

Transport Properties of MgB₂ Films Grown by Hybrid Physical Chemical Vapor Deposition Method

Hye-Young Kim^a, Tae-Jong Hwang^a, D. H. Kim^{*a}, Won Kyung Seong^b, W. N. Kang^b

^aYeungnam University, Gyeongsan, Korea

^bSungkyunkwan University, Suwon, Korea

Received 11 August 2007

HPCVD 방법으로 성장된 MgB₂ 박막의 수송 특성

김혜영^a, 황태종^a, 김동호^a, 성원경^b, 강원남^b

Abstract

We prepared four different MgB₂ films on Al₂O₃ by hybrid physical chemical vapor deposition method with thicknesses ranging from 0.65 μm to 1.2 μm. X-ray diffraction patterns confirm that all the MgB₂ films are *c*-axis oriented perpendicular to Al₂O₃ substrates. The superconducting onset temperature of MgB₂ films were between 39.39K and 40.72K. The residual resistivity ratio of the MgB₂ films was in the range between 3.13 and 37.3. We measured the angle dependence of critical current density (J_c) and resistivity, and determined the upper critical field (H_{c2}) from the temperature dependence of the resistivity curves. The anisotropy ratios defined as the ratio of the H_{c2} parallel to the *ab*-plane to that perpendicular to the *ab*-plane were in the range of 2.13 to 4.5 and were increased as the temperature was decreased. Some samples showed increase of J_c and decrease of resistivity when a magnetic field in applied parallel to the *c*-axis. We interpret this angle dependence in terms of enhanced flux pinning due to columnar growth of MgB₂ along the *c*-axis.

Keywords : MgB₂ film, hybrid physical chemical vapor deposition, columnar growth

I. 서론

2001년 일본 Akimitsu에 의해 39 K의 높은 전이 온도를 가지는 초전도체인 MgB₂가 발견되었다 [1]. 이 물질의 전이온도는 BCS이론에

서 예측한 한계치인 30 K보다 훨씬 높은 온도에서 초전도 현상이 나타났다. Hall 계수 측정 결과 MgB₂의 수송전하밀도가 $T=100$ K에서 약 $1.5 \times 10^{23} / \text{cm}^3$ [2]으로 현재 많이 사용되고 있는 금속성 초전도체인 Nb₃Sn보다 높은 수송전하밀도를 가진다. 다결정 시료의 경우에도 상부 임계 자기장 값이 약 16-18 T에 이르고 *c*-축으로 정렬된 박막 시료의 경우 임계전류밀도(J_c)

*Corresponding author. Fax : +82-53-810-4616

e-mail : dhkim@ynu.ac.kr

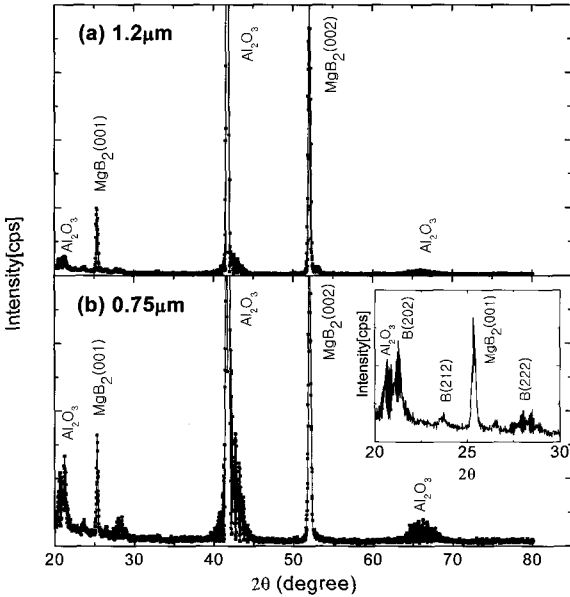


Fig. 1. XRD patterns for MgB₂ thin film grown on Al₂O₃ substrates with thickness (a) 1.2 μm and (b) 0.75 μm.

