

Effect of Deposition Rate on MgB₂ Thin Films Growth by Co-deposition Method

Sung Chang Park^a, Seong Gu Kang^a, Dae Gil Jeong^a, Jun-Ki Chung^a, Yeong Jin Lim^a,
Chan-Joong Kim^b, Cheol Jin Kim^{*a}

^a *i-Cube Center & Advanced Material Research Center, Gyeongsang National University, Jinju, Korea*

^b *Department of Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, Korea*

Received 11 July 2008

동시증착법에 의해 성장된 붕화마그네슘 박막의 증착속도에 따른 효과

박성창^a, 강성구^a, 정대길^a, 정준기^a, 임영진^a, 김찬중^b, 김철진^{*a}

Abstract

Magnesium diboride (MgB₂) is an inexpensive and simple superconductor. This material was first synthesized and its structure confirmed in 1953 but its superconducting properties were not discovered until 2001 when they caused great excitement. In this study, superconducting MgB₂ thin films on the *r*-Al₂O₃ substrates have been grown by the combination of radio frequency magnetron sputtering of B and thermal evaporation of Mg. The deposition conditions were varied by changing deposition rate. Before the co-deposition of Mg and B, the deposition rates of each element have been measured separately. The MgB₂ layers had 400nm in thickness and superconducting transition temperatures have been measured around ~38.6K. Superconducting properties have been measured by PPMS, XRD, and SEM.

Keywords : MgB₂, co-deposition, deposition rate

I. 서론

초전도 현상이란 임계온도 (Critical Temperature, T_c) 이하에서 전기저항이 0이 되며 반자성을 나타

내는 것을 의미하며, 1911년 K. Onnes는 수은(Hg)이 4.2 K에서 저항이 0이 되는 것을 최초로 확인하였다. 그 후 다른 금속 또는 금속간 화합물의 초전도체가 발견되고 초전도의 원리, 조성, 제조 방법등에 대한 연구가 진행되었으나, 임계온도가 매우 낮아 (4.2 K) 실용화에 어려움이 있었다. 반면에 조셉슨 효과를 이용한 조셉슨 접합소자로의

*Corresponding author. Fax : +82-055-761-1656
e-mail : cjk@gnu.ac.kr

이용이 가능한 MgB_2 초전도체가 2001년부터 주목 받기 시작했다.

MgB_2 는 1953년에 발견되었으나, 2001년 Aoyama-gakuin 대학에서 MgB_2 의 초전도성[1]에 대해 발표하면서 많은 연구가 진행되어졌다.

특히 PIT(powder-in-tube)공정[2-5]으로 제조된 선재를 이용하여 높은 자장을 형성시키는 자석을 제조하기 위하여 Pancake coil[6,7]을 만들고, 0.5 T의 자장하에서 17.4 K, 275 A의 특성을 가지는 초전도 자석을 제조하였다. 이외에도 MgB_2 초전도체를 이용한 MRI용 자석[8]을 개발하기 위한 연구도 진행되고 있다. MgB_2 선재의 물리적 특성을 관찰하면 PIT로 만들어진 선재의 경우 외부변형에 의해 임계전류값이 떨어지며, 피복재로 사용되어진 Fe, Ti, Cu 중에서 $Fe > Ti > Cu$ 순으로 외부에서 가해진 변형에 잘 견디는 것을 알수 있다[9].

현재 MgB_2 초전도체의 특성을 향상시키기 위해 MgB_2 선재 제조시에 여러 가지 첨가물을 넣어 flux pinning center로 작용하게 하는 실험도 진행되고 있다. 주로 카본[10-15] 또는 카본계 화합물을 도핑하여 특성향상 실험을 하고 있으며, Ti등[16-17]의 물질도 첨가되어지고 있다.

하지만, 조셉슨 기기를 제작하기 위해서는 MgB_2 박막 제조공정을 통하여 초전도 박막을 형성하는것이 중요하다.

