

이온빔 스퍼터법으로 제작한 Bi 초전도 박막의 상안정 영역

Phase Stability Region of Bi-superconductor Thin Films

Prepared by IBS Technique

임중관, 천민우, 박용필

(Jung-Kwan Lim, Min-Woo Chun, Yong-Pil Park)

Abstract

Bi-2212 and Bi-2223 thin films are prepared by IBS(ion beam sputtering) technique. Three phases of Bi-2201, Bi-2212 and Bi-2223 appear as stable ones in spite of the conditions for thin film fabrication of Bi-2212 and Bi-2223 compositions, depending on substrate temperature(T_{sub}) and ozone pressure(PO_3). It is found out that these phases show similar T_{sub} and PO_3 dependence, and that the stable regions of these phases are limited within very narrow temperature.

Key Words : phase stability, Bi-superconductor, thin film, ion beam sputtering, free energy

1. 서 론

$Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_x$ (BSCCO ; $Bi22n(n+1), \geq 0$) 시스템과 같이 다성분 화합물에 대한 열역학적 연구는 동질이상(同質異像 ; polymorphism) 때문에 매우 까다롭다. Bi 초전도체의 경우 열역학적인 연구의 대부분이 1 기압 평형 상태에서 BSCCO 벌크 시편의 상 안정에 대해 다루고 있다. 그러나 박막 제작 시에는 열역학적 인자는 물론 비평형 프로세스에 의한 성장 동역학 인자의 영향까지 고려해야 하므로 상 형성과 관련된 열역학적인 관점에서의 보고는 거의 없는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 기판온도(T_{sub})와 오존가스압(PO_3)에 대한 함수로 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상의 안정 영역을 결정하고자 하였다.

2. 실험

동시 스퍼터법에 사용된 이온 빔 스퍼터 시스템 장비는 이미 여러 차례 상세하게 보고한 바 있어 [1-3] 본 실험과 관련된 주요 부분만 간략하게 기술한다. Bi 원소는 부착 계수가 작아 유출 셀로부터 증착하였고, 기타의 원소들은 이온 빔 소스로 스퍼터하였다. Bi2212 및 Bi2223의 조성비를 일치시키기 위해 각 이온건의 출력과 유출 셀의 원자 수를 제어하였다.

MgO(100) 단결정을 기판으로 사용하였으며 기판온도는 670~710 °C 범위에서 변화시켰다.

90 mol% 이상의 고농축 오존가스를 산화가스로 채용하였으며 진공 챔버 내로 유입시켜 $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr로 일정한 압력(PO_3)을 유지하였다.

제작된 박막의 두께는 약 45 nm로 결정구조 및 조성은 각각 X 선 회절장치(XRD) 및 에너지 분산형 X 선 분광 장치(EDX)로 분석하였다.

동신대학교 전기전자공학부

(전남 나주시 대호동 252,

Fax : 061-330-2909

E-mail : yppark@white.dongshinu.ac.kr)

3. 결과 및 고찰

그림 1에 Bi2212 조성으로 제작한 박막의 생성 상을 기판 온도(1000/T)와 오존가스압(InPO_3)에 대한 함수로 표시하였다. 그림에서 원, 폐원 및 빗금 원은 각각 Bi2201($2\theta=7.24^\circ$), Bi2212($2\theta=5.76^\circ$) 및 Bi2223($2\theta=4.77^\circ$) 단상을 나타내며, XRD 패턴으로부터 피크의 위치를 확인하였다.

Bi2212 조성으로 고정하였으나 Bi2201과 Bi2223 상이 안정된 상으로 관찰되므로 EDX 분석을 하여 제작된 박막에서 구성 원소의 전체적인 비율이 $\pm 2\%$ 오차 내에서 Bi2212 조성과 거의 일치함을 확인하였다. Bi2201 단상은 660 °C 미만에서 넓은 온도 영역에 걸쳐 생성되는 반면 Bi2212 상은 5 °C 정도로 제한된 매우 좁은 온도 범위에서 생성되었으며, Bi2212 상의 안정 영역은 오존가스압의 증가에 비례하여 고온 쪽으로 이동하였다. 고온 영역에서는 Bi2223 상이 Bi2212 상을 대신하여 생성되었으며, 기판 온도에 따라 일부 시편에서는 피크의 위치가 상을 결정하는 중간 각에서 관측되었는데 이는 Hendricks와 Teller가 제시한 혼정 생성과 밀접한 관련이 있다[4]. 이 혼정은 그림 1에서 심벌이 겹쳐 표시되어있다. 따라서 생성된 박막들은 Bi2201, Bi2212, Bi2223 단상 및 각 상들이 혼합되어 성장한 혼정의 두 그룹으로 분류 할 수 있다.