가 4×10^7 A/cm² [3]로 전류 수송특성이 좋아 상용화에 대한 기대가 매우 큰 물질이다. 그래서 MgB₂는 물리화적인 측면에서 많은 연구가 진행되고 있으며, 응용 면에 있어서도 초전도 전선과 박막 형태로 제조하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 하지만 실용적 장치 개발을 위해 높은 임계온도와 임계자기장과 더불어 높은 전류 수송능력이 필수적이다. 그런데 MgB₂는 비등방 (anisotropic) 성질을 가지고 있어 다결정보다는 단결정으로 전기적 수송 성질을 연구하는 것이 바람직 하지만 단결정 시료의 경우 수송 임계전류밀도를 측정하기에 부적당하다. 따라서 좋은 성질의 *c*-축 성장된 박막이 필요하다 [3,4].

본 연구에서는 Al₂O₃기판 위에 고압 화학 기상 증착 (hybrid physical chemical vapor deposition: HPCVD) 방법으로 *c*-축 성장된 MgB₂ 박막을 Physical Property Measurement System (PPMS)를 이용하여 여러 자기장과 온도에서 전류-전압 및 저항-온도 곡선을 자기장의 방향을 변화시키면서 측정함으로써 MgB₂ 박막의 수송 특성을 확인하였다.

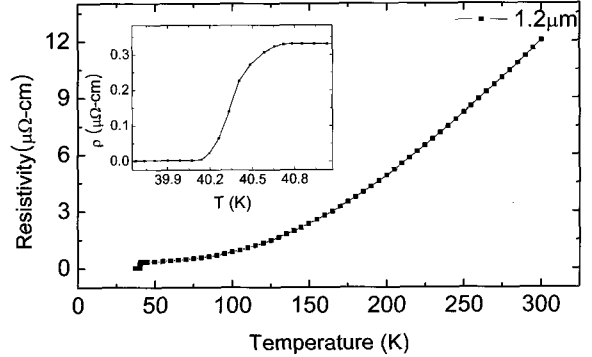


Fig. 2. Temperature dependence of resistivity for MgB₂ thin film with thickness 1.2 μm at $H = 0$ T.

II. 실험

Al₂O₃기판 위에 HPCVD 방법으로 두께가 다른 3종류의 MgB₂ 박막 [0.75 μm (M0.75), 0.86 μm (M0.86), 1.2 μm (M1.2)]을 제조하고 그 중 0.75 μm 두께의 박막의 일부는 Ar 이온 밀링하여 두께를 0.65 μm로 줄였다. 박막의 두께는 α -step을 통해 확인하였다. 박막의 결정구조는 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 측정하여 조사하였고 표면상태는 주사전자현미경으로 관찰하였다.

모든 수송현상은 PPMS를 이용하여 측정하였고 여러 자기장과 온도에서 전류-전압 특성 곡선 (I - V curves)과 온도에 따른 저항 값을 자기장과 결정의 *c*-축 간 각도 (θ)의 함수로 측정하였다. I - V 곡선은 20 msec의 짧은 pulse를 사용하여 발열에 의한 영향을 최소화 하였다.

III. 결과 및 토의

Fig. 1(a)는 4개의 MgB₂ 박막 중 가장 큰 잔류저항비 (residual resistance ratio, RRR) 값과 가장 작은 잔류비저항을 가진 두께 1.2 μm 박막의 X-선 회절 (XRD) 분석 결과이다. XRD 패턴에서 MgB₂의 (001)과 (002) 피크와 Al₂O₃기판의 피크만 나타났다. 이로부터 MgB₂박막이 Al₂O₃기판 위에 *c*-축으로 잘 정렬됨을 알 수 있다. M1.2 박막을 제외한 나머지 박막은 XRD