또한 박막을 성장시키기 위해 저온에서 스퍼터링과 동시증착법 (co-evaporation method)을 이용한 연구가 진행되어지고 있으며, 보론(B) 증착에 사용되어지는 기판의 종류와 표면 상태에 따른 증착속도 연구도 진행되고 있다[18].

MgB_2 초전도체는 고밀도 냉동기에서 사용가능한 39K의 임계온도, 간단한 결정구조, 그리고 비교적 긴 결합거리(coherence length (~5nm))를 가지기 때문에 초전도 전자기기의 응용이 가능하다는 큰 흥미를 유발하였다. 그러나 양질의 MgB_2 박막을 제조하는것은 마그네슘(Mg)과 보론(B)의 큰 증기압차이와 Mg의 산소친화력 때문에 어렵다. 시편의 후열처리를 포함하는 몇몇의 이단계 방법(2-step method)에서 좋은 전기적 특성을 가진 박막이 제조되어졌다. 그럼에도 불구하고 이 방법은 박막형성의 조절이 어렵고 균일성이 적다.

HPCVD법에 의한 MgB_2 박막제조 경우 B_2H_6 의 독성 문제와 다층박막을 만들기가 어렵다.

본 논문에서는 스퍼터를 이용하여 기판에 B를 증착시키면서 동시에 열증발기를 이용하여 Mg를 증발시켜 최종적으로 MgB_2 박막을 형성하고자 하였다. 이때 Mg와 B의 증착속도를 조절함에 따라 형성되는 상을 관찰하고 분석하였다.

II. 실험방법

직접 제조한 B 타겟 (지름 50 mm, 두께 5 mm)을 스퍼터링 타겟홀더에 장착한 다음 100-200 W 범위로 B를 증착시킴과 동시에 Mg 호일로 만든 꼬깔 모양의 가이드를 가진 열 증발기로 Mg 불력을 증발시켜 동시증착으로 MgB_2 박막을 제조하였다. 사용된 기판은 $r-Al_2O_3$ 기판으로 증착하기 전에 산소로 인한 오염을 방지하기 위해 챔버내의 공기를 5×10^{-7} torr 까지 배출하였다. 제조된 박막은 2×10^{-2} torr Ar gas 분위기에서 합성되어졌다. Mg는 $0.7 \text{ \AA}/\text{sec} \sim 16.5 \text{ \AA}/\text{sec}$, B는 $0.47 \text{ \AA}/\text{s} \sim 3.68 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 범위에서 증착 되어졌다. MgB_2 박막을 형성하기 위해 아르곤 가스 분위기에서 기판온도를 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 증착속도를 조절하여 실험하였다. 제조된 MgB_2 박막은 GADDS (General Area Detector Diffraction System, Bruker)를 가진 D8 DISCOVER XRD 분석기기를 사용하여 특성분석을 하였으며, MgB_2 박막의 표면 형상과 두께등은 Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL JSM-6400, Japan)를 사용하여 관찰하였다. 또한 제조된 MgB_2 박막의 임계온도는 Quantum Design사의 PPMS 9 T를 사용하여 분석하였다. Fig. 1에 실험에 사용한 동시증착기의 시스템의 개략도를 나타내었다. 두개의 스퍼터에서 B를 증착시킴과 동시에 가이드를 가진 열증발기를 통하여 Mg를 증발시켜 기판 부분에서 MgB_2 가 합성되는 구조를 가지고 있다. Fig. 2에 간략한 실험 공정도를 나타내었는데, B와 Mg의 동시증착은 10^{-2} torr의 아르곤 분위기에서 이루어진다. 이때 증착속도에 따라 챔버 내부의 분위기가 달라지며, 이를 위해 정확한 분위기 조절이 필요하다.

