
i-beam 스퍼터링 법으로 제작한 BiSrCaCuO 박막의 열역학 분석

김태곤* · 박용필**

Analysis of Thermodynamics in BiSrCaCuO Thin Films Fabricated by Using the i-beam sputtering method

Tae-Gon Kim* · Yong-Pil Park**

요 약

다양한 기판 온도와 산화 가스 압력 하에서 i-beam 스퍼터링 법으로 BiSrCaCuO 박막을 제작하였다. 기판온도 T_{sub} 와 산화 가스 압력 pO_3 를 변화시키며 제작된 Bi2212 및 Bi2223 박막의 생성상도를 작성하였다. Bi2212 조성으로 스퍼터링 하였으나 Bi2212 상 뿐 아니라 Bi2201 상과 Bi2223 상이 모두 생성되었고, Bi2212나 Bi2223 단상은 매우 좁은 온도 영역에서만 형성되었다. 생성 엔탈피의 변화 $\Delta \overline{HO}_2$ 와 생성 엔트로피의 변화 $\Delta \overline{SO}_2$ 에 대한 열역학적인 계산을 통해 Bi2212 단상이 형성된 경우 각각 -260 kJ/mol 및 -225 J/mol · K의 값을 얻었다.

ABSTRACT

High quality BiSrCaCuO thin films fabricated by using the i-beam sputtering method at various substrate temperatures, T_{sub} , and oxidation gas pressures, pO_3 . The correlation diagrams of the BiSrCaCuO 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.

키워드

Thermodynamics, BiSrCaCuO, i-beam sputtering, ΔH , ΔS , Gibbs' free energy

I. 서 론

오늘날 통신 분야에 사용하는 반도체는 집적화 기술의 발전에 따라 빠른 속도의 발전을 거듭 하고 있지만 실리콘 반도체가 가지는 가장 큰 약점인 발열 및 칩의 저소비 전력화로 인하여 그 속도가 저하되고 있다. 그러나 저

소비 전력화, 고속화는 기본적으로 상반되기 때문에 머지않아 한계에 이를 것으로 예측되고 있다. 초전도 박막을 이용한 스위칭 디바이스는 저소비 전력화와 고속화의 양대 문제를 동시에 해결 할 수 있는 디바이스로 주목 받고 있다. 또한, 정보처리 시스템, 통신 시스템 등 폭넓은 산업분야에 금속 산화물 박막 기술의 응용이 가능하

* 동신대학교대학원 전기전자공학과

접수일자 : 2006. 7. 20

** 교신저자 : 동신대학교 전자공학과 교수

여기대가 크다. 이러한 초전도 스위칭 분야의 응용을 위해서는 재현성 있는 고품질 박막을 제작하여야 한다. 하지만 고온 초전도 박막은 다성분 화합물로서, 기초 정보 없이 단상을 제작하는 것은 거의 불가능한 일이다. 따라서 재현성 있는 초전도 단상을 얻기 위해서는 초전도 상의 상 형성과 관련하여 열역학적인 연구는 필수불가결하다고 할 수 있다.

본 논문은 BiSrCaCuO 시스템에서 ΔH (엔탈피)와 ΔS (엔트로피)의 반응을 고찰, 기판온도 T_{sub} 와 산화 가스압 pO_3 의 함수로 BSCCO 초전도 박막을 제작, 열역학적 해석을 하고자 한다.

II. 실험

Fig. 1에 *i*-beam 스퍼터링 시스템[1]의 개략도를 나타냈다. BiSrCaCuO 초전도 박막은 증발 법으로 제작되었고, 0.02 nm/sec 초저속으로 성막되었다. 진공 챔버 내부에 이온 건을 장착하고 Sr, Ca 및 Cu 금속 타깃을 동시에 스퍼터 하였으며, Bi 원소는 유출 셀로부터 증착하였다.

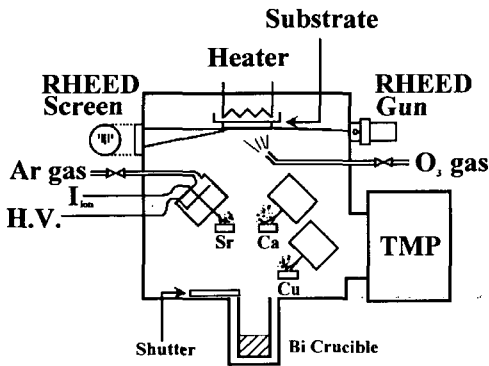


그림 1. 이온 빔 스퍼터링의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of the ion beam sputtering system.