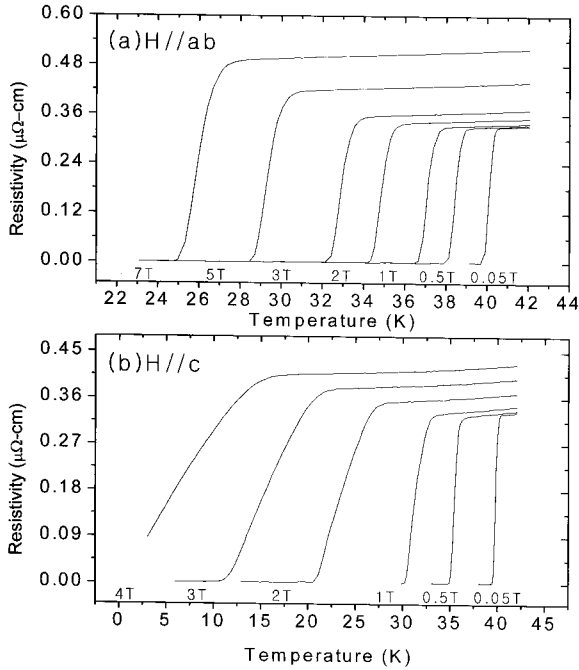


Fig. 3. Temperature dependence of resistivity for 1.2 μm -thick MgB₂ thin film under different magnetic fields (a) $H//ab$ and (b) $H//c$.

분석 결과 Fig. 1(b)와 같이 Boron 상이 포함되어 있음을 확인했다. Fig. 2는 M1.2 박막의 저항 측정 결과이다.

초전도 전이의 시작온도 ($T_{c,on}$)는 40.72 K으로 측정되었고, 잔류저항비는 37.3이다. 이 때 잔류비저항 (ρ_0)는 0.34 $\mu\Omega\text{cm}$ 이고 전이 폭(ΔT)은 0.65 K이다. M0.65 박막은 $T_{c,on}$ 가 39.86 K, RRR은 4.92, ρ_0 는 7.02 $\mu\Omega\text{cm}$, M0.75 박막은 $T_{c,on}$ 가 39.80 K, RRR은 4.55, ρ_0 는 4.42 $\mu\Omega\text{cm}$ 이었고, M0.86 박막은 $T_{c,on}$ 가 39.39 K, RRR은 3.13, ρ_0 는 11.14 $\mu\Omega\text{cm}$ 으로 측정되었다. 잔류비저항이 시료의 두께에 무관하게 나타났는데, 이는 잔류비저항이 시료에 포함된 불순물, 특히 XRD에서 관측된 B상에 더 민감하게 의존한다고 여겨진다.

Fig. 3은 M1.2 박막의 T_c 근처에서 $H//ab$ ($\theta=90^\circ$)와 $H//c$ ($\theta=180^\circ$)일 때 여러 자기장에서 저항의 온도 의존성을 나타낸 그림이다. $H//c$ 에서 자기장 증가에 따른 T_c 의 감소율이 더 크을

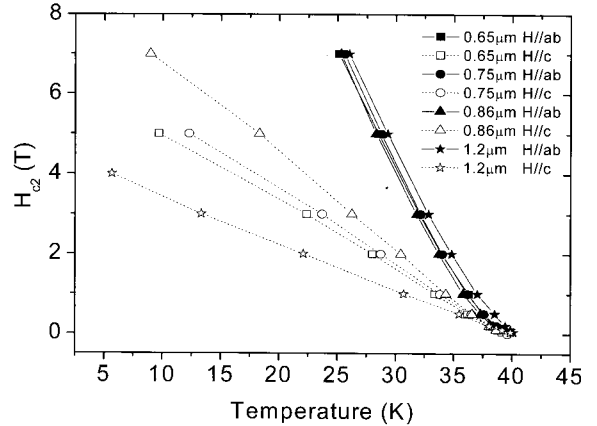


Fig. 4. Temperature dependence of H_{c2} for MgB₂ thin films.

볼 수 있고 이는 MgB₂의 이방성에 기인한다. MgB₂ 박막의 상부임계자기장 (H_{c2})은 저항의 온도 의존성($R-T$)을 측정한 그래프에서 저항이 normal-state 저항의 90% 부분에 해당하는 값으로 계산하였다. Fig. 4는 $H//ab$ 와 $H//c$ 일 때의 H_{c2} 의 온도 의존성을 보여준다.