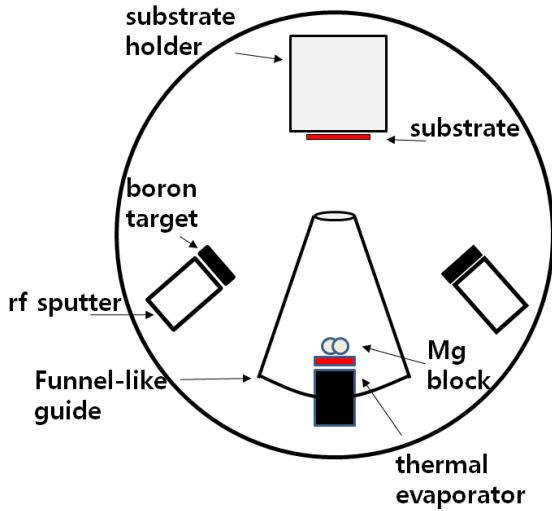


Fig. 1. Schematic of co-deposition system.

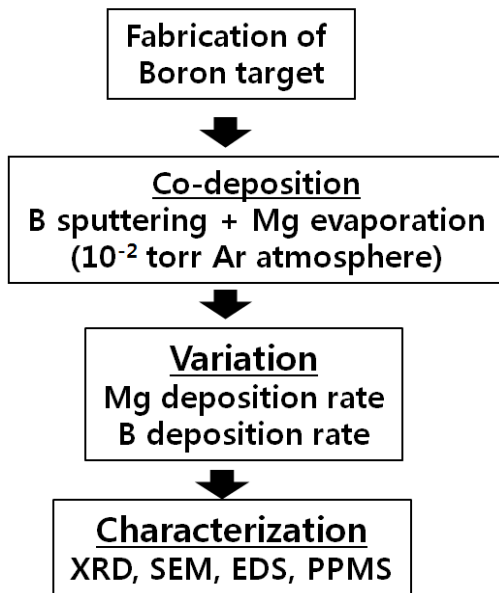


Fig. 2. Experimental procedure.

III. 결과 및 고찰

Mg와 B의 증착속도에 따른 두께변화를 관찰한 값을 Table 1에 나타내었다. 비교실험을 위해 Mg의 증착속도가 초당 0.7, 10, 16.5 Å인 경우를 선택하여 각각의 박막에 대한 분석을 행하였다.

Table 1. Mg evaporation rate and B sputtering rate vs. thickness of MgB₂ films.

Mg evaporation rate (Å/sec)	B sputtering rate (Å/sec)	tungsten boat current (A)	tungsten boat temperature (°C)	thickness (nm) (dwell time = 30min)	room temp. resistance(Ω)
0.7	0.47	34	655	0.053	200
1.5	0.53	36	669	0.08	110
3.8	0.85	38	680	0.12	80
5.6	1.65	40	695	0.137	85
7.2	1.8	42	713	0.15	20
10	2.04	44	750	0.2	25
12.5	2.35	46	778	0.31	10
13	2.58	48	812	0.34	15
14.3	3.03	50	830	0.375	0
15.7	3.25	52	858	0.42	0
16.5	3.68	54	870	0.46	0

Fig. 3은 Mg의 증착속도가 초당 0.7, 10, 16.5 Å인 경우의 XRD 결과로 Mg의 증착속도가 증가할수록 MgB₂상의 강도값이 증가함을 알수있다. 또한 MgB₁₂, MgO등의 이차상도 동시에 존재하였다. 열역학적으로 Mg는 상온 25 °C에서 PO₂분압이 10⁻¹⁹⁹ torr, 649°C에서는 10⁻⁵⁶ torr의 아주 적은양만 존재해도 MgO로 변하는 성질을 가지고 있다. 따라서 MgB₂상 형성시 스퍼터링에 사용되는 아르곤가스의 순도에 따라 챔버내부에 발생하는 산소량에 차이가 있으며, 증착시간이 증가할수록 아르곤 가스의 불순물인 미량의 산소에 노출이 되어 Mg가 MgO로 바뀌기가 더 쉬워진다

각각의 조건에 대한 미세구조 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 a)는 Mg의 증발속도 0.7 Å/sec, B의 증발속도 0.47 Å/sec인 경우로 실제 미 반응된 둥근입자가 보인다.

