

In-situ Annealing of MgB₂ Thin Films Prepared By rf Magnetron Co-Sputtering

Yun-Won Kim^a, Jong-Rok Ahn^a, Soon-Gul Lee^{a,*}, Kyu Won Lee^b, In-Seon Kim^b,
Yong Ki Park^b

^aKorea University, Jochiwon, Chungnam 339-800, Korea

^bKorea Research Institute of Standards and Science, Taedok Science Town, Taejon 305-600, Korea

Rf co-sputtering으로 제작한 MgB₂ 박막의 in-situ 열처리 효과

김윤원^a, 안종록^a, 이순걸^{a,*}, 이규원^b, 김인선^b, 박용기^b

Abstract

We have studied effects of *in-situ* annealing on the fabrication of superconducting MgB₂ thin films prepared by rf magnetron co-sputtering. The Films were deposited on Al₂O₃ (1102) substrates at room temperature by using Mg and B targets. To trap remnant O₂ gas in the chamber, we used 20 mtorr Ar sputter-gas balanced with 5 mol % of H₂ gas. To enhance adhesion to the substrate a thin layer of B was deposited prior to the codeposition of Mg and B. After completion of the film deposition, an additional Mg layer was deposited on top to compensate for Mg loss during the subsequent *in-situ* annealing. We have investigated the effects of two most important annealing parameters that are the Mg-to-B composition ratio and the annealing temperature. The range of the Mg-to-B composition ratio was from 0.42 to 0.85, and that of the annealing temperature was 500 °C ~ 750 °C. The Best result was obtained for the composition ratio of about 10 % Mg excess from the stoichiometry and the annealing temperature of 700 °C. Based on these results, we obtained films with T_c = 36.5 K by further refining the fabrication process.

Keywords : MgB₂ thin film, magnetron sputtering, *in-situ* annealing

I. 서론

최근에 발견된 MgB₂ 초전도체는 [1] 기초과학뿐만 아니라 초전도 응용 분야에서도 매우 중요하다. MgB₂는 π -band가 3차원 구조임에 비해 σ -band는 2차원 구조여서 침투깊이 등에서 이방성이 보고되고 있으며, 금속간 화합물 초전도체 중 임계온도가 39 K로 가장 높는데,

응용 측면에서 보면 간섭길이가 길고, 높은 임계전류밀도를 나타내므로 전자소자응용에 매우 유리하다. 지금까지의 MgB₂ 박막의 제작에는 대부분의 경우 pulsed laser deposition (PLD) [2-5], 또한 e-beam evaporation [6-8], molecular beam epitaxy (MBE) [9,10] 방법이 사용되고 있다. 최근, 열증착과 chemical vapor deposition (CVD)을 결합한 hybrid physico-chemical CVD (HPCVD) 방법으로 에피성장된 우수한 특성의 초전도 박막이 성장 될 수 있다는 보고도 있었다 [11]. Mg와 B의 극심한 증기압의 차이 때문에 *in-situ*

*Corresponding author. Fax : +82 41 865 0939
e-mail : sglee@korea.ac.kr

증착 방법으로는 양질의 박막을 제작하는 것이 쉽지 않은데, 이는 Fig. 1의 열역학 압력-온도 상 도표 상에서와 같이 초전도 상을 얻을 수 있는 범위가 매우 한정 되어 있기 때문이다. 따라서, 대부분의 경우 B 박막을 Mg와 함께 캡슐에 넣어서 확산 열처리하거나 또는 in-situ 열처리하는 방법이 사용되고 있다 [4,5]. 그러나, 이들 과정은 마이크로소자 제작에 필요한 대면적 박막의 증착에는 적합하지 않다. 본 실험에서는 대면적 박막 증착에 유리한 rf magnetron sputtering 증착법으로 양질의 박막을 얻기 위한 조건과 제작된 박막의 특성에 관해 연구하였다.

