Coefficient in Bi-Superconducting Thin Film

천민우*, 박용필*, 이성일**

(Min-Woo Cheon*, Yong-Pil Park*, and Sung-Il Lee**)

Abstract

BSCCO thin films are fabricated by an ion beam sputtering method, and sticking coefficients of the respective elements are evaluated. The sticking coefficient of Bi element in BSCCO film formation was observed to show a unique temperature dependence; it was almost a constant value of 0.49 below about 730°C and decreased linearly over about 730°C. In contrast, Sr and Ca, displayed no such remarkable temperature dependence. This behavior of the sticking coefficient was explained consistently on the basis of the evaporation and sublimation processes of Bi₂O₃. It was concluded that Bi(2212) thin film constructs from the partial melted Bi(2201) phase with the aid of the liquid phase of Bi₂O₃.

Key Words : Sticking coefficient, IBS System, BSCCO thin film, Bi 2201 phase, Bi 2212 phase

1. 서론

초전도 박막은 첨단 디바이스는 물론 다양한 산업분야에서 응용이 가능하여 기대가 크다. 초전도 박막의 활용을 위해서는 무엇보다 고품질의 초전도 박막제작이 필수적이며, 양질의 박막을 제작하기 위해서는 생성막의 조성을 엄밀히 제어할 수 있는 원자 단위의 성장 메커니즘에 대한 연구가 선행되어야 한다. 그 접근 방법의 하나로 구성 원소의 부착계수에 대한 연구가 필수적이다.

박막 제작과정 시 기판으로 입사된 모든 원자가 결정구조 형성에 기여하는 것은 아니고, 평균체제 시간과 표면확산거리를 얻어 표면의 안정사이트에 도달한 원자는 결정으로 기여하지만 그렇지 않은 원자는 표면으로부터 이탈한다. 부착 계수는 '기판

에 입사된 원자수와 결정을 형성하는 원자수의 비율'로 정의할 수 있으며, 이를 통해 원자의 흡수, 이동, 결합 및 재증발 등 박막의 성장 메커니즘과 관련된 다양한 정보를 얻을 수 있다.

본 논문에서는 공중착법으로 BSCCO 초전도 박막을 제작하고 박막을 구성하고 있는 각 원소의 부착 계수를 해석하였다.

2. 실험

BSCCO 박막은 이온 빔 스퍼터(IBS)에 의한 공중착법[1-2]으로 제작하였으며, 박막의 성장속도는 0.17~0.27 nm/min의 초저속으로 하였다.

그림 1에 IBS 장치의 개략도를 나타냈다. 냉음극 saddle-field 형 이온 건을 진공 챔버 내부에 장착하고 Bi, Sr, Ca 및 Cu 금속 타겟을 동시에 스퍼터하였으며, 기판은 MgO(100)을 사용하였다. 산화 가스로는 오존을 사용하였으며[3], $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr의 오존 가스 압력 하에서 기판 온도를 650~820°C로 변화시키며 박막을 성장시켰다.

* : 동신대학교 전기전자공학부
(나주시 대호동 252)
Fax : 061-330-2909
E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr

** : 충주대학교

2002년 10월 15일 접수, 2002년 10월 25일 1차 심사완료
2002년 11월 4일 최종 심사완료

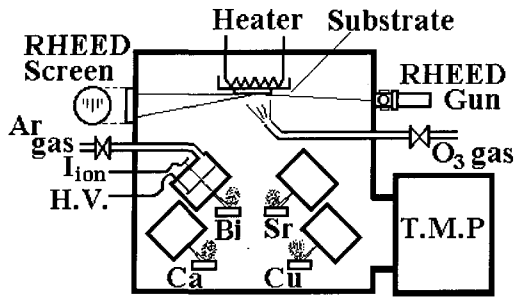


그림 1. IBS 시스템의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of the IBS system.

기관으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 사용, 퇴적 속도(堆積 速度)를 조사하여 산출하였다. 박막에서 Cu 원소의 실제 원자수는 ICP 분광 장치를 이용하여 분석하였는데 기관 온도에 따라 다소 차이를 보였으나 거의 일정한 값을 보였다.

