

## BSCCO:2212-2223 박막의 엔탈피와 엔트로피 변화

천민우, 박노봉, 박용필  
동신대학교

### Transformation of the enthalpy and the entropy in BSCCO:2212-2223

Min-Woo Cheon, No-Bong Park and Yong-Pil Park  
DongShin Univ.

**Abstract**(글씨 크기: 9, 글간격: 160%) : BSCCO:2212-2223 thin films were fabricated by using the ion beam sputter with a evaporation method 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  $\Delta H$  and  $\Delta S$ , which are related with Gibbs' free energy change for single Bi2212 or Bi2223 phase, was performed.

**Key Words** : Thermodynamics, BSCCO phases,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , Gibbs' phase rule

### 1. 서 론

초전도 박막은 실리콘으로 대표되는 반도체의 저소비 전력화와 고속화를 해결 할 수 있는 디바이스로 다양한 산업 분야에 응용 할 수 있어 많은 기대가 모아지고 있다. 하지만 BSCCO 초전도체는 다성분 화합물로서, 구성 성분들 사이의 복합 반응에 대한 기초 정보 없이 박막을 제작하는 것은 거의 불가능한 일이다. BSCCO 구조에서 불순물 상 및 내부성장 상의 생성에 대한 논의는 종종 제기되었으나 박막 제작시 상형성과 관련하여 열역학적인 관점에서는 보고가 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 BSCCO 시스템에서 엔탈피와 엔트로피의 반응을 고찰, 기판온도와 오존 가스압의 함수로 BSCCO:2212-2223 상의 안정 영역을 제시하고자 하였다.

### 2. 실험

BSCCO 박막은 ion beam sputter를 이용하여 증발 법[1]으로 제작하였다. Cu, Sr 및 Ca는 Ar 이온 빔 소스로 스퍼터 하였고, Bi는 특이한 온도 의존성 때문에 발생하는 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 오존가스[2]를 채용하여 진공 챔버 내로 유입시켜  $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$  Torr의 일정한 압력( $pO_3$ )을 유지하였다. 제작된 박막의 두께는 약 45 nm로 결정 구조 및 조성은 각각 XRD 및 EDS로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

산화물 초전도체에서 그 구조 및 물성을 지배하는 것은 주로 산소 원소의 비화학양론성이다[3]. 산소 1 몰이 물질 내로 용해되는 반응의 경우, 부분 몰 엔탈피 변화  $\Delta HO_2$  및 엔트로피 변화  $\Delta SO_2$ 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta HO_2 = \frac{d(\Delta GO_2/T)}{d(1/T)} = \frac{d\{R \ln(P O_2)\}}{d(1/T)} \quad (1)$$

$$\Delta SO_2 = \frac{-d(\Delta GO_2)}{dT} = \frac{-d\{RT \ln p O_2\}}{dT} \quad (2)$$

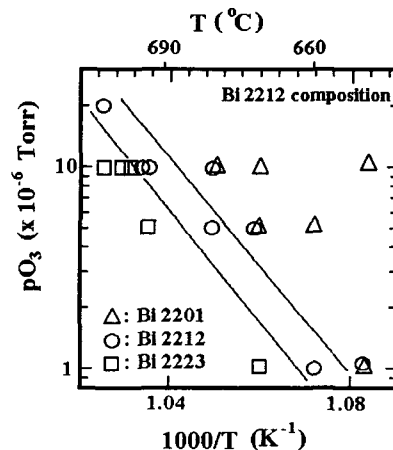


그림 1. Bi2212 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

$\Delta G^0$ ,  $\Delta HO_2$  및  $\Delta SO_2$ 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. Bi2212 조성으로 제작한 박막의

실제 생성 상을 기판 온도와 오존 가스압의 함수로 그림 1에 표시하였다. 그림에서 삼각형, 원 및 사각형 심벌은 각각 Bi2201, Bi2212 및 Bi2223 상을 나타낸다. 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<sub>3</sub>의 증가에 비례하여 Bi2212 상의 안정 영역은 고온 쪽으로 이동한다. 고온 영역에서는 Bi2223 상이 Bi2212 상을 대신하여 발현되며, 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 1에서는 심벌이 겹쳐져 표시되어 있다.

그림 2에 Bi2223 조성으로 제작한 박막의 상 안정 영역을 생성상도로 표시하였다. Bi2223 조성으로 스퍼터한 경우에도 Tsub와 pO<sub>3</sub>에 대한 의존성이 그림 1과 유사하였으며, Bi2223 상의 안정 영역은 그림 1에서 Bi2212 상의 안정 영역과 거의 중복되었다. 이는 Bi2212와 Bi2223 상 형성 과정에 유사성이 있음을 암시하는 것이다. 그러나 각 상에 해당하는 Tsub-pO<sub>3</sub>의 기울기는 그림 1에서의 것과는 크게 다르다.

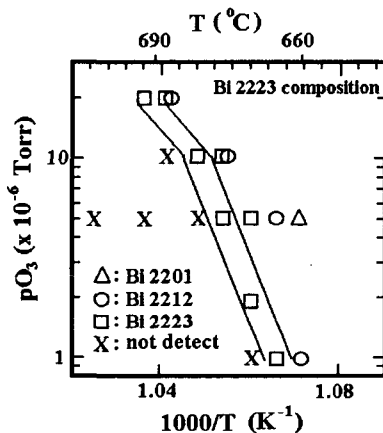


그림 2. Bi2223 조성으로 제작한 박막의 생성상도.

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)를 다음과 같이 정의한다.

$$C(T) = \frac{\text{산소에 의한 CuO 상안정 한계압}}{\text{오존에 의한 CuO 상안정 한계압}} \quad (3)$$

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, ΔS의 구체적인 값을 계산하는 것이 가능하다. 즉

$$\begin{aligned} \Delta HO_2 &= \frac{d(\Delta GO_2/T)}{d(1/T)} \\ &= \frac{d\{R \ln(PO_2 \cdot C(T))\}}{d(1/T)} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta SO_2 &= \frac{-d(\Delta GO_2)}{dT} \\ &= \frac{-d\{RT \ln PO_2 \cdot C(T)\}}{dT} \end{aligned} \quad (5)$$

으로 된다.

위 식을  $R \ln PO_2$  vs.  $1/T$  플롯과  $RT \ln PO_2$  vs.  $T$  플롯을 이용하여 생성 엔탈피  $\Delta HO_2$ 를 구하면  $\Delta HO_2 = -260$  kJ/mol 이고 생성 엔트로피의 변화  $\Delta SO_2$ 를 구하면  $\Delta SO_2 = -225$  J/mol · K 가 된다.  $\Delta HO_2$ 는 Tetenbaum 등이 구한 값과 거의 일치한다. 따라서 생성 엔트로피  $\Delta SO_2$ 는 Tetenbaum 등이 제시한 195 J/mol에 비해 약간 큰 값이 된다. 이는 박막 제작 과정에서 원소의 재증발 등이 반영된 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결론

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, 이들 안정 상의 생성 영역은 기판온도-산화가스압의 Arrhenius 플롯에서 우측 하단 방향으로 경사진 직선으로 표시되며 매우 좁은 영역에 분포되어 있다. 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.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 결과로 수행되었음.

#### 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", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 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] S. Hendricks and E. Teller. "X-Ray Interference in Partially Ordered Layer Lattices". J. Chem. Phys., vol. 10, p. 147, 1942.