

논문 15-2-11

BSCCO 박막에서 단일상 형성을 위한 열역학 조건

Thermodynamic Conditions for Formation of Single Phase in BSCCO Thin Films

이동규*, 박용필**

(Dong-Gyu Lee* and Yong-Pil Park**)

Abstract

High quality BSCCO thin films have been fabricated by means of an ion beam sputtering at various substrate temperatures, T_{sub} , and ozone gas pressures, pO_3 . The correlation diagrams of the BSCCO phases with T_{sub} and pO_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 pO_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' free energy

1. 서 론

$Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_y$ (이하 BSCCO 또는 $Bi22n(n+1)$; ≥ 0 으로 표시) 초전도체는 구성 성분이 각각 다른 역할을 하는 다성분 화합물로서, 구성 성분들 사이의 복합 반응에 대한 기초 정보 없이 BSCCO 단상을 제작하는 것은 불가능한 일이다. BSCCO 구조에서 불순물 상 및 내부 성장 상의 생성에 대한 논의는 쉽게 제기되어 왔지만, 박막 제작시 상형성과 관련된 열역학적인 관점에서의 보고는 거의 없는 실정이다. 열역학적 요소는 물론 비평형 프로세스에 의한 성장 동역학까지 고려할 때 박막 제작 프로세스의 이해에는 많은 어려움이 따른다. 본 연구에서는 BSCCO 시스템에서 엔탈피(ΔH)와 엔

트로피(ΔS)의 반응을 고찰, 기판온도(T_{sub})와 오존가스압(pO_3)의 함수로 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상의 안정 영역을 제시하고자 하였다.

2. 실험

그림 1에 본 실험에 사용한 실험 장치를 간략히 표시하였다. 동시 스퍼터법에 의한 BSCCO 박막 제작에 사용된 이온 빔 스퍼터 시스템은 이미 여러 차례 상세하게 보고한 바 있어[1-3], 본 실험과 관련된 주요 부분만 간략하게 기술한다. Cu, Sr 및 Ca은 Ar 이온 빔 소스로 스퍼터하였고, Bi는 부착 계수 문제를 해결하기 위해 유출 셀로부터 증착하였다. Bi2212 및 Bi2223 조성의 성분비에 일치시키기 위해 각 이온건의 출력과 유출 셀로부터 공급되는 원자수를 제어하였다. 기판으로는 MgO(100) 단결정을 사용하였으며 650~710°C 범위에서 온도를 변화시켰다. 산화가스로는 90 mol% 이상으로 농축된 오존가스를 채용하여 진공 챔버 내로 유입

* : 광운대학교 대학원 전기공학과

** : 동신대학교 전기전자공학부

(520-714, 전남 나주시 대호동 252)

Fax : 061-330-2909

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

2001년 11월13일 접수, 2001년 12월 12일 심사완료

2001년 12월 20일 2차 심사완료

시커 $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ Torr의 일정한 압력(pO_3)을 유지하였다. 제작된 박막의 두께는 약 45 nm로 결정 구조 및 조성은 각각 X 선 회절장치(XRD) 및 에너지 분산형 X 선 분광장치(EDS)로 분석하였다.

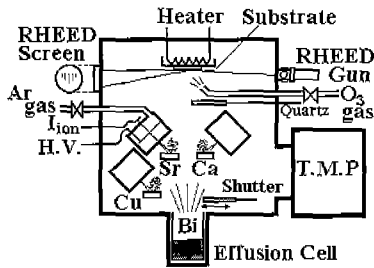


그림 1. IBS 장치의 개략도
Fig. 1. The schematic diagram of the IBS apparatus.

3. 결과 및 고찰

Bi2212 조성으로 제작한 박막의 실제 생성 상을 기판 온도($1000/T$)와 오존가스압($\ln(pO_3)$)의 함수로 그림 2에 표시하였다. 그림에서 삼각형, 원 및 사각형 심벌은 각각 Bi2201($2\theta=7.24^\circ$), Bi2212($2\theta=5.76^\circ$) 및 Bi2223($2\theta=4.77^\circ$) 상을 나타낸다.

