

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ 박막의 단상 형성을 위한 열역학 해석

천민우*, 박용필*, 김정호**

동신대학교*, 한국광기술원**

Analysis of Thermodynamics for Formation of Single Phase in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ Thin Films

Min-Woo Cheon*, Yong-Pil Park*, and Jeong-Ho Kim**

DongShin Univ.*, KOPTI**

Abstract

High quality $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ superconducting thin films fabricated by using the evaporation method at various substrate temperatures, T_{sub} , and ozone gas pressures, $p\text{O}_3$. The correlation diagrams of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ phases with T_{sub} and $p\text{O}_3$ are established in the 2212 and 2223 compositional films.

In spite of 2212 compositional sputtering, Bi2201 and Bi2223 as well as Bi2212 phases come out as stable phases depending on T_{sub} and $p\text{O}_3$. From these results, the thermodynamic evaluation of ΔH and ΔS , which are related with Gibbs' free energy change for single Bi2212 or Bi2223 phase, was performed.

Key Words : Thermodynamics, BSCCO phases, ΔH , ΔS , Gibbs' phase rule

1. 서 론

고온 초전도 박막은 이미 한계에 이른 반도체의 저소비 전력화와 고속화를 해결 할 수 있는 첨단 디바이스로 전자 디바이스 분야를 비롯하여 다양한 산업 분야에 응용 할 수있어 많은 기대가 모아지고 있다.

이러한 면에서 초전도 박막을 이용한 디바이스는 반도체 산업의 발전에 매우 큰 비중을 차지할 가능성이 크다. 하지만 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ 초전도체는 다성분 화합물로서, 구성 성분들 사이의 복합 반응에 대한 기초 정보 없이 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ 단상을 제작하는 것은 거의 불가능한 일이다.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ 구조에서 불순물 상 및 내부 성장 상의 생성에 대한 논의는 종종 제기되었으나 박막 제작시 상형성과 관련하여 열역학적인 관점에서는 보고가 거의 없는 실정이다. 열역학적 요소는 물론 비평형 프로세스에 의한 성장 동역학까지 고려할 때 박막 제작 프로세스의 이해에는 많은 어려움이 따른다.

본 연구에서는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ 시스템에서 엔탈피(ΔH)와 엔트로피(ΔS)의 반응을 고찰, 기판온도(T_{sub})와 오존가스압($p\text{O}_3$)의 함수로 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상의 안정 영역을 제시하고자 하였다.

2. 실험

그림 1에 증발 시스템[1]의 개략도를 나타냈다.

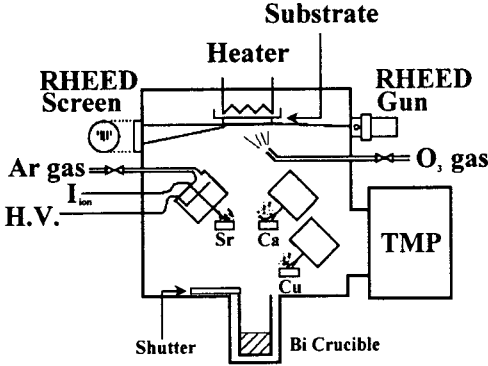


그림 1. 증발 시스템의 개략도.

진공 챔버 내부에 이온 건을 장착하고 Sr, Ca 및 Cu 금속 타깃을 동시에 스퍼터 하였으며, Bi 원소는 유출 셀로부터 증착하였다.

기판은 MgO(100)을 사용하였고, 산화가스로는 오존을 사용하였으며[2], $1 \sim 20 \times 10^{-6}$ Torr의 오존 가스 압력 하에서 기판 온도를 $660 \sim 720$ °C로 변화시키며 박막을 성장시켰다. 기판으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자수는 수정 진동자 막두께 측정 장치를 사용, 퇴적 속도(堆積 速度)를 조사하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

산화물 초전도체에서 그 구조 및 물성을 지배하는 것은 주로 산소 원소의 비화학양론성이다[3, 4]. 산소 1 몰이 물질 내로 용해되는 반응의 경우, 부분 몰 엔탈피 변화 $\Delta H O_2$ 및 엔트로피 변화 $\Delta S O_2$ 는 다음과 같이 구할 수 있다.

