

Fabrication of MgB₂ Thin Films by rf-sputtering

Jong Rok Ahn*,^a, Yunseok Hwang^b, Soon-Gul Lee^a

^a Korea University, Jochiwon, Chungnam, Korea

^b Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon, Korea

rf-sputtering을 이용한 MgB₂ 박막 제작

안종록*,^a, 황윤석^b, 이순걸^a

Abstract

We have studied fabrication of MgB₂ thin film on SrTiO₃ (001) and r-cut Al₂O₃ substrates by rf magnetron sputtering method using an MgB₂ single target and two targets of Mg and B, respectively. Based on P-T phase diagram of MgB₂ and vapor pressure curves of Mg and B, a three-step process was employed. B layer was deposited at the bottom to enhance the film adhesion to the substrate. Secondly, co-sputtering of Mg and B was done. Finally, Mg was sputtered on top to compensate for the loss of Mg during annealing. Subsequently, MgB₂ films were *in-situ* annealed in various conditions. The sample fabricated using the three-step process showed T_c of 24 K and formation of superconducting MgB₂ phase was confirmed by XRD spectra. In case of co-sputtering deposition, T_c depended on annealing time and argon pressure. However, those made by single-target sputtering showed non-superconducting behavior or low transition temperature, at best.

Keywords : MgB₂ thin film, rf-sputtering

I. 서론

최근에 발견된 MgB₂ 초전도체[1]는 기초적인 면과 실험적인 측면에서 중요하다고 볼 수 있다. MgB₂는 잘 알려진 isotropic BCS 초전도체로 39 K의 높은 임계온도를 갖는 금속간 화합물이다. 실험적인 측면에서 보면 간섭길이 길고, 높은 임계전류밀도를 나타내므로 전자소자응용에 좋다. 지금까지의 MgB₂ 박막의 증착은 대부분의 경우 pulsed laser deposition (PLD) [2]-[5] 방법을 사용하였고, 또한 e-beam evaporation [6]-[8], molecular beam epitaxy

(MBE) [9]-[10] 방법으로도 증착하였다. Mg과 B의 극심한 증기압의 차이[11]로 *in-situ* 증착 과정은 양질의 박막을 제작하기 쉽지 않다. 대부분의 박막은 B 박막을 Mg이 확산된 캡슐에 넣어서 열처리하거나 [6]-[8] 또는 *in-situ* 열처리하였다[4]-[5]. 그러나, 이들 과정은 마이크로소자 제작에 필요한 대면적 증착에는 적합하지 않다. 그러므로 본 실험에서는 대면적 박막 증착에 유리한 rf magnetron sputtering 증착으로 양질의 박막을 얻기 위한 조건과 그 특성에 관해 연구하였다. 이를 위해 두 가지 방법으로 실험하였는데, 먼저 MgB₂ 단일 타겟에 의한 증착과 두 번째로 Mg와 B의 두 타겟을 동시에 증착한 co-sputtering 방법이다. 단일 타겟으로 증착한 박막은 *in-situ*로 증착하고, 열처리하였다.

*Corresponding author. Fax : +82 41 860 0939

e-mail : ahncrow@korea.ac.kr

측정방법은 X-ray diffraction 스펙트럼 분석과 저항-온도에 의한 전기적 특성을 측정하였다.

II. 실험방법

단일 타겟의 경우 Mg이 5-30 % 과잉된 Mg와 B 파우더를 조합하여 만든 화합물로 그것을 2.25×10^{10} Torr (= 30 Mbar)의 압력에서 온도 1040 °C까지 Ar 분위기에서 4 시간동안 소결 처리한 타겟을 사용하였다. 증착하는 동안 Mg 증기압을 유지하기 위해서 건의 앞부분에 원통형의 vapor shield를 장착하였다. MgB₂ 박막은 SrTiO₃ (100) 기판위에 *in-situ*로 증착하였으며 증착온도는 450 °C ~ 650 °C, Ar 압력은 10 mTorr, rf power는 200 W로 증착하였다. 챔버내의 잔존의 산소 가스를 없애기 위해서 수소가스가 5% 첨가된 Ar 가스를 사용하였다. 증착 후 Ar 가스 압력을 유지하면서 기판의 히터를 꺼서 자연 냉각하였다. 모든 *in-situ* 샘플은 온도-저항 측정에서 초전도성을 보이지 않았고 대부분 금속성을 보였다. XRD 스펙트럼 분석에서도 MgB₂의 상을 확인할 수 없었다. 또한 vapor shield를 하지 않고도 실험하였는데 shield를 한 경우보다 하지 않은 경우가 박막 증착율이 더 낮았다. 더욱이 온도-저항 곡선은 겨우 금속성을 보이는 정도였다. 단일 타겟 스퍼터링 증착의 경우, Mg과 B의 스퍼터링할 때 극심한 증기압의 차이로 인하여 MgB₂ 상을 확인할 수 없었고, 증착 속도도 상대적으로 낮았다.