기판은 MgO(100)을 사용하였고, 산화가스로는 O_3 [2]를 사용하였다. 박막 제작 시의 성막 조건을 Table 1에 나타냈다. 기판으로 공급되는 각각의 원소에 대한 공급 원자수는 수정 진동자 막 두께 측정 장치를 사용, 퇴적 속도를 조사하여 산출하였다.

표 1. 박막제작의 성막조건.
Table 1. Deposition conditions of the *i*-beam sputtering method.

기판	MgO single crystal (100)
기판 온도	660~720 °C
분위기 가스	$O_3(90 \text{ mol}\%) : 1 \sim 20 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
이온전류와 Sr, Ca 및 Cu의 증발량	200~300 μA (약 $2.5 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)
Ar 가스압	$5 \times 10^{-6} \text{ Torr} \times 3$
성막 속도	0.02 nm/sec
막 두께	40 nm (4 hours depo.)
타깃	Sr, Ca, Cu metal
Bi 셀의 온도 및 증발량	400~500 °C ($3 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)

III. 결과 및 고찰

복수의 원소로 구성된 열역학적 평형계는 Gibbs 이론에 따라, c 를 고찰하고 있는 계에서 성분 수, p 를 생성 계의 상수라 하면 자유도 f 는

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

으로 된다[3]. BiSrCaCuO 산화물에서는 구성원소의 비 화학양론성, 원소끼리의 치환 등도 고려해야 하므로 매우 복잡한 시스템으로 된다. 즉, 자유도 f 의 값이 매우 커 지므로 임의의 상이 형성될 때 결정되어야 할 파라미터의 수는 많아진다. 이는 산화물 초전도체의 생성에 장애가 되는 근본적인 문제이기도 하다. 산화물 초전도체에서 그 구조 및 물성을 지배하는 것은 주로 산소 원소의 비화학 양론성이다[4]. 산소 1몰이 물질 내로 용해되는 반응의 경우, 부분 몰 엔탈피 변화 ΔH_{O_2} 및 엔트로피 변화 ΔS_{O_2} 는 다음과 같이 구할 수 있다.

고상(solid state)과 기상(gas state)의 산소가 평형 상태 일 때 양쪽 상의 화학 퍼텐셜은 동일하며, 산소 1 기압을 표준 상태로 했을 때 다음 식이 성립한다.

$$2\mu O(s) = \mu O_2(g)$$

$$= \mu^0 O_2(g) - RT \ln p_{O_2} \quad (2)$$

이 때 반응 시 자유에너지 변화 (ΔG_{O_2})는

$$\Delta G_{O_2} = \Delta H_{O_2} - T \Delta S_{O_2}$$

$$= \Delta G_{O_2} - \Delta G^0_{O_2} = RT \ln p_{O_2} \quad (3)$$

로 나타낼 수 있으며 ΔH_{O_2} , ΔS_{O_2} 는 Gibbs-Helmholtz의 관계를 이용해서 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\Delta H_{O_2} = \frac{d(\Delta G_{O_2}/T)}{d(1/T)} = \frac{d\{RT \ln(p_{O_2})\}}{d(1/T)} \quad (4)$$

$$\Delta S_{O_2} = \frac{-d(\Delta G_{O_2})}{dT} = \frac{-d\{RT \ln p_{O_2}\}}{dT} \quad (5)$$

ΔG^0 , ΔH_{O_2} 및 ΔS_{O_2} 는 1 기압 0 °C에서 산소가 스와의 반응을 전제로 한 값이기 때문에 오존에 의한 그 효과를 산소에 의한 효과로 치환하지 않으면 정확한 값을 구할 수 없다. Bi 계나 Y 계 동산화물 초전도체의 상안정 한계에 관한 Rubin 등[5]과 Tetenbaum 등[6]의 연구보고에 따르면 어느 경우나 CuO의 상안정 한계와 밀접한 관련성이 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 오존에 의한 Cu 산화물의 생성에 관한 데이터를 활용, 오존 압력을 산소압력으로 치환함으로써 오존 분위기에서 BSCCO 생성의 열역학적 값을 구하였다.

Fig. 2에 CuO/Cu₂O의 상안정 한계선[5]을 나타냈다. 그림에서 Bi2223상과 CuO의 상안정 한계는 800 °C 이하의 온도 영역에서 거의 일치하고 있으며, 800 °C 이상에서 Bi2212/Bi2223 상안정 한계선의 변화는 BSCCO의 부분 용융에 따른 고상→액상의 상 변화를 나타내고 있다.