Fig. 4 a)는 Mg의 증발속도 0.7 Å/sec, B의 증발속도 0.47 Å/sec인 경우로 EDS 분석결과 둥근 원형의 입자는 MgO 상으로 나타났으며, 이는 챔버내에 존재하는 미량의 산소에 의한 것으로 상 형성시에 반응성이 좋은 Mg가 먼저 산소와 반응한 것으로 생각된다. Fig. 4 b)는 Mg의 증발속도 10 Å/sec, B의 증발속도 2.04 Å/sec인 경우로 EDS분

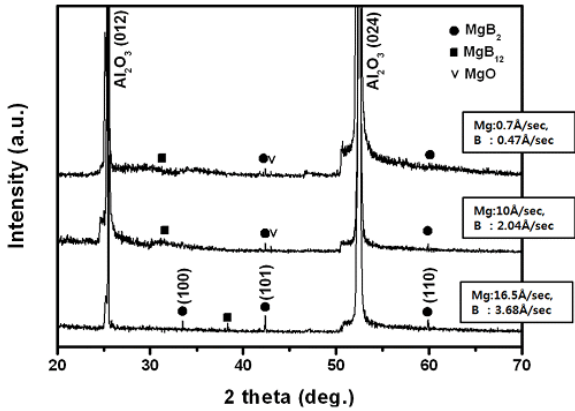


Fig. 3. XRD patterns of MgB₂ films deposited on r-Al₂O₃ at the various deposition rate (substrate temperature 800 °C)

석결과 주상은 MgB₂ 상으로 상 형성시에 미리 반응한 작은 원형의 MgO상이 MgB₂상 사이에서 관찰되었다.

Mg의 증발속도 16.5 Å/sec, B의 증발속도 3.68 Å/sec인 경우에 있어서 EDS분석 결과 주상이 MgB₂ 상으로 나타났으나 (Fig. 5) XRD 분석에 의하면 소량의 MgB₁₂상도 잔존하는 것으로 나타났다. 전체적으로 조직이 치밀해 보이지만, B의 스퍼터링에 의해 기판표면에 존재하는 B와 Mg 증발시의 Mg 량 등이 전체적으로 균일하지 못하여 MgB₂ 성장시에 표면 불균일에 의해 성장속도가 달라지며, 이때 형성된 MgB₂ 입자의 크기가 균일하지 못하여, 입계사이에 미세한 틈이 나타남을 알수 있었다.

이 시편의 온도에 대한 저항곡선을 Fig. 6에 나타내었다. ΔT값이 4.2 K로 크지만 임계온도는 38.6 K로 높은 값을 보였다.

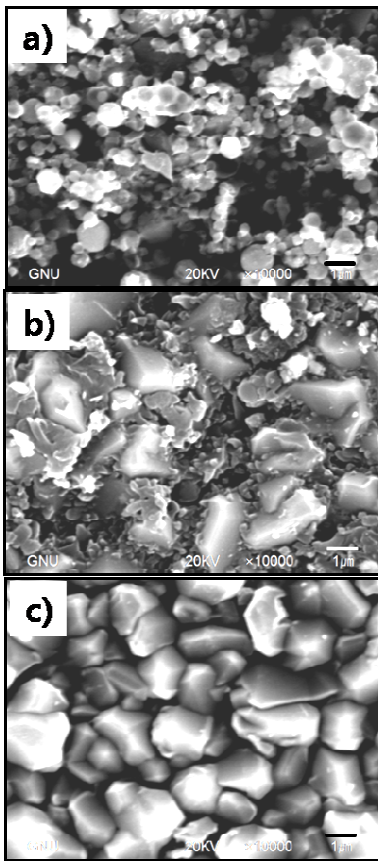


Fig. 4. Surface morphologies of MgB₂ films grown by co-deposition method a) Mg 0.7 Å/sec, B 0.47 Å/sec, b) Mg 10 Å/sec, B 2.04 Å/sec, c) Mg 16.5 Å/sec, B 3.68 Å/sec.