$H_{c2//}$ 이 $H_{c2\perp}$ 보다 큰 이유는 MgB₂의 layered 특성 때문이다. 여기서 $H_{c2//}$ 는 자기장이 ab 평면과 평행할 때의 H_{c2} 이며 $H_{c2\perp}$ 는 자기장이 c 축과 평행한 경우에 해당한다. $H_{c2//}$ 는 시료에 따라 큰 변화를 보이지 않으나 $H_{c2\perp}$ 는 큰 변화를 보인다. $H_{c2//}$ 와 $H_{c2\perp}$ 의 비로 주어지는 비등방계수는 26 K에서 2.13에서 4.5로 RRR이 클수록 비등방계수가 증가하였다. RRR은 시료에 포함된 불순물이나 결함 등의 밀도를 나타내는 지표로서 큰 RRR은 시료에 불순물이 적음을 의미한다. 따라서 불순물 밀도의 증가는 $H_{c2\perp}$ 의 증가로 이어진다. RRR의 큰 변화에도 불구하고 $H_{c2//}$ 에 별 차이가 없음은 초전도 전이구간에서 층간 구조에 의한 intrinsic pinning이 불순물이나 결함에 의한 pinning보다 더 세다는 것을 의미한다. 상온저항도 자기장 증가에 따라 크게 증가함이 관측되었는데 4 T ($H//c$)에서 M1.2 시료의 자기저항비는 약 28%로 나타났다. 그러나 다른 시료의 상온 저항의 자기저항비는 같은 조건에서 약 1% 미만으로 관측되었다. 따라서 자기저항비도 시료에 포함된 불순물이

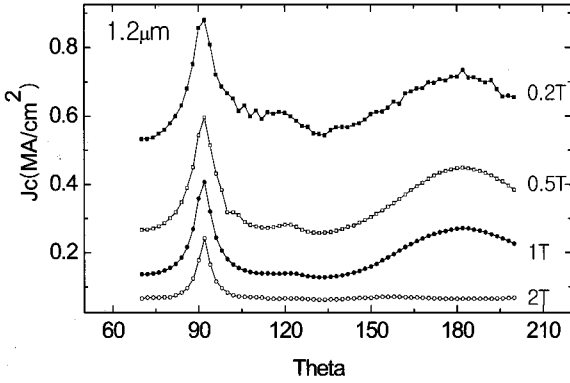


Fig. 5. Angle dependence of the critical current density at 10 K for a MgB₂ thin film (M1.2) at various magnetic fields.

나 결함의 농도와 관련이 있어 보인다. 전이 온도 이하에서 자기장과 c -축 방향 사이각 θ 에 의존하는 임계전류밀도 (J_c)를 측정하였다. Fig. 5는 10 K에서 M1.2 박막의 전류-전압 곡선들로부터 구한 각도에 따른 J_c 를 나타낸 결과이다. J_c 의 최고 값이 $H//ab$ (90°)에서 약 2° 벗어나 측정된 것은 grain 성장 방향이 표면에서 약간 기울어져 나타난 것으로 추측된다 [6]. M1.2 박막의 경우 $H//ab$ 에서 항상 J_c 의 peak 치가 나타났고, 1 T 이하에서는 $H//c$ 에서 broad한 J_c 의 peak가 관측되었다. $H//ab$ 에서 J_c 의 peak는 intrinsic pinning에 의한 것이고 $H//c$ 에서 broad한 J_c 의 peak는 박막이 원통형으로 성장했다는 것을 의미한다. 투과전자현미경(TEM)을 이용한 시료의 단면 사진에서 원통형 성장이 확인되었다 [8]. M1.2 박막에서 10 K, 0.5 T일 때 $J_c(H//ab)$ 가 0.6 MA/cm^2 로 나타났다. 같은 조건일 때 M0.65, M0.75, M0.86 박막의 $J_c(H//ab)$ 는 각각 $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, $2.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, $3.4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 로 나왔다. M0.86 박막에서 10 K에서 0.05T일 때 $J_c(H//c)$ 에서 J_c 가 0.185 MA/cm^2 로 $J_c(H//ab)$ 인 0.175 MA/cm^2 보다 크게 관측되었다. 이를 제외한 나머지 박막에서는 $H//ab$ 일 때의 J_c 가 크게 나타났고 박막의 두께가 두꺼워 질수록 J_c 값이 커짐을 알 수 있었다. Fig. 6은 M1.2에서 저항의 각 의존성을 측정한 결과이다. 측정한 모든 박막에서 자기장이 커질수록 더 낮은 온도