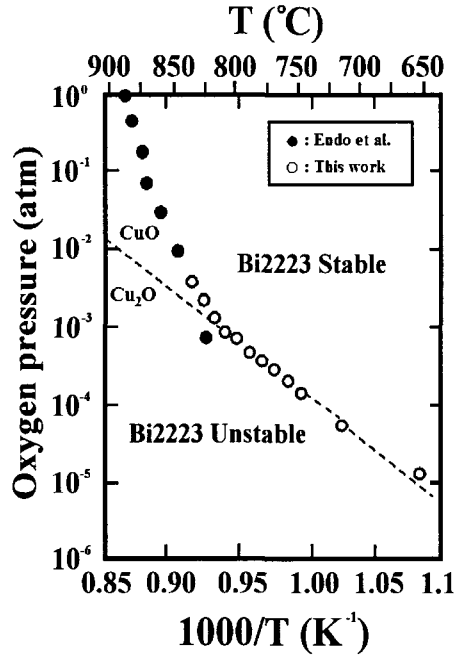


그림 2. CuO/Cu₂O의 상안정 한계선.
Fig. 2. Phase stability boundary of CuO/Cu₂O.

Fig. 3에 오존과 산소에 의한 Cu₂O→CuO 산화 생성의 안정 한계선을 각각 나타냈다. 오존에 의한 반응선이 산소에 의한 반응선보다 고온 저압 측으로 크게 이동해 있어 산화력의 차이를 명확하게 알 수 있다.

이와 같이 동일한 온도에서 오존 가스압과 산소 가스압과의 관계를 조사함으로써 BiSrCaCuO 초전도 박막의 성막 시 오존 가스압을 산소 가스압으로 치환하여 적용할 수 있게 된다. 여기서 온도에 따른 오존 압력→산소 압력의 환산계수 C(T)를 다음과 같이 정의한다.

$$C(T) = \frac{T \text{에서 산소에 의한 } CuO \text{ 상안정 한계압}}{T \text{에서 오존에 의한 } CuO \text{ 상안정 한계압}} \quad (6)$$

단, 이들 데이터는 1 기압에서의 산소 분압을 기초로 얻어진 것이다.

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

$$\Delta H_{O_2} = \frac{d(\Delta G_{O_2}/T)}{d(1/T)}$$

$$= \frac{dR \ln p_{O_2} \cdot C(T)}{d(1/T)}$$

(7)

$$\Delta S_{O_2} = \frac{-d(\Delta G_{O_2})}{dT}$$

$$= \frac{-dR T \ln p_{O_2} \cdot C(T)}{d(1/T)}$$

(8)

으로 된다.

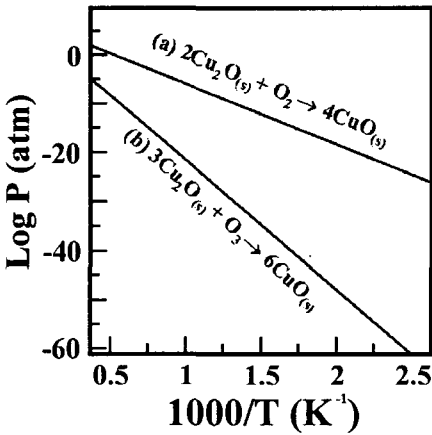


그림. 3. 오존과 산소에 의한 Cu₂O→CuO 산화 생성의 안정 한계선.

Fig. 3. Stability boundary of Cu₂O→CuO.

Fig. 4 및 Fig. 5는 이렇게 구한 Bi2212 조성 성막에서의 $R \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ 플롯과 $RT \ln p_{O_2}$ vs. T 플롯이다. 그림 4에서 직선의 기울기로부터 생성 엔탈피의 변화 ΔH_{O_2} 를 구하면,

$$\Delta H_{O_2} = -260 \text{ kJ/mol이 된다.}$$

또한 그림 5에서 직선의 기울기로부터 생성 엔트로피의 변화 ΔS_{O_2} 를 구하면,

$$\Delta S_{O_2} = -225 \text{ J/mol} \cdot \text{K가 된다.}$$

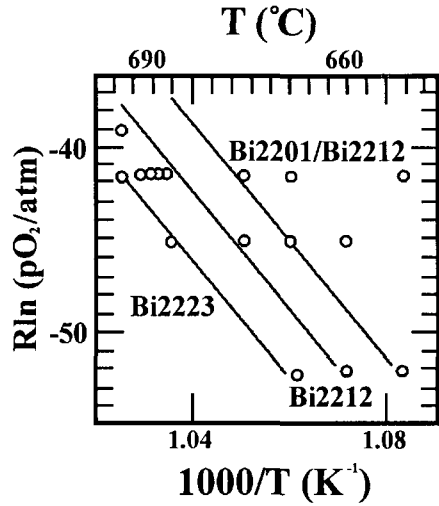


그림. 4. Bi2212 조성 성막에서의 $R \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ 플롯.