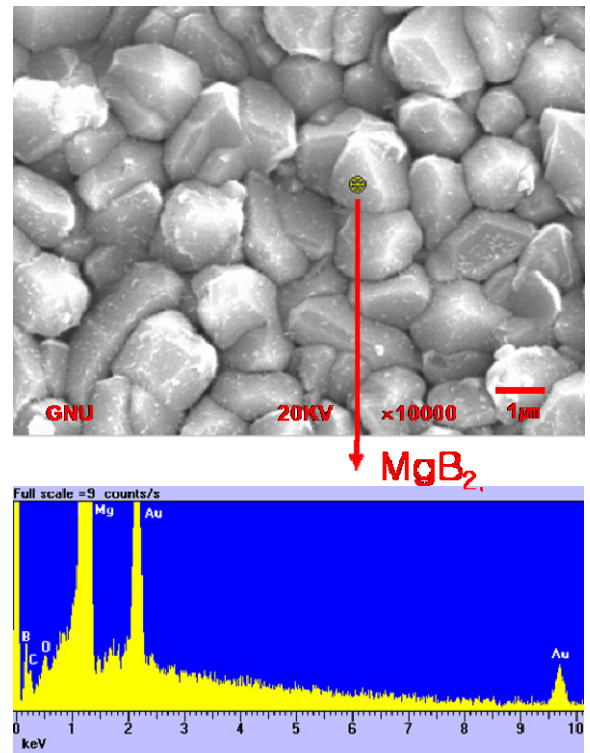


Fig. 5. EDS data of MgB₂ films grown by co-evaporation method : Mg evaporation rate 16.5 Å/sec, B sputtering rate 3.68 Å/sec.

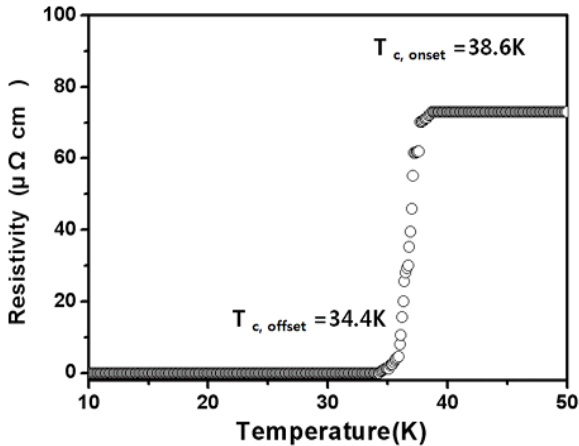


Fig. 6. Temperature dependence of the electrical resistivity for the MgB₂ film formed at Mg evaporation rate ~ 16.5 Å/sec and B sputtering rate ~ 3.68 Å/sec.

IV. 결론

Mg는 반응성이 높아 증착속도, 증착시간, 분압, 기판온도 등의 변수에 영향을 받아 순수한 MgB₂ 상의 형성이 어려웠으나, 동시증착법을 이용하여 800 °C에서 증착속도를 변화시키면서 실험한 결과 Mg 16.5 Å/sec, B 3.68 Å/sec의 증착속도에서 합성된 MgB₂박막의 경우 38.6 K의 임계온도를 가지는 초전도박막이 만들어졌다. 또한 박막 형성 시 MgB₂ 상 외에 MgB₁₂나 MgO와 같은 이차상도 나타났으며, 이를 줄이기 위해서는 증착 전 후에 존재하는 산소량을 최소화하는 방안이 필요하다. 추후 산소흡착 필터를 사용하여 아르곤 가스 내에 존재하는 산소를 최소화하여 실험을 진행할 예정이며, 제조된 시편의 임계전류도 측정할 예정이다.

Acknowledgments

This research was supported by a grant (R-2006-1-248) from Electric Power Industry Technology Evaluation & Planning (ETEP), Republic of Korea and partly by the 2nd stage of BK21 program.