Bi2212 조성으로 제작하였지만 Bi2201과 Bi2223 상이 안정된 상으로 관측되므로 조성 변화가 발생한 것으로 보이지만, EDS 분석을 통해 제작된 박막에서 구성 원소의 전체적인 비율이 2%의 오차를 초과하지 않고 Bi2212 조성으로 일치함을 확인하였다. 박막 제작 시 Bi2201 단상은 660°C 미만의 넓은 온도 영역에서 형성되는 반면 Bi2212 단상은 5°C 정도의 매우 좁은 온도 범위 내에서 제한적으로 형성되었으며, pO_3 의 증가에 비례하여 Bi2212 상의 안정 영역은 고온 쪽으로 이동한다. 고온 영역에서는 Bi2223 상이 Bi2212 상을 대신하여 발견되며, 일부 시편에서는 기판 온도에 따라 피크가 Bi2201과 Bi2212 상 사이 중간 위치의 각에 나타났다. 이들 피크의 이동은 Hendricks와 Teller에 의해 논의된 혼정(혼합 결정)의 형성과 밀접한 관련이 있다[4]. 이 혼정은 그림 2에서는 심벌이 겹쳐져 표시되어 있다.

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

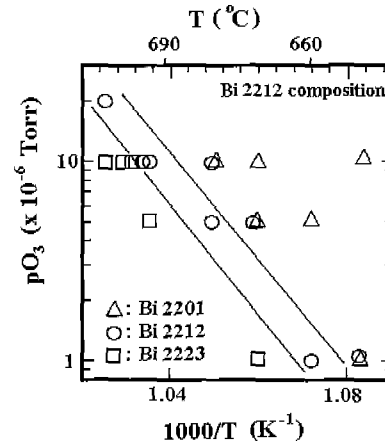


그림 2. Bi2212 조성으로 제작한 박막의 생성상도.
Fig. 2. Phase diagram of thin film fabricated as matching the ratio of Bi2212.

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 등[7]은 휘발성 있는 화합물의 경우 증발에 의한 엔트로피 변화가 혼합 엔트로피보다 중요하다고 보고하였다. 각 원소의 흡착이 흡입과 재증발 사이의 평형에 의해 결정되는 점을 고려해볼 때 박막 제작 시에는 유사한 상황이 발생할 수 있다.

그림 3에 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 시편에서는 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

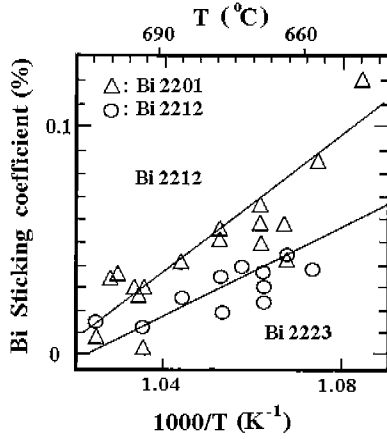


그림 3. Bi 원소의 부착계수.
Fig. 3. Sticking coefficient of Bi element.

된다. 따라서 박막제작 시 BSCCO 상 변이는 엔트로피의 변화뿐만 아니라 엔탈피의 변화에 따라서도 영향을 받는다.

그림 4에 Bi2223 조성으로 제작한 박막의 상 안정 영역을 생성상도로 표시하였다. Bi2223 조성으로 스퍼터한 경우에도 T_{sub} 와 pO_3 에 대한 의존성이 그림 2와 유사하였으며, Bi2223 상의 안정 영역은 그림 2에서 Bi2212 상의 안정 영역과 거의 중복되었다. 이는 Bi2212와 Bi2223 상 형성 과정에 유사성이 있음을 암시하는 것이다. 그러나 각 상에 해당하는 T_{sub} - pO_3 의 기울기는 그림 2에서의 것과는 크게 다르다.