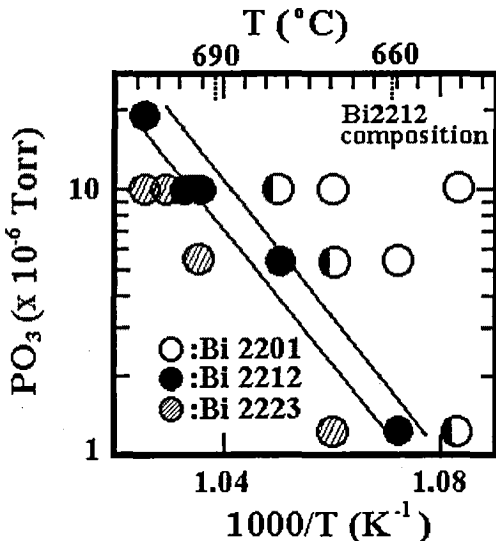


그림 1. 기판온도와 오존가스압에 대한 생성상도.
Fig. 1. Phase diagram against inverse temperature and PO_3 .

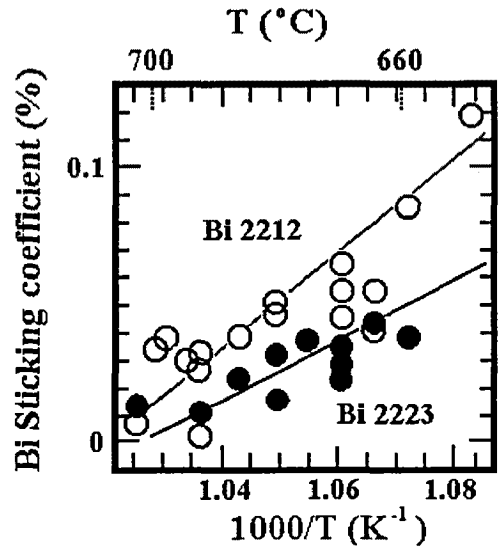


그림 2. Bi 부착계수의 온도 의존성.
Fig. 2. Temperature dependence of sticking coefficient of Bi element

열역학적인 상 안정성은 Bi2223 <Bi2212 <Bi2201 상의 순서로 증가하는 것으로 알려져 있다[5]. 일반적으로 안정된 상에서 그보다 안정성이 낮은 상으로 상 변이가 발생할 때는 엔트로피의 증가가 수반되는 것으로 알려져 있다. 따라서 BSCCO 화합물에서 상 변이는 구조, 혼합 및 증발이 원인이 된 엔트로피 변화에 의해 크게 좌우된다. 벌크 시편에서 상 변이는 각각의 상이 조성 원소의 확산에 의해 연속적으로 합성되었으므로 혼합 엔트로피에 지배된다고 생각된다[6]. 그러나 Kim 등은 휘발성 있는 화합물의 경우 증발에 의한 엔트로피 변화가 혼합 엔트로피보다 중요하다고 보고하였다[7]. 각 원소의 흡착이 흡입과 재증발 사이의 평형에 의해 결정되는 점을 고려해볼 때 박막 제작 시에는 유사한 상황이 발생할 수 있다.

그림 2에 Bi 원소에 대한 부착계수의 온도 의존성을 나타냈다. 부착계수는 기판으로 입사된 Bi 원자수에 대한 박막 내에 존재하는 Bi 원자수의 비율로 주어진다. Bi 원소의 부착계수는 Bi2212 상이 형성되기 시작하는 650 °C 이상의 온도에서 선형적으로 감소하고 있다. Bi 부착계수의 감소는 기판 온도의 증가에 따라 박막 표면으로부터 더 많은 양의 Bi 원자가 증발하고 있음을 의미한다. 따라서 증발에 의한 엔트로피의 증가가 수반된다. 벌크 시

편에서는 Bi2201, Bi2212에서 Bi2212, Bi2223로의 상 변이는 부분 용융 상태를 거쳐 진행되는 것으로 알려져 있다. 박막 제작 시의 액상 형성에 대해서도 BSCCO 시스템과 Pb가 첨가된 초전도체에서 보고된 바 있다[2],[8]. 액화에는 잠열에 의한 에너지 흡수 즉, 엔탈피의 변화가 수반되며 이 엔탈피 변화는 상 변이의 구동력으로서 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 박막제작 시 BSCCO 상 변이는 엔트로피의 변화뿐만 아니라 엔탈피의 변화에 따라서도 영향을 받는다.