Mg과 B의 두 타겟을 이용한 동시 증착은 박막의 화학적 조성의 측면에서 유리하다. Mg과 B의 몰 밀도는 각각 0.0716 mol/cm^3 , 0.217 mol/cm^3 으로 1:3의 비를 나타내므로 Mg : B = 3 : 2의 증착율(두께/단위시간)은 MgB₂의 화학 조성비라고 말할 수 있다. 그러나, *in-situ* 열처리하는 동안 Mg의 손실을 보충하기 위해 위의 화학조성비보다 조금 큰 값으로 조정하였다. Rf power를 B 타겟은 300 W, Mg 타겟은 70 W로 하였으며 증착율은 B은 9 nm/min, Mg은 20 nm/min였다. Al₂O₃ (1102)기판 위에 Mg과 B을 동시 증착하여 상온에서 제작한 박막은 Ar 압력 20 mTorr로 30분 *in-situ* 열처리하였다. 또한 나중에 증착한 박막은 60 °C/min의 비율로

600 °C까지 올렸으며, 600 °C에서 20분간 열처리하였고 기판의 히터를 꺼서 자연 냉각하였고 진공펌프는 끄지 않은 상태로 Ar 압력을 20 mTorr로 계속 유지하였다.

III. 결과 및 토의

3.1 단일 타겟을 이용한 rf-sputtering 증착결과

MgB₂ 단일 타겟을 사용하여 건에 vapor shield를 하지 않고 증착한 박막은 앞의 실험내용에서 언급하였듯이 마그네슘의 증기압을 유지할 수 없었기 때문에 온도-저항의 특성이 나타나지 않았다. 건에 vapor shield를 장착하고 증착한 박막의 결과는 다음과 같다.

1) 상온증착의 경우 온도-저항 특성은 전혀 나타나지 않았다. 증착조건을 rf power와 증착 시간을 바꾸어 실험하였지만 모두 무관하게 나타나므로 MgB₂ 상을 형성하는 데는 rf power나 증착시간 등이 중요한 변수가 되지 않는 것으로 보인다.

2) 건에 vapor shield를 하고 기판을 가열상태에서 증착한 박막은 온도가 감소함에 따라 저항이 감소하는 뚜렷한 금속성을 보였으나, 초전도 특성은 보이지 않았다. 아래의 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Case 1의 경우보다 온도를 낮추어 증착한 경우는(Case 2) 저항이 20배정도 커졌고, 온도를 높여서 증착한 경우는(Case 3) 저항이 반으로 줄었다. 그런데 증착 후에 온도를 올려 열처리까지 한 경우는(Case 4) 저항이 4배정도 감소하였다. 즉, 기판온도가 어느 정도 높아야 하고 그 정도의 온도에서 증착후 열처리과정이 필요하다는 것을 알 수 있다.