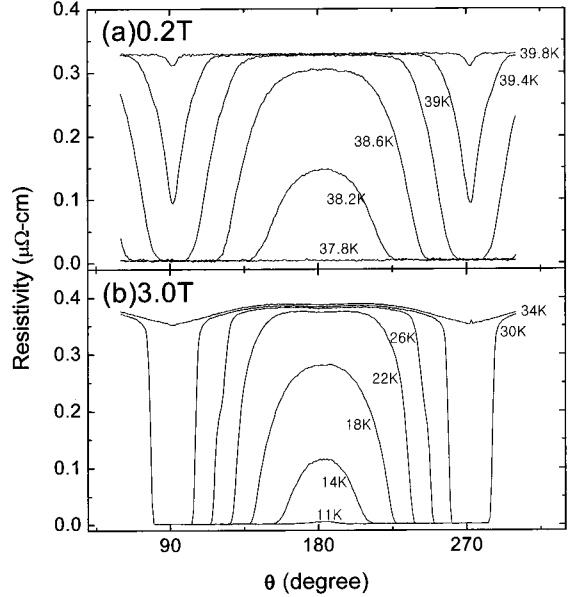


Fig. 6. Angle dependence of resistivity for MgB₂ thin film (M1.2) at $H = 0.2$ and 3T.

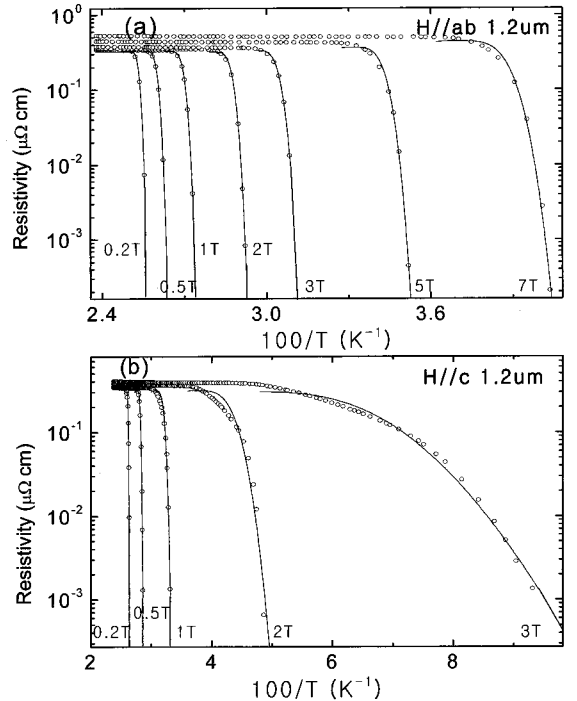


Fig. 7. Arrhenius plot of the resistivity of M1.2 thin film in various magnetic fields: (a) $H//ab$; (b) $H//c$. The solid curves are the theoretical fit to the flux-creep model of the form $\rho = \rho_0(H) \exp[-U_0(T, H)/kT]$.

Table 1. The parameters obtained from fitting the Arrhenius plot.

$H//ab$ (T)	U_0 (k)	T_c (K)
0.2	6.6×10^8	40.04
0.5	2.9×10^8	39.14
1.0	1.7×10^8	37.83
2.0	8.8×10^7	35.63
3.0	3.5×10^7	33.84
5.0	1.7×10^7	30.19
7.0	3.8×10^6	27.05
$H//c$ (T)	U_0 (k)	T_c
0.2	7.3×10^8	38.71
0.5	1.1×10^8	36.24
1.0	$5. \times 10^6$	32.62
2.0	4.0×10^4	26.70
3.0	7.4×10^2	22.57

에서 저항이 0으로 된다. 전이온도 구간에서 저항은 $H//ab$ 에서 최소가 되고, 대체적으로 $H//c$ 에서 최대가 되나 최대점에서 약간의 저항 감소를 볼 수 있는데 이 현상도 원통형 성장에 의한 결과로 여겨진다.