그림 3에 Bi2223 조성으로 제작한 박막의 상 안정 영역을 생성상도로 표시하였다. 그림 1과 흡사하게 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상이 관측되었으며 각 생성 상이 T_{sub} 와 PO_3 에 의존하는 유사성을 보이고 있지만 각 상에 해당하는 $T_{sub}-PO_3$ 의 기울기는 그림 1에서의 것과는 크게 다르다.

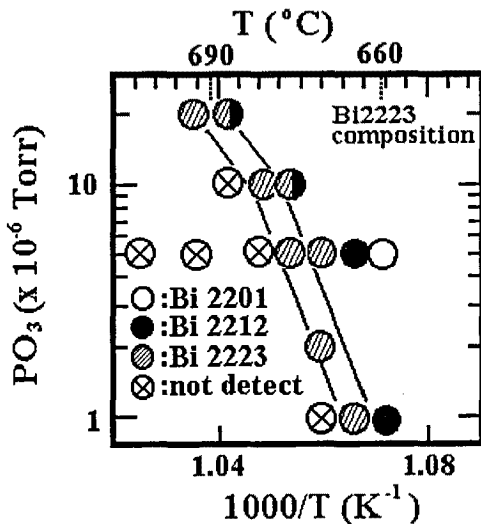


그림 3. Bi2223의 조성비로 제작한 박막의 생성상도.
Fig. 3. Phase diagram of thin film fabricated as matching the ratio of Bi2223.

이들 각 상에서 T_{sub} 에 대한 PO_3 의 기울기는 BSCCO 상 형성 전후의 Gibbs의 자유에너지(ΔG) 변화와 연관성이 깊다. 일반적으로 ΔG^0 는 1 기압 가스 분위기의 산화 상태 하에서 고상과 기상 사이의 평형상태에서 평가하는데 온도(T)와 산소 분압(pO_2)의 함수인 $RT \ln pO_2$ 로부터 계산된다. 그러나 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Torr의 본 실험 조건 하에서는 PO_3 로부터 직접 ΔG 의 값을 평가하는 것은 불가능하

였다. 이는 감압 하에서 O_3 의 산화나 분해 과정에 대한 정보가 부족하고 산소 분압 및 BSCCO 구조 형성과 관련하여 O_3 가스의 효과에 대한 연구 정보가 거의 없기 때문이며, BSCCO의 상 변이에 대한 기울기에서 ΔG 를 평가하고자 했으나 현재까지는 미해결 상태이다.

오존가스 채용 하에 Bi2212와 Bi2223 사이의 상 안정 한계선을 그림 4의 (a)에, 1 기압 평형 상태에서의 안정 한계선[9]을 (b)에 표시하였다. 1 기압 하에서 CuO와 Cu_2O 사이의 상 안정 영역에 대한 PO_2 및 T 의존성이 Bi2212와 Bi2223 상 사이의 상 안정 영역의 경우와 잘 일치하고 있음은 보고된 바 있다[9]. 그리고 O_2 및 O_3 가스 분위기에서 CuO— Cu_2O 의 상 안정 한계선은 JANAF 데이터로부터 평가할 수 있으며[10], O_2 와 O_3 사이의 산화력 차이에 의해 $3Cu_2O + O_3 \rightarrow 6CuO$ 의 상 평형 선이 $2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO$ 의 경우보다 저압 영역으로 이동한 것으로 나타난다. 저압 하에서 $\ln PO_3$ 는 온도에 따라 각각의 상 평형 선으로부터 O_3/O_2 의 압력 비를 이용해 분압 하의 $\ln PO_2$ 로 대체할 수 있다. 오존 압력 하에서 (a) 선은 1 기압 산소 분압 하의 (c) 선으로 간주된다. 가상의 선 (c)는 Bi2212나 Bi2223 상의 안정 영역 내에 위치하며, 기울기는 대체로 (b) 선의 기울기와 일치한다.