일반적으로, 원소의 부착계수는 박막을 구성하는 결정구조에 크게 좌우된다. 따라서, BSCCO 박막을 구성하는 각 원소의 부착계수를 구하기 위해 제작된 박막의 결정 구조를 X 선 회절 분석 장치(XRD)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부착계수의 의미

부착계수는 '기체분자가 고체 표면에 충돌하여 화학 흡착하는 확률'을 말한다. 엄밀하게 부착계수 s 를 구할 때는 단위면적당의 입사 빈도 F , 흡착량 σ , 흡착분자의 평균체제시간을 τ 로 표시하여,

$$s = (d\sigma/dt + \sigma/\tau) / F \quad (1)$$

의 각 항을 측정하여 구한다. 본 연구에서는 단위 시간당의 변화를 조사하는 대신 생성막 중의 원자수와 공급 원자수의 비를 조사하여 부착계수를 산출하였다. 즉, 식 (1)에서 분자의 제 1항은 무시하고 성막시간으로 적분하여 얻어지는

$$s = \int (\sigma/\tau)dt / \int Fdt \quad (1')$$

을 해석하였다. 따라서 본 연구에서 얻어지는 부착계수 s 는 정확히는 '실효적인 부착계수'라 할 수 있다.

3.2 생성상도

그림 2에 BSCCO의 생성상도를 오존 가스압과 온도의 함수로 나타냈다. 생성상도는 크게 두 영역 즉, Bi2201 상 영역과 Bi2212(+ Bi2201) 상 영역으로 구분할 수 있는데 Bi2212(+ Bi2201) 상은 Bi2212의 주상에 Bi2201 상이 부분적으로 혼합된 상을 의미한다. 그림으로부터 Bi2201 상은 넓은 온도 영역에 걸쳐 성장하는 반면 Bi2212(+ Bi2201) 상은 730 °C 이상의 온도에서 성장함을 알 수 있으며 특히, Bi2212의 단상은 730 °C보다 충분히 높은 온도에서 성장하고 있음을 확인할 수 있다. XRD 분석으로부터 CuO의 피크가 소량 관찰되었으나 다른 불순물 피크는 관찰되지 않았다.

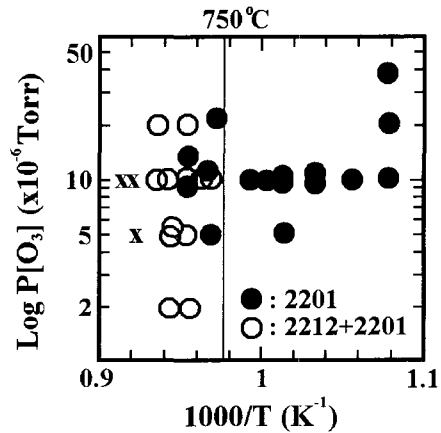


그림 2. 기관 온도와 오존 가스압에 대한 생성상도.
Fig. 2. Phase diagram as a function of substrate temperature and ozone gas pressure.

3.3 입사원자수의 계측

성막 시 기관과 함께 수정진동자를 배치하여 각 원소에 대한 실온에서의 증착 속도 R (nm/min)를 조사하였다. 오존 분위기 하에서 증착 속도를 조사한 결과 10^{-5} Torr 정도에서는 속도에 큰 차이가 관찰되지 않아 측정 시 산화가스는 사용하지 않았으며 금속막의 형성 조건으로 측정하였다.

각 타겟의 Ar+ 이온 전류에 대한 단위 시간당 기관으로의 입사원자수는 그림 3에 표시되어 있다. 여기에서 성막시간을 고정하고 입사원자의 총수를 구하였다.

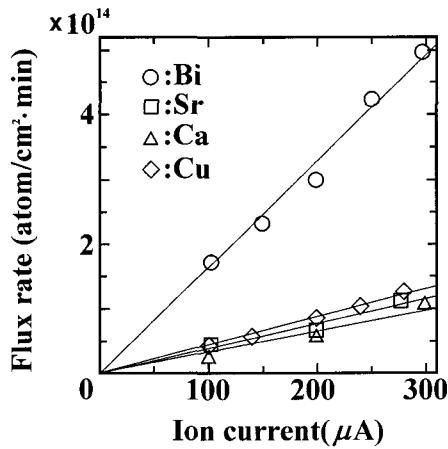


그림 3. 공급 원자수와 이온 전류의 관계.
Fig. 3. The relation between the flux rates and the ion current.