이들 각 상에서 T_{sub} 에 대한 pO_3 의 기울기는 BSCCO 상 형성 전후의 Gibbs의 자유에너지(ΔG)의 변화와 밀접한 관련성이 있다. 고상과 기상인 산소 $\mu O_{(s)}$ 및 $\mu O_{2(g)}$ 가 평형 상태에 있을 때 양쪽 상의 화학 퍼텐셜이 같고 산소 1 기압을 표준 상태로 하면 다음 식이 성립한다.

$$2\mu O_{(s)} = \mu O_{2(g)} = \mu^0 O_{2(g)} - RT \ln(pO_2) \quad (1)$$

따라서 $\Delta \bar{G}O_2$ 는 아래와 같이 고상 및 기상에서 화학 퍼텐셜과 관련되어 있다.

$$\begin{aligned} G O_2 - G^0 O_2 &= \Delta \bar{G}O_2 = \mu O_{2(g)} - \mu^0 O_{2(g)} \\ &= 2\mu O_{(s)} - \mu^0 O_{2(g)} = -RT \ln(pO_2) \end{aligned}$$

$$= \Delta \bar{H}O_2 - T \Delta \bar{S}O_2 \quad (2)$$

여기서 첨자 0는 열역학적으로 표준 상태를 의미한다. 엔탈피의 변화 $\Delta \bar{H}O_2$ 및 엔트로피의 변화 $\Delta \bar{S}O_2$ 는 Gibbs-Helmholtz의 식에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta \bar{H}O_2 = \frac{\partial(\Delta \bar{G}O_2/T)}{\partial(1/T)} = \frac{\partial R \ln(pO_2)}{\partial(1/T)} \quad (3)$$

$$\Delta \bar{S}O_2 = -\frac{\partial(\Delta \bar{G}O_2)}{\partial T} = -\frac{\partial R T \ln(pO_2)}{\partial T} \quad (4)$$

이 값들은 식 (1)과 (2)에서 알 수 있듯이 10^{-6} ~ 10^{-5} Torr의 오존 가스압으로 박막을 제작한 본 실험 조건으로는 직접 산출할 수 없다. 따라서 감압 하에서 실제 pO_3 를 평형 상태에서 가상의 pO_2 로 대체하는 방법을 고찰하였다. 오존가스를 채용하여 2212 조성으로 스퍼터하여 얻은 Bi2212와 Bi2223 상 사이의 안정 한계를 그림 5(a) 선으로, Rubin 등이 제시한[9] O_2 가스 1 기압 하, 평형 상태에서의 안정 한계선을 (b) 선으로 표시하였다.

벌크 합성 시 pO_2 와 T의 함수로 Bi2212와 Bi2223 상에 대한 상 안정 한계선을 표시한 (b) 선이 $CuO \rightleftharpoons Cu_2O$ 를 표시한 점선과 잘 일치하고 있다. 이는 BSCCO 벌크 합성 시 발생하는 복합 반응을 $CuO-Cu_2O$ 평형 시스템의 하나로 좀더 단순화할 수 있음을 의미한다. Cu_2O 에서 CuO 로의 표준 형성 에너지(ΔH_f^0)는 JANAF[10]와 Schlom 등[11]이 제시한 데이터로부터 각각 -450 및 -266 kJ/mol로 평가된다. O_2 와 O_3 가스 사이의 이 열역학적 평가의 차이는 산화력 차이로 인해 $3Cu_2O + O_3 \rightarrow 6CuO$ 의 상 평형 선이 O_2 와 O_3 의 $2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO$ 의 경우에 비해 저압 영역 쪽으로 이동한 것으로 명확하게 나타난다. Schlom 등이 제시한[11] O_3 와 O_2 분위기의 각 온도에서 $CuO \rightleftharpoons Cu_2O$ 평형 선 사이의 압력비를 이용, 적오존압 하에서 (a) 선의 $\ln(pO_3)$ 는 1 기압 O_2 하에서 (c) 선의 $\ln(pO_2)$ 로 대체할 수 있다. 가상의 선 (c)는 (b) 선과 비슷한 기울기로 Bi2212나 Bi2223 상의 안정영역 내에 위치한다. 이는 BSCCO 박막 제작 시 어떤 조건에서도 모든 BSCCO 상의 생성을 막기는 어렵다는 것을 강하게 암시하는 것이다. 따라서 박막 제작 시 BSCCO 상 사이에 혼정이 쉽게 형성되는 것이다.