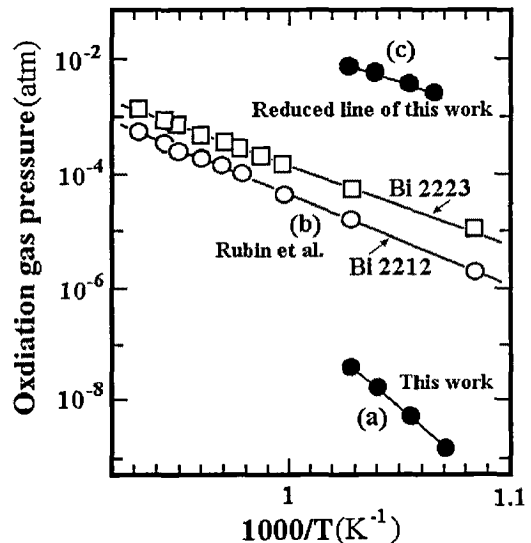


그림 4. 다른 산화조건에서 BSCCO의 상안정 경계.
Fig. 4. Phase stability boundaries of BSCCO phase in different oxidation condition.

이는 Bi 초전도 박막 제작 시 본 실험 조건이 BSCCO의 모든 상을 형성할 수 있음을 의미하는 것이다. 그림 3에서 Bi2212와 Bi2223 상 사이의 안정상의 가상 경계선 역시 Bi2223 상의 안정 영역에 위치하고 있다. 이로부터 증착된 원소의 비와 일치하는 상만 나타나며, Bi2201이나 Bi2212 상에서 Bi2212나 Bi2223 상으로의 전이는 시간에 따라 발생함을 추측할 수 있다. 그러나 벌크 합성 시와 박막 제작 시의 상 형성 과정에는 뚜렷한 차이가 있다. Bi2212나 Bi2223 상 형성이 고상 반응에서는 산소의 흡입과 방출에 따라 (b) 선 위 및 아래쪽에서 가역적으로 발생하는 반면 박막에서는 (c) 선에 걸쳐 비가역적으로 발생하며, Bi2212나 Bi2223 상이 형성되기 위해서는 Bi_2O_3 액상의 지원이 요구된다[2]. 즉, 우측에서 좌측으로 지향성 반응($\text{Bi2201} \rightarrow \text{Bi2212} \rightarrow \text{Bi2223} \rightarrow$ 분해 상)이 온도에 따라 연속적으로 발생되어야 한다

4. 결 론

조성비를 Bi2212 및 Bi2223로 고정하고 기판 온도와 오존 압력에 따라 상 안정성을 조사한 결과, 조성비와 무관하게 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상이 생성되었으며, Bi2212나 Bi2223 단상은 매우 좁은 범위의 온도에서만 형성되었다.

Bi2212 조성으로 제작한 박막에서 Bi2212 상의 안정 영역과 Bi2223 조성으로 제작한 박막에서 Bi2223 상의 안정 영역은 거의 중복되었다.

진공 챔버 내로 주입한 오존 압력 하에서의 반응에 대한 안정 경계선을 Cu_2O 와 CuO 사이의 상 안정 관계를 이용해 1 기압 산소 분압에서의 안정 경계선으로 변환할 수 있었다.

- [1] Y. P. Park and J. U. Lee, J. of KIEEME, vol. 10, No. 5, pp. 425-433, 1997.
- [2] Y. P. Park, H. K. Lee, K. W. Lee and J. U. Lee, J. of KIEEME, vol. 13, No. 1, pp. 80-84, 2000.
- [3] Y. P. Park and S. H. Yang, J. of KIEEME, vol. 13, No. 9, pp. 796-800, 2000.
- [4] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys., vol. 10, p 147, 1942.
- [5] Y. Idemoto, K. Shizuka, Y. Yasuda and K. Fueki, Physica C, vol. 211, pp. 36-44, 1993.
- [6] M. G. Smith, D. S. Phillips, D. E. Peterson and J. O. Willis, Physica C, vol. 224, pp. 163-174, 1994.
- [7] S. H. Kim, Y. Y. Kim, S. H. Lee and K. H. Kim, Physica C, vol. 196, pp. 27-33, 1992.
- [8] S. Ikegawa, Y. Motoi and T. Miura, Physica C, vol. 229, p 280, 1994.
- [9] L. M. Rubin, T. P. Orlando and J. B. Vander Sande, Physica C, vol. 217, pp. 227-234, 1993.
- [10] JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., 1985.