3.4 부착원자수의 측정

그림 4는 Cu와 Sr 원소에 대해서 입사 원자수와 생성된 박막시료의 ICP 분석으로 구한 부착원자수의 관계를 나타내고 있다.

이 직선의 기울기로부터 부착계수를 구하면 각각 Cu가 0.97, Sr이 0.69였다. Cu의 부착계수는 약 1.0으로 Bi 계 초전도 산화물 제작 시 Cu의 부착원자수는 입사 원자수와 일치하는 것을 의미하므로 Cu 원소에 관해서는 단순히 성막시간에서의 입사원자수를 부착한 총 원자수로 보는 것이 가능하다.

3.5 부착계수의 해석과 고찰

부착계수는 체제시간 τ , 부착원자의 확산계수나 확산거리, 결정화되고 있는 흡착원자의 결합 과정 등에 크게 지배된다. 입사된 원자는 기판 위의 안정 영역에 포획되어 체제시간 τ 동안 기판 표면을 이동한다. 그 체제시간 동안 기판 표면에 미리 안정되어 있는 결정구조 내에 들어간 경우에만 막 형성을 하며 이 체제시간 이내에 안정핵에 포획되지 못한 원자는 재증발하게 된다. 여기서 체제시간 τ [4]는 표면부착원자의 이탈에너지를 W , ν 를 진동수 인자, k 를 볼츠만 상수, 그리고 T 를 기판 온도라 하면,

$$\tau = \nu^{-1} \exp(W/kT) \tag{2}$$

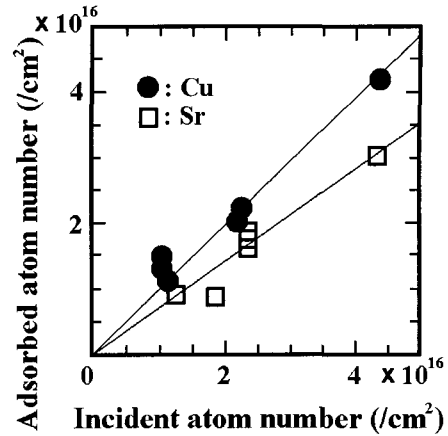


그림 4. 입사 원자수와 부착원자수의 관계.
Fig. 4. The relation between the adsorbed atom and incident atom number.

로 표시된다. ν 는 본 연구의 온도범위에서는 일정하다고 본다. 이탈에너지는 원자가 기판 위의 안정 사이트와의 사이에 생긴 화학결합의 강도에 의존한다. 이탈에너지가 표면 상태 및 온도에 대해 크게 변화하지 않는 경우 체제시간은 기판온도의 아레니우스형 함수로 된다. 따라서 식 (1)로부터 부착계수는 성막온도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

부착계수는 생성하는 결정구조에 크게 의존하는 파라미터이며 BSCCO 결정보다도 생성이 용이한 이상 위에 부착하는 경우와 BSCCO 상 위에 부착하는 경우와는 결정성장 모드도 변화하고 부착계수도 다를 가능성이 있어 한가지 논의는 어렵다. 따라서 Bi 계 초전도 구조 형성 시 부착계수를 구하는 것은 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n-4} (n \geq 1)$ 구조가 형성되고 있는 것을 X 선 회절로 확인하여 그 데이터와 다른 구조가 형성된 경우와 구별하여 해석하지 않으면 안 된다. 실제 Bi2212의 조성으로 원소를 공급했음에도 불구하고 온도 및 산화 가스압의 영향으로 부분적으로 Bi2201이 생성된 막 및 소량의 CuO가 확인된 막도 얻어졌다. 그러나 본 연구의 공증착 과정에서는 순차증착과정에서 잘 관측되었던 유사 spinel 구조를 한 $SrBi_2O_4$ 와 같은 Bi 원소를 포함한 이중 화합물상은 생성되지 않았다. 더욱이 Bi2201 상에서는 Bi2212 상과 동일한 결정구조[5]이므로 부착계수에의 영향에 대한 큰 차이는 없다고 생각된다. 위 사항을 고려하여 Bi 초전도 박막 제작시의 부착계수를 구하였다. 그림 5와 그림 6에

Sr과 Ca의 부착계수를 성막온도에 대한 함수로 표시하였다.