결과적으로, 용해 산소에 대해 반응한 부분 물

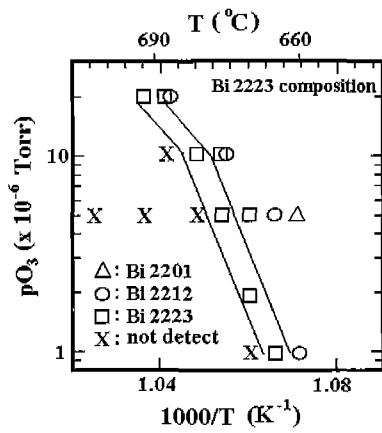


그림 4. Bi2223 조성으로 제작한 박막의 생성상도.
Fig. 4. Phase diagram of thin film fabricated as matching the ratio of Bi2223.

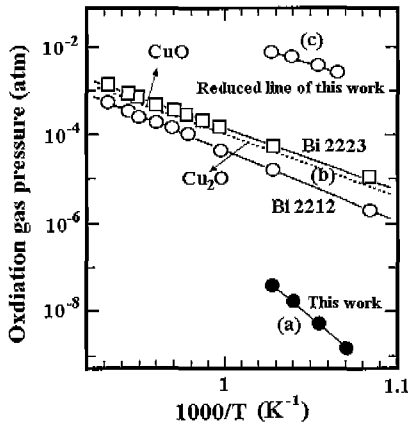


그림 5. 다른 산화 조건에서 BSCCO의 상안정 영역.
Fig. 5. Phase stability boundaries of BSCCO in different oxidation conditions.

엔탈피의 변화 $\Delta \bar{H}O_2$ 와 엔트로피의 변화 $\Delta \bar{S}O_2$ 의 열역학적인 계산은 그림 6(a)의 $R\ln(pO_2)-1/T$ 및 그림 6(b)의 $RT\ln(pO_2)-T$ 의 관계로부터 식 (3)과 (4)에 의해 구할 수 있으며, 2212 조성으로 스퍼터하여 Bi2212 단상이 형성된 경우 각각 -225 kJ/mol 및 $-260 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 로 계산된다. 같은 방법으로 2223 조성으로 스퍼터하여 얻어진 Bi2223 단상의 경우 $\Delta \bar{H}O_2$ 및 $\Delta \bar{S}O_2$ 는 각각 248 kJ/mol 및 $260 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 로 환산된다. 이 값들은 평형 상

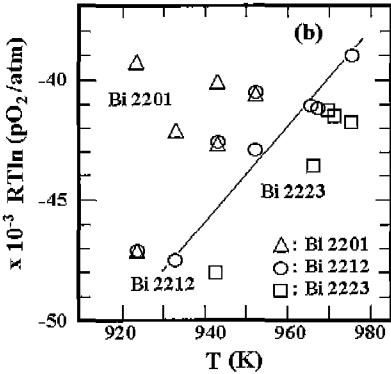
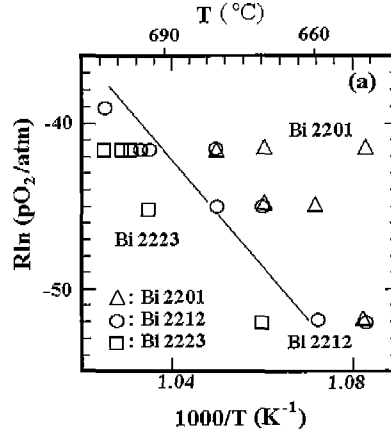


그림 6. (a) $R\ln(pO_2)$ vs. $1/T$ plot
(b) $RT\ln(pO_2)$ vs. T plot.
Fig. 6. (a) $R\ln(pO_2)$ vs. $1/T$ plot,
(b) $RT\ln(pO_2)$ vs. T plot.

태에서 Bi2212와 Bi2223 벌크의 상 안정에 대해 연구한 Tetenbaum 등[12]이 제시한 결과와 잘 일치한다. 이는 BSCCO 시스템에서 구조적으로 주 단일 성분인 CuO로 치환이 가능함을 시사하는 것이다. 박막 제작에서 Bi2212와 Bi2223 형성 시 $\Delta \bar{H}O_2$ 의 차이는 아주 작다. 엔트로피의 변화는 결합, 원소의 혼합, 격자 변형 등 격자 배열 상의 문제는 물론 스퍼터 과정에서의 부분 용융, 재증발 등에 영향을 받는 것이 사실이지만 $\Delta \bar{S}O_2$ 값의 차이도 거의 0에 가깝다. 따라서 Bi2212와 Bi2223 사이의 격자 구조의 유사성에는 $\Delta \bar{S}O_2$ 항목이 큰 역할을 하고있다.