3) 건에 vapor shield를 하고 증착 후 기판을 열처리하는 *in-situ* annealing 과정으로 증착한 박막의 결과를 보면 앞의 경우와는 다르게 온도가 감소하면서 저항이 감소하는 금속성을 보이다가 저온영역에서 금속성을 나타내지 않는 것을 볼 수 있었지만 역시 XRD 스펙트럼에서는 MgB₂의 상이 나타나지 않았다(Fig. 2). 앞 실험의 *in-situ* 증착과정의 데이터와 비교하여 볼 때 기판의 온도를 낮은 온도에서 증착하여 *in-situ* annealing 과정으로 실험을 진행하여 Mg

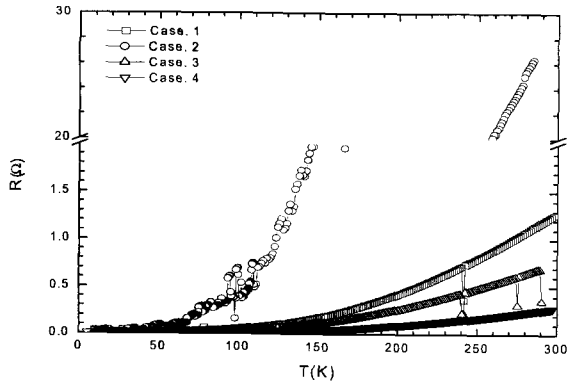


Fig. 1. R-T curve of the MgB₂ film made on SrTiO₃ (100) by single target sputtering with the *in-situ* deposition.

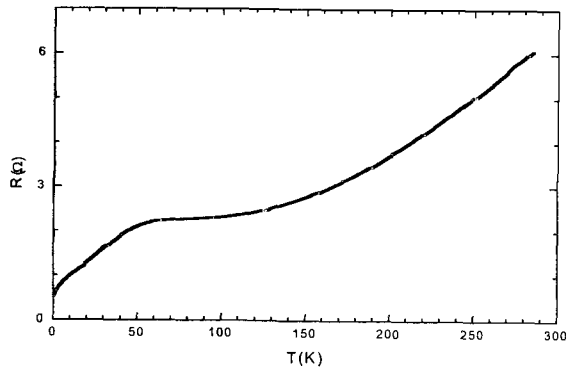


Fig. 2. R-T curve of the MgB₂ film made on SrTiO₃ (100) by single target sputtering with the *in-situ* annealing. Does not show the metal behavior at low temperature.

가스와 MgB₂ 상의 조성비를 유지하여야 한다는 것을 알 수 있다. 그러나 Mg의 부족을 해결하기 위해 shield를 하였지만, 과잉된 Mg은 산화가 쉽기 때문에 박막표면에 산화막을 형성하여 그 표면처리의 문제가 발생하였다.

3.2 Mg와 B의 co-sputtering 증착 결과

MgB₂의 온도-압력 phase diagram과 Mg과 B의 증기압 곡선을 바탕으로 co-sputtering 증착할 때 B를 먼저 증착하고 (B 300 W/5분), 그 위에 Mg와 B를 동시에 증착하여 MgB₂의 상을 만들고 ((B 300 W + Mg 70 W)/25분) 마지막으로 증발하기 쉬운 Mg의 부족을 해결하기 위해 Mg을 그 위에 다시 증착하는 (Mg 70 W/5분) 실험을 위주로 진행하였다. 증착후 열처리

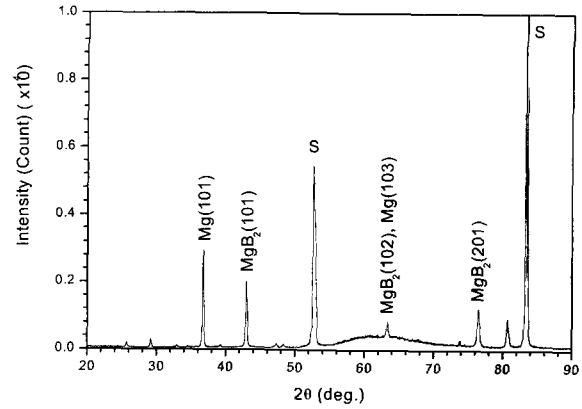


Fig. 3. XRD spectra of the MgB₂ film made on Al₂O₃ (1102) by co-deposition with the *in-situ* annealing. The peaks denoted by 'S' are the substrate peaks.