EDX에 의한 조성분석에서는 각 데이터의 분산이 크며 이들 그림으로부터 상세한 특성을 관찰하는 것은 곤란하다. 이 원인은 Sr의 경우에는 기관으로부터의 Mg의 강한 형광 피크가 나타나기 때문에 오차가 발생하고, Ca의 경우에는 경원소이므로 형광강도가 약한 것에 기인하고 있다. 그러나 이들을 통계적으로 정리하면 측정된 온도범위에서는 온도 의존성은 작고 Sr 및 Ca의 부착계수는 각

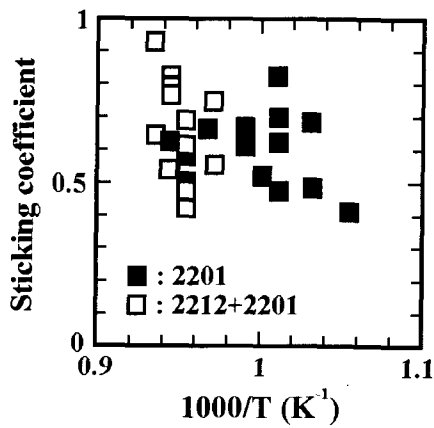


그림 5. 성막 온도에 대한 Sr 원소의 부착계수.
Fig. 5. Sticking coefficient of Sr element vs. inverse temperature of the deposition.

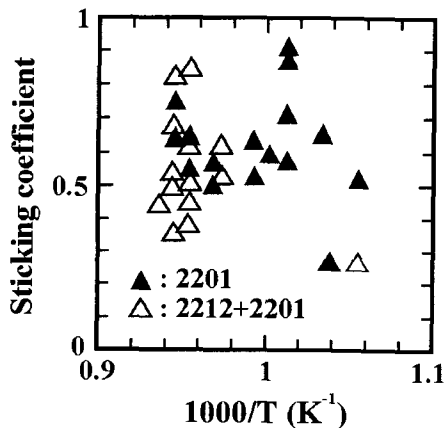


그림 6. 성막 온도에 대한 Ca 원소의 부착계수.
Fig. 6. Sticking coefficient of Ca element vs. inverse temperature of the deposition.

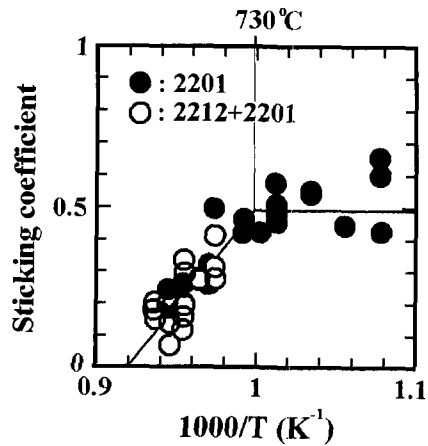


그림 7. 성막 온도에 대한 Bi 원소의 부착계수.
Fig. 7. Sticking coefficient of Bi element vs. inverse temperature of the deposition.

각 0.69 ± 0.15 , 0.61 ± 0.12 로 계산된다. 부착계수의 온도 의존성이 작은 것은 산화물 형성과정으로부터 다음과 같이 추론된다. 즉, Sr 또는 Ca 원자는 오존 가스와의 반응을 통해 기관 도달 직후 에너지적으로 가장 안정된 SrO(Solid; 융점 2,430°C)과 CaO(Solid; 융점 2,850°C)의 형태로 물리 흡착 또는 $Sr^{2+}-O^2$, $Ca^{2+}-O^2$ 의 형태로 화학흡착되고 이들 산소와 금속과의 결합물에서 이탈에너지 W가 충분히 커서 성막온도 영역에서 온도의존성이 작아진다고 생각된다.