Fig 4. $R \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ plot of Bi2212 composition.

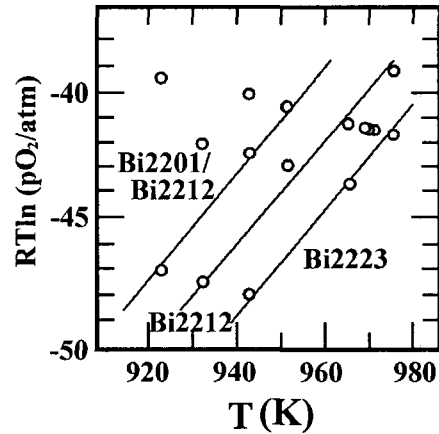


그림. 5. Bi2212 조성 성막에서의 $RT \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ 플롯.

Fig 5. $RT \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ plot of Bi2212 composition.

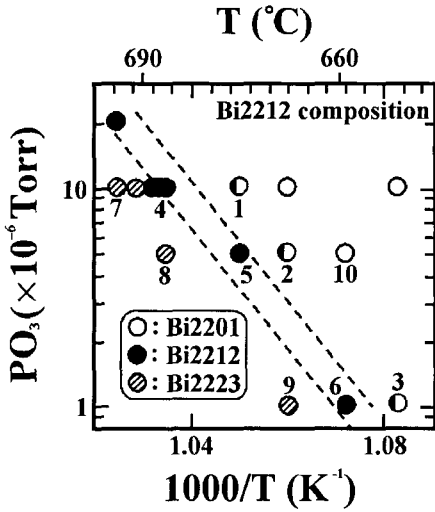


그림. 6. Bi2212 조성으로 성막한 박막의 생성상도.
Fig. 6. Phase diagram of thin film fabricated by Bi2212 composition.

Fig. 6에 Bi2212 조성으로 성막한 박막의 생성상도를 나타냈다. 박막조성이 Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2임에도 불구하고 Bi2201과 Bi2223상의 생성을 볼 수 있었다. Fig. 6의 생성상도는 XRD 피크의 위치를 판단하여 BiSrCaCuO의 각 상을 결정하였다.

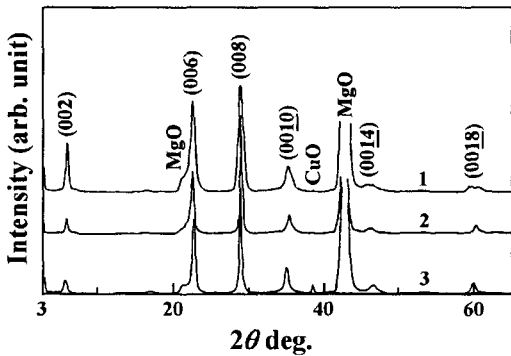


그림. 7. Bi2201/Bi2212 혼합상의 XRD 패턴.
Fig. 7. XRD patterns of the Bi2201/Bi2212 formation films.

Fig. 7은 Bi2201과 Bi2212의 혼합상이 생성된 막을 비교한 패턴으로 모두 c 축으로 배향해 있고, 불순물상으로 약간의 CuO 피크를 볼 수 있다. 이 불순물상의 피크

강도는 성막 환경이 저온 저압 측으로 향하는 만큼 증가하고 있다. 이는 박막 조성이 Bi2212이므로 Bi2201상이 생성된 경우 박막 내의 과잉 Ca과 Cu가 화합물을 형성하고 석출하는 것이라 판단된다.

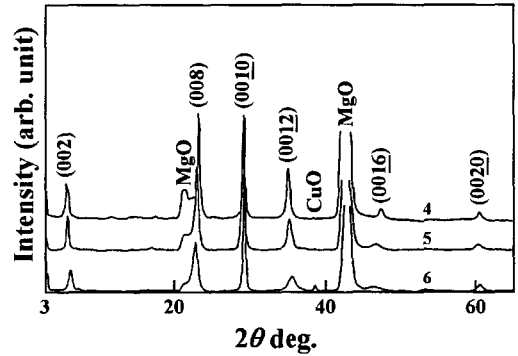


그림. 8. Bi2212 상의 XRD 패턴.
Fig. 8. XRD patterns of the Bi2212 formation films.

Fig. 8은 Bi2212상이 생성된 막의 XRD 패턴이다. 어느 것이나 c 축으로 배향된 Bi2212 단상막으로 이 경우도 저온 저압 조건에서 성막한 막에서는 약간의 CuO 피크가 성장한 것을 알 수 있다.