벌크 합성 시와 박막 제작 시 상 형성 과정에는

명백한 차이가 있다. Bi2212나 Bi2223 상에 대한 고상 반응은 산소의 흡입과 방출에 따라 (b) 선 위쪽 및 아래쪽에서 가역적으로 발생하지만 박막 제작 시에는 (c) 선에 걸쳐 비가역적인 반응이 일어난다. 박막 제작 시에는 Bi2212나 Bi2223 상 형성에 요구되어지는 액상의 영향이 크다[3]. 다시 말해 그림 1에서 우측에서 좌측으로 비가역반응만 온도에 따라 연속적으로(Bi2201~Bi2212~Bi2223-분해 상) 발생되어야한다. 700°C에서 형성된 Bi2223 상은 Bi2212 조성에도 불구하고 그림 1에서 $\ln(pO_2)$ 가 동일한 경우, 온도 저하에 의해 Bi2212 상으로 결코 재형성되지 않았다. 유사하게 Bi2212 조성으로 형성된 Bi2201 상은 결코 Bi2212 상으로 개선되지 않았다.

4. 결 론

Bi 초전도 박막에서 조성비를 Bi2212 및 Bi2223로 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 -225 kJ/mol 및 -260 J/mol·K의 값을 얻었으며 Bi2223 단상이 생성된 경우 각각 248 kJ/mol 및 260 kJ/mol·K의 값을 얻었다.

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, Vol. 10, No. 5, p. 425, 1997.
 [2] Y. P. Park, H. K. Lee, K. W. Lee, and J. U. Lee, "Evaluation of sticking coefficient in BSCCO thin film fabricated by co-sputtering", J. of KIEEME, Vol. 13, No. 1, p. 80, 2000.
 [3] Y. P. Park and S. H. Yang, "Comparison between Bi-superconducting thin films fabricated by co-deposition and layer-by-layer deposition", J. of KIEEME, Vol. 13,

No. 9, p. 796, 2000.
 [4] S. Hendricks and E. Teller, "X-Ray interference in partially ordered layer lattices", J. Chem. Phys., Vol. 10, p. 147, 1942.
 [5] Y. Idemoto, K. Shizuka, Y. Yasuda, and K. Fueki, "Standard enthalpies of formation of member oxides in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system", Physica C, Vol. 211, p. 36, 1993.
 [6] M. G. Smith, D. S. Phillips, D. E. Peterson, and J. O. Willis, "Atomic redistribution and mass transport in the formation of $Bi_{1.80}Pb_{0.43}Sr_{1.71}Ca_{2.14}Cu_3O_{10-x}$ ", Physica C, Vol. 224, p. 168, 1994.
 [7] S. H. Kim, Y. Y. Kim, S. H. Lee, and K. H. Kim, "Thermodynamic study of the effects of Pb-addition on the formation of the 2223 phase in the Bi-based superconductor system", Physica C, Vol. 196, p. 27, 1992.
 [8] S. Ikegawa, Y. Motoi, and T. Miura, "Molecular beam epitaxial growth of superconducting $Pb_2Sr_2Dy_{1-x}Ca_xCu_3O_{8.6}$ thin films", Physica C, Vol. 229, p. 280, 1994.
 [9] L. M. Rubin, T. P. Orlando, and J. B. Vander Sande, "Phase stability limits and solid-state decomposition of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.6}$ and $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10.6}$ in reduced oxygen pressure", Physica C, Vol. 217, p. 227, 1993.
 [10] JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., American Chemical Society and American Institute of Physics, 1985.
 [11] D. G. Schlom, A. F. Marchall, J. T. Sizemore, Z. J. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessionneck, J. S. Harris Jr., and J. C. Bravman, "Molecular beam epitaxial growth of layered Bi-Sr-Ca-Cu-O compound", J. Crystal Growth, Vol. 102, p. 361, 1990.
 [12] M. Tetenbaum, M. Hash, B. S. Tani, J. S. Luo, and V. A. Maroni, "Oxygen stoichiometry, phase stability, and thermodynamic behavior of the lead-doped Bi-2223 and Ag/Bi-2223 systems", Physica C, Vol. 249, p. 396, 1995.