Fig. 7은 M1.2에서 $H//ab$ 와 $H//c$ 일 때 각각의 저항을 $100/T$ 의 함수로 나타낸 결과이다. 자기장 증가에 따라 전이 폭이 넓어지는 것을 flux creep으로 해석했다. 여기서 사용한 flux creep 방정식이다 [7].

$$\rho(T, H) = \rho_0(H) \exp[-U_0(T, H) / T] \quad (1)$$

Fig. 7에서 열적활성화에너지 (U_0)는 온도가 낮아질수록 커진다는 것을 알 수 있다. 이 그래프가 직선으로 나타나지 않은 것은 activation energy (U_0)가 $(1-T/T_c)$ 의 power law로 나타난다는 것을 의미한다. 따라서 U_0 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$U_0 = A(H)(1-T/T_c)^m \quad (2)$$

Eq. (2)을 Eq. (1)에 대입하여 실험결과와 맞

추는 과정에서 m 값을 4로 고정하였다. 다른 m 값들을 시도하였으나 잘 맞지 않았다. Eq. (2)는 resistive tail 영역의 온도 의존성은 잘 설명하나 온도가 올라갈수록 fitting이 잘 되지 않았다. 이는 flux creep이 주로 resistive tail 영역에서 발생함을 의미한다. 높은 온도 영역 Fitting에서 구한 T_c 와 U_0 값을 Table 1에 나타내었다. U_0 는 자기장이 커질수록 작아지는 것을 알 수 있고 특히 U_0 ($H//c$)는 1 T 이상에서 매우 빠르게 감소한다. MgB₂의 원통형 성장 구조에서 나타나는 결정입계는 강한 pinning 중심 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 1 T에서 vortex 사이의 간격이 약 45 nm 임을 감안하면 결정입의 평균크기는 45 nm 보다 대체적으로 크다고 볼 수 있는데, 이는 투과전자현미경 분석 결과[8]와 잘 일치한다.

IV. 결론

HPCVD방법으로 Al₂O₃기판 위에 c -축 성장된 MgB₂ 박막을 제조하여 수송 특성을 조사 하였다. 측정 결과 중 M1.2 박막의 $T_{c,on}$ 는 40.72 K, RRR은 37.3, ρ_0 는 0.34 $\mu\Omega$ cm, ΔT 은 0.65 K으로 특성이 가장 좋게 나타났다. J_c 도 10 K, 0.2 T 일 때 $H//ab$ 에서 0.87 MA/cm²로 측정되었다. 두께가 두꺼울수록 J_c 가 크게 나타났고 $H//c$ 에서도 완만한 J_c peak가 관측되었다. Flux creep 모델로 저항의 온도의존성을 설명할 수 있었고, 여기서 U_0 를 구하였다. U_0 의 자기장 의존성과 J_c 의 각 의존성은 시료의 원통형 성장 특성과 잘 일치 하였다.

References

- [1] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani and Jun Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001).
- [2] W. N. Kang, C. U. Jung, Kijoon H. P. Kim, Min-Seok Park, S. Y. Lee, Hyeong-Jin Kim, Eun-Mi Choi,

- Kyung Hee Kim, Mun-Seog Kim and Sung-Ik Lee, Appl. Phys. Lett. **79**, 982 (2001).
- [3] Hyeong-Jin Kim, W. N. Kang, Eun-Mi Choi, Mun-Seog Kim, Kijoon H.P. Kim and Sung-Ik Lee, Phys. Rev. Lett. **87**, 087002 (2001).
- [4] Eun-Mi Choi and Sung-Ik Lee, Sea Mulli(The Korean Physical Society) **49**, 6 (2004).
- [5] Hyeong-Jin Kim, W. N. Kang, Eun-Mi Choi, Kijoon H.P. Kim and Sung-Ik Lee, J. Korean Phys. Soc. **40**, 3 (2002).
- [6] H. Kitaguchi, A. Matsumoto, and H. Kumakura, T.Doi, H. Yamamoto and K. Saitoh, H. Sosiati, S. Hata, Appl. Phys. Lett. **85**, 14 (2004).
- [7] D, H. Kim, K. E. Gray, R. T. Kampwirth, and D. M. McKay Phys. Rev. B. **42**, 6249 (1990).
- [8] Won-Kyung Seong *et al.* (unpublished).