고상과 기상 산소가 평형 상태일 때 양쪽 상의 화학 퍼텐셜은 동일하며, 산소 1 기압을 표준 상태로 했을 때 다음 식이 성립한다.

$$2\mu O(s) = \mu O_2(g) = \mu^0 O_2(g) - RT \ln p O_2 \quad (1)$$

이 때 반응 시 자유에너지 변화($\Delta G O_2$)는

$$\begin{aligned} \Delta G O_2 &= \Delta H O_2 - T \Delta S O_2 \\ &= \Delta G O_2 - \Delta G^0 O_2 \\ &= RT \ln p O_2 \end{aligned} \quad (2)$$

로 나타낼 수 있으며 $\Delta H O_2$, $\Delta S O_2$ 는 Gibbs-Helmholtz의 관계를 이용해서 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\Delta H O_2 = \frac{d(\Delta G O_2/T)}{d(1/T)} = \frac{d\{R \ln(p O_2)\}}{d(1/T)} \quad (3)$$

$$\Delta S O_2 = \frac{-d(\Delta G O_2)}{dT} = \frac{-d\{RT \ln p O_2\}}{dT} \quad (4)$$

ΔG^0 , $\Delta H O_2$ 및 $\Delta S O_2$ 는 1 기압 0 °C에서 산소 가스와의 반응을 전제에 의한 값이기 때문에 오존을 명확히 하여 그 효과를 산소에 의한 효과로 치환하지 않으면 정확한 값을 구할 수 없다. 본 연구에서는 오존에 의한 Cu 산화물의 생성에 관한 데이터를 활용, 오존 압력을 산소압력으로 치환함으로써 오존 분위기에서 BSCCO 생성의 열역학적 값을 구하였다.

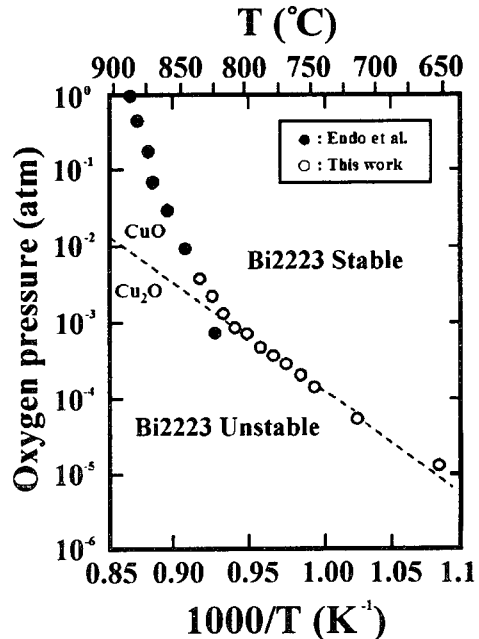


그림 2. Bi2223상과 CuO/Cu₂O와의 상안정 한계선.

그림 2에 Bi2223상과 CuO/Cu₂O와의 상안정 한계선을 나타냈다[5]. 그림에서 Bi2223상과 CuO의 상안정 한계는 800 °C 이하의 온도 영역에서 거의 일치하고 있으며, 800 °C 이상에서 Bi2212/Bi2223 상안정 한계선의 변화는 BSCCO의 부분 용융(Incongruent melting)에 따른 고상→액상의 상 변화를 나타내고 있다.

동일한 온도에서 오존 가스압과 산소 가스압과의 관계를 조사함으로써 BSCCO 성막 도중의 오존 가스압을 산소 가스압으로 치환하여 적용할 수 있게 된다. 여기서 온도에 따른 오존 압력→산소 압력의 환산계수 C(T)(온도 T의 함수)를 다음과 같이 정의한다.

$$C(T) = \frac{\text{산소에 의한 CuO 상안정 한계압}}{\text{오존에 의한 CuO 상안정 한계압}} \quad (5)$$

단, 이들 데이터는 1 기압에서의 산소 분압을 기초로 얻어진 것이다. 1 기압 하의 분위기에서는 분해에 의해 시료 내부로부터 산소가 방출되더라도 주위 가스의 분자량이 훨씬 많기 때문에 그 영향을 무시할 수 있다. 진공 중에서도 동일한 조건이 만족되지 않으면, 이들 데이터와 제작한 박막에서의 데이터를 비교할 수 없다.

오존 가스압을 산소 가스압으로 변환하는 것으로 ΔH , ΔS 의 구체적인 값을 계산하는 것이 가능하다. 즉

$$\begin{aligned} \Delta H_{O_2} &= \frac{d(\Delta G_{O_2}/T)}{d(1/T)} \\ &= \frac{d\{R \ln(P_{O_2} \cdot C(T))\}}{d(1/T)} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{O_2} &= \frac{-d(\Delta G_{O_2})}{dT} \\ &= \frac{-d\{RT \ln P_{O_2} \cdot C(T)\}}{dT} \end{aligned} \quad (7)$$

으로 되다.