II. 실험방법

MgB₂ 초전도박막은 rf magnetron co-sputtering 법으로 증착된 후 in-situ 열처리 방법으로 제작되었다. 박막은 상온에서 고순도의 Mg와 B 두 개의 타겟을 사용하여 히터를 겸한 회전식 기관 홀더에 부착된 기관에 동시에 증착되었고, 증착 후 곧바로 chamber 내에서 열처리 되었다. 타겟과 기관의 사이는 10 cm이고 기관은 Al₂O₃ (1̄102) 기관이 사용되었다. 챔버 내에 잔존하는 산소 가스를 제거하기 위해서 수소 가스가 5% 첨가된 Ar 가스가 20 mtorr로 유지 되었다. 증착 방법은 세 단계로 진행 되었다. 첫째로 기관 위에 Mg와 B의 증착율을 늘리기 위해 B 층을 얇게 입혔다. 둘째로, Mg와 B를 동시 증착하였고, 마지막으로 in-situ 열처리 하는 동안 증발되는 Mg를 보충하기 위해 Mg 층을 그 위에 다시 더 증착하였다. 상온에서 증착된 박막은 in-situ 열처리 되었다. 20 mtorr의 Ar 압력 분위기에서 기관 히터의 온도를 1°C/s의 비율로 올렸고 열처리 후 기관의 히터를 꺼서 자연 냉각하였다. 제작된 MgB₂ 박막에 대한 전기적 특성을 측정하였다. 이러한 일련의 박막 제작 과정을 Mg와 B의 몰비와 열처리 온도를 바꾸어 가며 반복하여, 박막 제작에 필요한 최적 조건을 탐색하였다.

III. 결과 및 토의

Mg와 B의 두 타겟을 이용한 co-sputtering 증착법은 박막의 화학적 조성을 조절하는 데에 매우 유리하다. Mg와 B의 몰 밀도는 각각 0.0716 mol/cm³, 0.217 mol/cm³으로 1:3의 비를 가지므로, 두께 증착율 비를 Mg : B = 3 : 2로 하면 MgB₂의 화학조성비를 얻을 수 있다. 그러나, 실제 증착율은 증착 조건에 따라 이론치와 다르게 나타났다. 또한, 높은 Mg의 증기압 때문

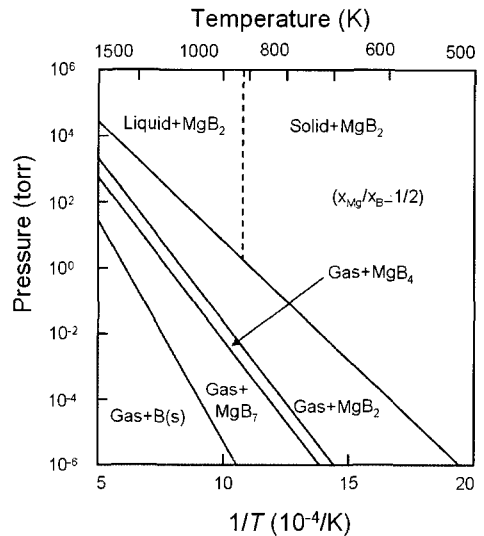


Fig. 1. p-T phase diagram of Mg-B system (Z-K. Liu et al. [12]).

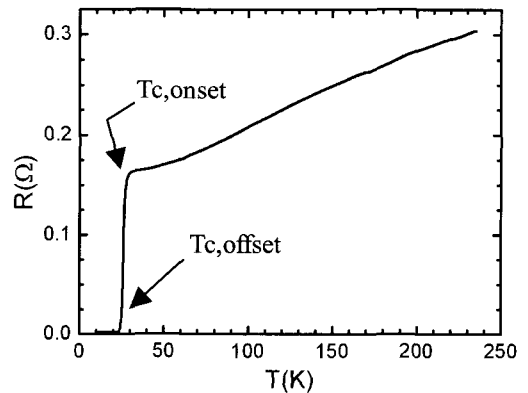


Fig. 2. R vs T curve for a film with Mg/B=0.73 and annealed at 600°C. T_{c,onset} and T_{c,offset} are defined as the temperatures at which the resistance is 90 % and 10 % of the normal value just above the transition

에 열처리 과정에서 Mg의 박막 내에서의 함유량이 감소하는 추가 조성비 변화 요인도 있으므로, 본 연구에서는 Mg:B = 3:2의 증착속도비를 중심으로 증착율을 변화시켜 최적 증착비를 탐색하였다. 제작 변수를 최소화 하기 위해 일단 B 타겟의 rf power는 250 W로 고정하고, Mg 타겟 rf power를 40~80 W 범위 내에서 변화시켰다. 증착된 Mg와 B의 원자들이 재정렬하여 MgB₂ 상을 형성하는데 중요한 요소인 열처리 온도는 500~750 °C 범위 내에서 변화시켰다.