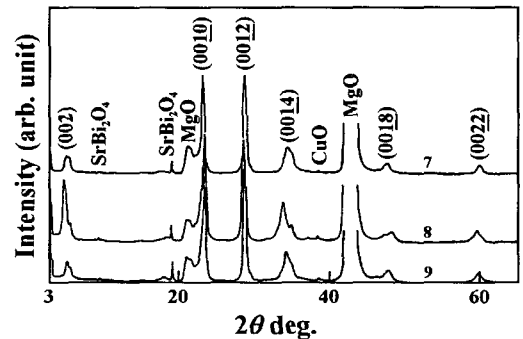


그림. 9. Bi2223상의 XRD 패턴.
Fig. 9. XRD patterns of the Bi2223 formation films.

Fig. 9는 Bi2223상이 생성된 막의 XRD 패턴이다. 그림에서 (002) 피크가 두 개로 분리되어 있어 생성막에 Bi2212상이 혼합되어 있음을 의미하고 있다. 또한 불순물상으로 SrBi₂O₄의 생성을 확인할 수 있다. 박막의 조성

비가 Bi2212이므로 Bi2223상이 형성되는 경우 Bi와 Sr이 과잉되어 이상으로서 SrBi₂O₄가 생성되는 것은 자연스럽다고 볼 수 있다.

V. 결 론

BiSrCaCuO 시스템에서 조성비를 Bi2212 및 Bi2223로 고정하여 엔탈피 ΔH와 엔트로피 ΔS의 반응을 고찰하고, 기판온도 T_{sub}와 산화가스압 pO₃의 함수로 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상의 안정 영역을 제시하고자 하였다.

그 결과, 막 조성을 Bi2212 또는 Bi2223으로 설정했음에도 불구하고, 어느 경우나 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223상이 생성되었고, Bi2212나 Bi2223 단상은 매우 좁은 온도 영역에서만 형성되었다. Bi2212와 Bi2223 박막 제작 시 상 안정 영역을 도출하였고, 생성엔탈피의 변화 Δ \overline{HO}_2 와 생성엔트로피의 변화 Δ \overline{SO}_2 에 대한 열역학적인 계산을 통해 Bi2212 단상이 형성된 경우 각각 -260 kJ/mol 및 -225 J/mol·K의 값을 얻었다. 또한, XRD 패턴으로부터 낮은 산화 가스압에서는 CaO 등 불순물의 석출이 용이한 것을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] Lee, D. G. and Park, Y. P., "Thermodynamic Conditions for Formation of Single Phase in BSCCO Thin Films", *J. of KIEEME.*, 15(2), 173-177(2002).
 [2] Lee, H. K. and Park, Y. P., "Evaluation of Ozone Condensation System by T.D. Method", *Trans. on EEM*, 1(2), 18-22(2000).
 [3] Idemoto, Y., Toda, T. and Fueki, K., "Comparison of Bi-rich and Cu-rich oxides of the Bi-2212 phase", *Physica C*, 249, 123-132(1995).
 [4] Idemoto, Y., Fujiwara, S. and Fueki, K., "High temperature conductivity of the 2212 phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting oxide", *Physica C*, 176, 325-330(1991).
 [5] Rubin, L. M., Orlando, T. P. and Vander Sande, J. B., "Phase stability limits and solid-state decomposition of

Bi2Sr2CaCu2O8+δ in reduced oxygen pressures", *Physica C*, 217, 227-234(1993).

[6] Teenbaum, M., Hash, M., Tani, B. S., Luo, J. S. and Marioni, V. A., "Oxygen stoichiometry, phase stability, and thermodynamic behavior of the lead-doped Bi-2223 and Ag/Bi-2223 system", *Physica C*, 249, 396-402(1995).

저자소개



김 태 곤(Tae-Gon Kim)

1999.03~2005.02 전기전자공학과 (공학사)
 2005.03~현재 동신대학교대학원 전기전자공학과

※관심분야: 전기·전자 재료, 의용재료 및 부품



박 용 필(Yong-Pil Park)

1997.03~1981.02 광운대학교 전기공학과(공학사)
 1981.08~1983.08 광운대학교 대학원 전기공학과 (공학석사)

1988.03~1992.02 광운대학교 대학원 전기공학과 (공학 박사)

1995.08~1996.08 : Osaka 大學 전기공학부(교환교수)

1992.03~현재 : 동신대학교 전자공학과 교수

※관심분야: 전기·전자 재료, 의용재료 및 부품