그림 3 및 그림 4는 이렇게 구한 Bi2212 조성 성막에서의 $R \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ 플롯과 $RT \ln p_{O_2}$ vs. T 플롯이다. 그림 3에서 직선의 기울기로부터 생성 엔탈피의 변화 ΔH_{O_2} 를 구하면

$$\Delta H_{O_2} = -260 \text{ kJ/mol}$$

이 된다. 또한 그림 4에서 직선의 기울기로부터 생성 엔트로피의 변화 ΔS_{O_2} 를 구하면

$$\Delta S_{O_2} = -225 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

가 된다. ΔH_{O_2} 는 Tetenbaum 등[6]이 구한 값과 거의 일치한다. 따라서 생성 엔트로피 ΔS_{O_2} 는 Tetenbaum 등이 제시한 195 J/mol에 비해 약간 큰 값이 된다. 이는 박막 제작 과정에서 원소의 재증발 등이 반영된 것으로 생각할 수 있다.

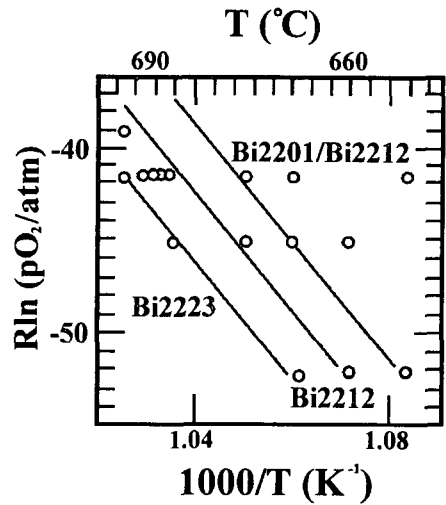


그림 3. $R \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ 플롯.

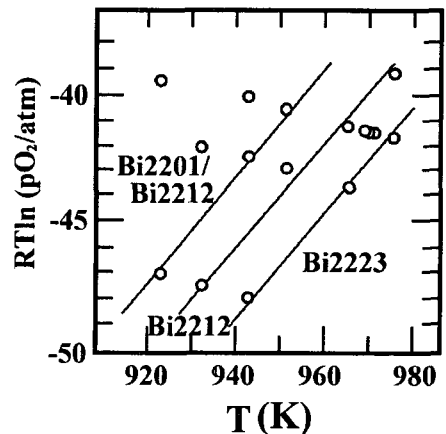


그림 4. $RT \ln p_{O_2}$ vs. T 플롯.

4. 결 론

Bi 초전도 박막에서 조성비를 Bi2212 및 Bi2223 로 고정하여 기판 온도와 오존 가스압에 따른 상 안정에 대해 조사하였다. 결과로 막 조성을 조정하였음에도 불구하고 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상이 생성되었으며, Bi2212나 Bi2223 단상은 매우 좁은 온도 영역에서만 형성되었다. Bi2212와 Bi2223 박막 제작 시 상 안정 영역을 도출하였고, $\Delta \overline{HO}_2$ 와 $\Delta \overline{SO}_2$ 에 대한 열역학적인 계산을 통해 Bi2212 단상이 형성된 경우 각각 -260 kJ/mol 및 -225 J/mol·K의 값을 얻었다.

참고 문헌

- [1] D. G. Lee and Y. P. Park, "Thermodynamic conditions for formation of single phase in BSCCO thin films", J. of KIEEME, Vol. 15, No. 2, p. 173, 2002.
- [2] Y. P. Park, "Evaluation of ozone condensation system by T. D. method", Trans. on EEM, vol. 1, No. 2, p. 18, 2000.
- [3] Y. Idemoto, S. Fujiwara and K. Fueki, "High temperature conductivity of the 2212 phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting oxide", Physica C 176, p. 325, 1991.
- [4] 笛木 和雄, 北澤 宏一編 "酸化物超傳導体の化學" (講談社サイエンティフィック), 1988.
- [5] L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, "Phase stability limits and solid-state decomposition of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.5}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.5}$ in reduced oxygen pressures", Physica C 217, p 227, 1993.
- [6] W. T. Lin, Y. F. Chen, C. C. Kao and K. C. Wu, "A parametric study of the phase formation of in situ BiSrCaCuO thin films by laser ablation", Appl. Phys. 74, p. 6767, 1993.