다음으로 Bi의 부착계수의 온도 의존성을 그림 7에 나타냈다. Bi는 EDX 조성분석에서도 형광 강도가 강하고, 데이터의 재현성이 양호하였다. Bi의 부착계수는 기타 원소와는 다른 온도의존성을 나타내고 있으며, 730°C까지는 일정한데 비해, 730°C보다 고온이 되면 선형적으로 감소하고 있다. 이것은 다음과 같은 산화물 생성과 관련하여 설명할 수 있다. 즉, Bi 원자도 Sr, Ca과 같이 기관 도달 직후 산화과정이 발생하고, 산화물을 생성한다고 생각된다. 그러나 산화물 Bi_nO_m ($m \leq 4$, $n \leq 6$)의 온도특성은 SrO 및 CaO와 크게 다르다. 금속 Bi는 융점 271°C이고, 1000K에서의 포화증기압은 2.22×10^{-2} Torr이다[5]. 기관으로 입사한 Bi 원자의 산화가 불충분할 경우, 실험온도인 600~800°C에서는 쉽게 증발하는 것을 알 수 있다. Bi 산화물로서 가장 안정된 것은 Bi_2O_3 이며 융점은 824°C이다[6]. 휘발성 Bi 산화물의 기화(H_v) 엔탈피는 1098~1193 K 온도 범위에서 $\Delta H_v(Bi_4O_3)=37.2$ 및 ΔH_v

(Bi_2O_3)=56.7 kcal/mol이며, 승화(H_s) 엔탈피는 1003~1098 K의 온도 범위에서 $H_s(\text{Bi}_4\text{O}_6)$ =55.9 및 $H_s(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ =66.1 kcal/mol이다[7]. Bi_2O_3 의 이합체(dimer)인 Bi_4O_6 는 Bi_4O_6 와 Bi_2O_3 사이의 엔탈피 차이를 고려해볼 때 가장 존재 가능성이 많은 증발 물질로 판단된다. 증발법으로 Bi2212의 벌크 결정을 제작 시, 대기 중에서 Bi의 증기압을 조사한 결과에서도 Bi_4O_6 의 증기압이 Bi_2O_3 증기압보다 큰 것을 알 수 있었다[8]. Bi_2O_3 의 증기압과 온도와의 관계를 그림 8에 나타냈다[6].

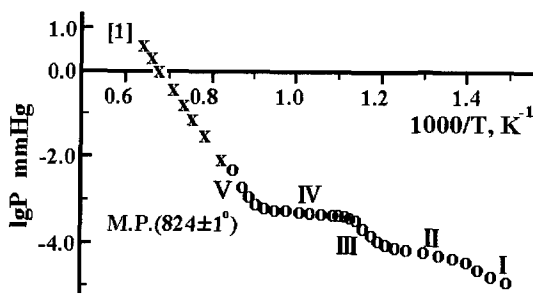
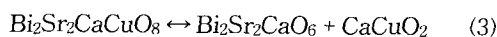


그림 8. Bi_2O_3 의 증기압과 온도와의 관계[6].
Fig. 8. The relation between the vapour pressure of Bi_2O_3 and temperature[6].

이 그림으로부터 1기압, 융점 이상에 있어서 증발 엔탈피를 구한 결과, $\Delta H=73.32$ Kcal/mol이었다. 이 값으로부터, Clapeyron-Clausius의 식에 따라 진공중에서의 융점(T_{mp}) 강하가 일어난다고 가정하면, 10^{-3} Torr 하에서의 융점은 773°C , 10^{-4} Torr에서는 709°C 가 된다. 또한 730°C 에서 T_{mp} 는 2.22×10^{-4} Torr로 본 실험 조건의 오존 가스압 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr보다 높다. 이는 성막시의 진공 챔버 내의 오존압이 $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr이고, 노즐에 의해 기판 부근에서의 가스압이 상승하고 있는 것을 고려하면, 그림 7에 나타나 있는 부착계수의 골꼭점 730°C 는 융점에 대응된다고 판단된다. 즉, 730°C 이상에서는 BSCCO 막 형성에 Bi_2O_3 의 액상이 관여한다고 생각할 수 있다.

이로써 공증착법에서 Bi2212상이 생성되기 위해서는, Bi_2O_3 의 용해상태가 필요하고 다음의 Bi2212의 생성 과정과 관련되어 있다고 볼 수 있다. 즉,



이고, Bi2212상의 c축 방향의 Sr-O-Cu의 결합을

끊고 CaCuO_2 가 삽입되지 않으면 Bi2212상은 생성되지 않는다. 이렇게 되기 위해서는 액상의 개입이 필요하며 박막 제작 시 Bi2212 상의 생성은 액상을 매개로 이루어짐을 나타내고 있다.