Fig. 2는 Mg/B=0.73으로 증착하여 600 °C에서 20 분간 열처리한 시료의 온도-저항 곡선이다. 그림에서 보이는 바와 같이 제작된 MgB₂ 박막은 온도 감소에 따라 저항이 감소하는 전형적인 금속성을 지니고 초전도 전이폭도 비교적 작는데, 제작된 박막 대부분에서 이와 같은 특성이 관측되었다. 본 실험에 앞서 행한 실험과 별도로, 조성비와 열처리 온도를 다르게 제작한 일련의 시료에 대한 측정 결과를 바탕으로 결론을 도출함으로써, 제시한 조건의 변화에 따른 일관된 경향성을 찾는데 초점을 맞추어 실험하였다.

Fig. 3은 Mg/B의 크기를 변화시키면서 증착한 박막을 열처리 한 경우 임계온도의 변화를 나타내고 있다. 이를 위해 B의 rf power 경우는 250 W로 고정하고 Mg의 rf power를 40 ~ 80 W 까지 변화시켜 Mg-B를 증착한 후, 700 °C에서 열처리하였다. 그림에서 T_{c,onset}과 T_{c,offset}은 박막의 저항-온도 그래프에서 각각 곡선이 급격히

변화하기 시작하는 지점의 저항값 90 %와 10 % 지점의 온도로 정의하였다. 그림에서, Mg/B 값이 0.5 근처까지는 T_c가 증가하나 그 이후로는 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 T_c의 최고값은 Mg/B 값이 0.5 보다 10% 가량 높은 지점임을 알 수 있다. 이는 Mg이 일부 열처리하는 동안 소실되었기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 5는 열처리 온도에 의한 박막의 임계온도 변화를 측정된 것이다. B과 Mg 건의 rf power는 각각 700 °C에서의 최적 조건인 250 W와 50 W로 하였다. 열처리 온도는 500 ~ 750 °C 범위에서 변화를 주었다. 그림에서 보

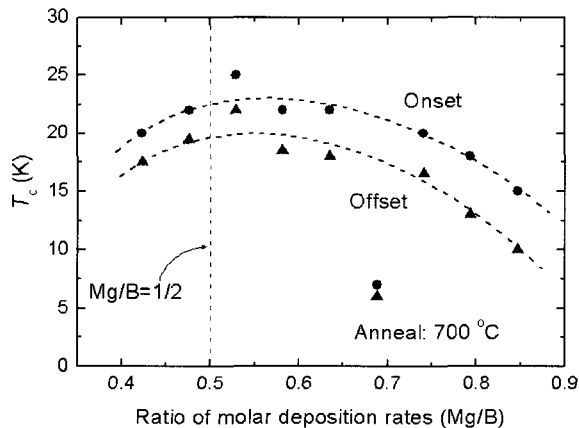


Fig. 3. Transition temperature as a function of the nominal Mg/B molar deposition ratio.

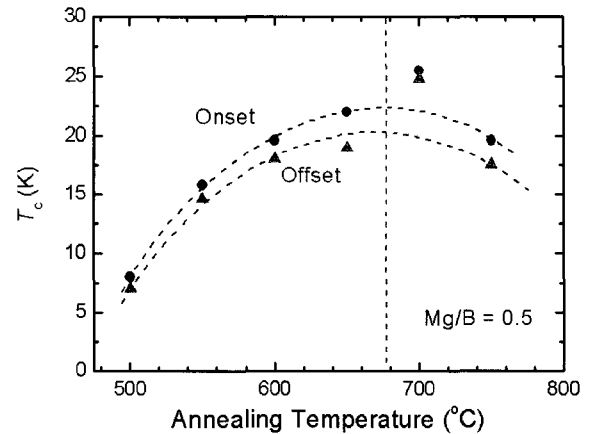


Fig. 4. Effects of annealing temperature on T_c.

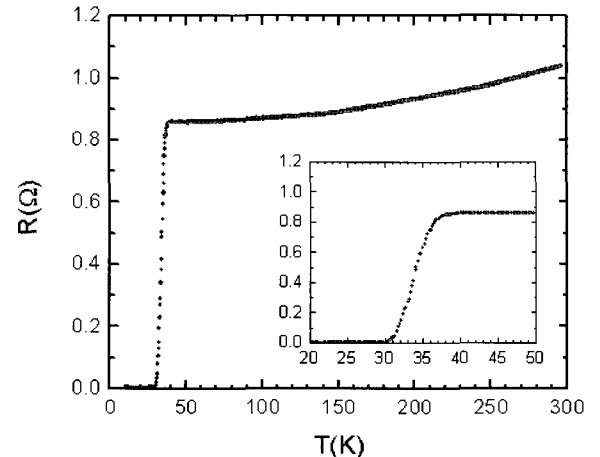


Fig. 5. R-T curve of a sample deposited with Mg/B=0.53 and annealed at 700 °C for 40 minutes.