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, "Superconductivity at 39K in magnesium diboride", *Nature*, 410, 63-64 (2001).
- [2] E. W. Collings, E. Lee, M. D. Sumption, M. Tomsic, X. L. Wang, S. Soltanian, and S. X. Dou, "Continuous- and batch- processed MgB₂/Fe strands-transport and magnetic properties", *Physica C*, 386, 555-559 (2003).
- [3] M. Bhatia, M. D. Sumption, M. Tomsic, and E. W. Collings, "Influence of heat-treatment schedules on the transport current densities of long and short segments of superconducting MgB₂ wire", *Physica C*, 407, 153-159 (2004).
- [4] M. J. Holcomb, "Supercurrents in magnesium diboride/metal composite wire", *Physica C*, 423, 103-118 (2005).
- [5] K. Mizuno, D. Uchiyama, M. Maeda, T. Akao, T. Kawakami, Y. Kubota, H. Kobayashi, and K. Yasohama, "Microstructure and critical current densities of MgB₂/Cu wires", *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 15, No. 2, 3345-3348 (2005).
- [6] R. Musenich, P. Fabbriatore, S. Farinon, C. Ferdeghini, G. Grasso, M. Greco, A. Malagoli, R. Marabotto, M. Modica, D. Nardelli, A. S. Siri, M. Tassisto, and A. Tumino, "Behavior of MgB₂ react & wind coils above 10K", *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 15, No. 2, 1452-1456 (2005).
- [7] M. Modica, S. Angius, L. Bertora, D. Nardelli, M. Perrella, M. Razeti, and M. Tassisto, "Design, construction and tests of MgB₂ coils for the development of a cryogen free magnet", *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 17, No. 2, 2196-2199 (2007).
- [8] J. Bascunan, H. Lee, E. S. Bobrov, S. Hahn, Y. Iwasa, M. Tomsic, and M. Rindfleisch, "A 0.6T/650mm RT bore solid nitrogen cooled MgB₂ demonstration coil for MRI-a status report", *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 16, No. 2, 1427-1430 (2006).
- [9] M. Hanna, H. Fang, Y. X. Zhou, M. Alessandrini, P. T. Putman, and K. Salama, "Mechanical properties of superconducting MgB₂ wire", *Journal of materials processing technology*, 181, 44-47 (2007).

- [10] M. Paranthaman, J. R. Thompson, and D. K. Christen, "Effect of carbon-doping in bulk superconducting MgB_2 samples", *Physica C*, 355, 1-5 (2001).
- [11] R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, and P. C. Canfield, "Carbon doping of superconducting magnesium diboride", *Physica C*, 384, 227-236 (2003).
- [12] M. Avdeev, J. D. Jorgensen, R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, "Crystal chemistry of carbon-substituted MgB_2 " *Physica C*, 387, 301-306 (2003).
- [13] D. Kasinathan, K. -W. Lee, and W. E. Pickett, "On heavy carbon doping of MgB_2 ", *Physica C*, 424, 116-124 (2005).
- [14] X. Huang, W. Mickelson, B. C. Regan, and A. Zettl, "Enhancement of the upper critical field of MgB_2 by carbon-doping", *Solid state communications*, 136, 278-282 (2005).
- [15] X. Huang, W. Mickelson, B. C. Regan, S. Kim, and A. Zettl, "Pressure dependence of T_c and H_{c2} of a dirty two-gap superconductor, carbon-doped MgB_2 ", *Solid state communications*, 140, 163-166 (2006).
- [16] N. E. Anderson Jr. W. E. Straszheim, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, "Titanium additions to MgB_2 conductors", *Physica C*, 390, 11-15 (2003).
- [17] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, M. J. Kramer, Y. Q. Wu, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas, J. V. Marzik, and S. T. Hannahs, "Superconductivity in MgB_2 doped with Ti and C", *Physica C*, 418, 160-167 (2005).
- [18] H. Shimakage, A. Saito, A. Kawakami, and Z. Wang, "Fabrication condition dependence of as-grown MgB_2 thin films by co-evaporation method", *Physica C*, 408-410, 891-893 (2004).