이와 같은 사실로부터 Bi 원자의 부착에 관해서 다음과 같은 모델을 생각할 수 있다. 즉, 기판에 도달한 Bi 원자는 산화되어 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Solid})$ 를 형성하고, Bi 원자 자체로 남아 있는 것은 즉시 증발한다. Bi_2O_3 도 안정된 상은 아니며, 일정한 체제시간 후에는 승화하여 기판 표면으로부터 이탈한다. 이 때 주로 이합체 Bi_4O_6 를 형성한다. 기판 온도가 충분히 높고, 진공 중에서 Bi_2O_3 의 용점을 초과하는 경우에는 액상을 거쳐 증발하는 과정이 지배적이며, Bi의 부착율은 급격하게 저하하는 것으로 판단된다. 이 저하를 보상할 수 있는 만큼의 충분한 Bi 원자를 막 표면으로 입사, 공급하지 않으면 Bi2212 상은 생성되지 않는다.

4. 결론

Bi 초전도 박막 제작 시 Bi, Sr, Ca 및 Cu 각 구성 원소의 “실효적인” 부착계수를 입사한 원자수와 결정을 형성하는 원자수의 비율로 구하였다. Cu원자의 부착계수는 0.97로 1에 근사하였으며, Sr 및 Ca 원자의 부착계수는 0.69 ± 0.15 , 0.61 ± 0.12 로 온도 의존성은 거의 없다고 할 수 있다. 반면, Bi 원자는 다른 원소와 달리 강한 온도 의존성을 나타냈다. 즉, 730°C 이하에서는 0.49 ± 0.06 으로 부착계수가 일정하지만 730°C 이상에서는 온도 상승과 더불어 부착계수가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 결정표면에 Bi_2O_3 가 형성되었음을 의미하며, 730°C 는 본 연구의 성막 조건에서 Bi 산화물의 융점으로 볼 수 있다. 750°C 이상에서 Bi2212가 생성된 것과 730°C 가 Bi_2O_3 의 융점이라는 것으로부터 Bi2212상은 Bi2201상에 Bi_2O_3 액상의 개입으로 생성된다는 것으로 결론 내릴 수 있다.

부착계수는 Bi 계 초전도 박막의 생성에 관련된 매우 중요한 파라미터로 박막 제작 시 시스템 제어는 물론 결정성장 기구의 해명에도 다양한 정보를 제공하리라 판단된다.

참고 문헌

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, “Characteristics of co-deposition for Bi-superconductor thin film using Ion Beam Sputtering method”, J. of KIEEME(in Korean), Vol. 10, No. 5, p. 425,

1997.

- [2] Y. P. Park, "Characteristics of Bi-superconducting thin film fabricated by layer-by-layer and co-sputtering method", J. of EEIS, Vol. 3, No. 4, p. 491, 1998.
- [3] Y. P. Park, "Evaluation of ozone condensation system by T. D. method", Trans. on EEM, Vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [4] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces", Phil. trans. Roy. Soc., Vol. A243, p. 299, 1950.
- [5] R. Prasad, V. Venugopal, and D. D. Sood, "Vapour pressure of bismuth calculated from Mg+Bi and Pb+Bi alloys using a transpiration technique", J. Chem. Thermodynamics Vol. 9, p. 593, 1977.
- [6] V. Il'in, "Vapor Pressure of Bi₂O₃", Russ. J. Inorg. Chem., Vol. 21, No. 6, p. 899, 1976.
- [7] L. N. Sidrov, I. I. Minayeva, E. Z. Zazorin, I. D. Sorokin, and A. Ya. Borschchevsky, "Mass spectrometric investigation of gas phase equilibria over bismuth trioxide", High Temp. Sci., Vol. 12, p. 175, 1980.
- [8] T. Sata, K. Sakai, and S. Tashiro, "Vapor pressures of bismuth, lead, and copper components in Bi₂Sr_{1.7}CaCu₂O_y and Bi_{1.7}Pb_{0.3}-Sr_{1.7}Ca₂Cu₃O_y superconductor ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 4, p. 805, 1992.