듯 T_c 는 650 ~ 700 °C 부근까지 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 것을 볼 수 있다.

이상의 결과를 요약하면 Mg/B의 증착속도 비가 0.53, 열처리 온도가 700 °C 부근이 Mg와 B 타겟을 사용한 co-sputtering 방법에서 초전도 박막이 제작될 수 있는 최적 조건이라고 결론 지을 수 있다. 이 결과를 바탕으로 세부 제작 조건을 조절함으로써 보다 높은 임계온도를 가진 박막을 얻을 수 있었다. Fig. 5는 Mg/B=0.53의 증착속도비로 증착한 후 700 °C에서 40 분간 열처리하여 만든 박막의 저항-온도 곡선인데, $T_{c,onset} = 36.5$ K, $T_{c,offset} = 31.7$ K 이다.

IV. 결론

본 연구에서는 직경 2 inch의 Mg와 B 타겟을 사용하여 rf magnetron co-sputtering으로 Al₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) 기판 위에 Mg-B 박막을 제작하고, Mg/B 조성비와 열처리 조건에 따른 박막의 초전도 특성 변화에 대하여 조사하였다. 박막제작에는 Mg와 B를 상온에서 동시 증착한 후 in-situ로 열처리를 하는 방법이 사용되었는데, Mg/B 조성비가 0.53이고 열처리 온도가 700 °C 일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 이렇게 찾은 최적 조건을 바탕으로 세부 조건을 조절하여 36.5 K의 높은 임계온도를 갖는 양질의 박막을 얻을 수 있었다.

References

- [1] J. Nakamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", *Nature* **410**, 63-64 (2001).
- [2] A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders, V. Leca, H. J. H. Smilde, I. Oomen, A. A. Golubov, F. Roesthuis, S. Harkema, H. Hilgenkamp, D. H. A. Blank, and Rogalla, "Superconducting thin films of MgB₂ on Si by pulsed laser deposition", *Physica C* **353**, 1 (2001).
- [3] C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi, L. Belenky, X. Song, L. D. Cooley, M. T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X. Y. Cai, S. D. Bu, S. E. Babcock, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, K. Inumaru, M. K. Haas and R. Cava, "High critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB₂ thin films", *Nature* **411**, 558 (2001).
- [4] H. M. Christen, H. Y. Zhai, C. Cantoni, M. Paranthaman, B. C. Sales, C. Rouleau, D. P. Norton, D. K. Christen and D. H. Lowndes, "Superconducting magnesium diboride films with Tc24 K grown by pulsed laser deposition with in situ anneal", *Physica C* **353**, 157 (2001).
- [5] D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders, and H. Rogalla, "Superconducting Mg-B films by pulsed-laser deposition in an insitu two-step process using multicomponent targets", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 394-396, (2001).
- [6] H. J. Kim, W. N. Kang, E. M. Choi, M. S. Kim, K. H. P. Kim, S. I. Lee, "High Current-Carrying Capability in c-Axis-Oriented Superconducting MgB₂ Thin Films", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087002 (2001).
- [7] M. Paranthanam, C. Cantoni, H. Y. Zhai, H. M. Christen, T. Aytug, S. Sathyamurthy, E. D. Specht, J. R. Thomson, D. H. Lowndes, H. R. Kerchner, and D. K. Christen, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3669-3671 (2001).
- [8] A. Plecenik, L. Satrapinsky, P. Kus, S. Gazi, S. Benacka, I. Vavra, and I. Kostic, "MgB₂ superconducting thin films on Si and Al₂O₃ substrates", *Physica C* **363**, 224-230 (2001).
- [9] K. Ueda and M. Naito, "As-grown superconducting MgB₂ thin films prepared by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2046 (2001).
- [10] W. Jo, J.-U. Huh, T. Ohnishi, A. F. Marshall, M. R. Beasley, and R. H. Hammond, "In situ growth of superconducting MgB₂ thin films with preferential orientation by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3563-3565 (2002).
- [11] X. H. Zeng, A. V. Pogrebnikov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lysczek, J. M. Redwing, S. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan, and Z. K. Liu, "In situ epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics", *Nature Materials* **1**, 35-38 (2002).
- [12] J. L. Margrave, R. E. Honig, and D. A. Kramer, *RCA Review* **30**, 285-305 (1969).
- [13] Z. K. Liu, D. G. Schlom, Q. Li, and X. X. Xi, "Thermodynamics of the Mg-B system Implications for the deposition of MgB₂ thin films", *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3678-3680 (2001).