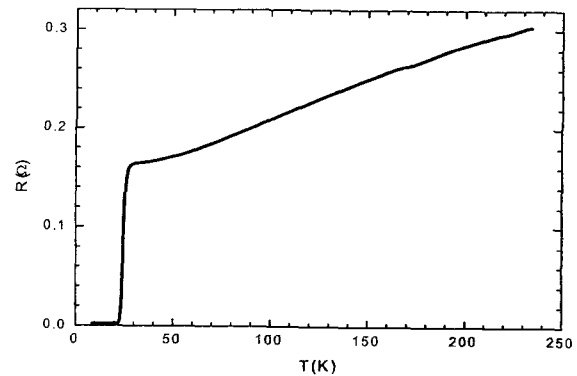


Fig. 4. R-T curve of the same sample shown in Fig. 3. The zero-resistance transition temperature is 24 K.

Ar 압력을 20 mTorr로 유지하고 상온에서 10분간 600 °C까지 올리고 20분간 이 온도를 유지한 뒤에 기판의 히터를 꺼서 자연 냉각하였다. 진공펌프는 끄지 않고 Ar 압력을 20 mTorr로 계속 유지하였다. 이렇게 증착한 시료에서 완벽한 초전도 상을 Fig. 3에서 확인할 수 있다 저항이 영이 되는 임계온도는 24 K 이다.

Mg과 B의 두 타겟을 이용한 rf co-sputtering 증착법의 결과 가장 잘 나온 특성은 임계온도가 24 K정도로 MgB₂ 벌크의 39 K에 비해 많이 떨어지지만 rf-sputtering deposition으로는 처음으로 나온 데이터이다.

Fig. 3과 4는 Al₂O₃ (1102) 기판 위에 동시 증착하여 600 °C에서 *in-situ* 열처리한 MgB₂ 박막

의 XRD 스펙트럼과 온도-저항 곡선이다. XRD 데이터에서 보이는 바와 같이 Mg의 peak과 MgB₂의 상을 확인할 수 있었다. 온도-저항 곡선은 임계온도가 24 K으로 전형적인 MgB₂ 초전도체의 형태를 나타내고 있다.

IV. 결론

Rf magnetron sputtering에 의해 MgB₂ 단일 타겟으로 증착하였고, 또 Mg와 B의 두 타겟으로 동시 증착하여 MgB₂ 박막을 제작하였다. 가장 좋은 결과는 상온에서 co-sputtering 증착한 것으로 증착후 600 °C에서 20 mTorr의 Ar 가스 분위기에서 *in-situ* 열처리하여 24 K의 임계온도 특성을 보였다. 그러나, MgB₂ 단일 타겟과 *in-situ* co-sputtering 증착은 임계온도의 특성을 보이지 않거나 위의 것보다 더 낮은 임계온도를 나타내었다.

참고문헌

- [1] Nakamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., and Akimitsu J., *Nature* 410 63 (2001)
- [2] Brinkman A., Mijatovic D., Rijnders G., Leca V., Smilde H. J. H., Oomen I., Golubov A. A., Roesthuis F., Harkema S., Hilgenkamp H., Blank D. H. A. and Rogalla H., *Physica C* 353 1 (2001)
- [3] Eom C. B., Lee M. K., Choi J. H., Belenky L., Song X., Cooley L. D., Naus M. T., Patnaik S., Jiang J., Rikel M., Polyanskii A., Gurevich A., Cai X. Y., Bu S. D., Babcock S. E., Hellstrom E. E., Larbalestier D. C., Rogado N., Regan K. A., Hayward M. A., He T., Slusky J. S., Inumaru K., Haas M. K. and Cava R., *Nature* 411 558 (2001)
- [4] Christen H. M., Zhai H. Y., Cantoni C., Paranthaman M., Sales B. C., Rouleau C., Norton D P, Christen D K and Lowndes D H, *Physica C* 353 157 (2001)
- [5] Blank D. H. A., Hilgenkamp H., Brinkman A., Mijatovic D., Rijnders G. and Rogalla H., *cond-mat/0103543* (2001)
- [6] Kim H. J., Kang W. N., Choi E. M., Kim M. S., Kim K. H. P., Lee S. I., *Phys. Rev. Lett.* 87 087002 (2001)
- [7] Paranthaman M., Cantoni C., Zhai H. Y., Christen H. M., Aytug T., Sathyamurthy S., Specht E. D., Thompson J. R., Lowndes D. H., Kerchner H. R. and Christen D. K., *Appl. Phys. Lett.* 78 3669 (2001)
- [8] Plecenik A., Satrapinsky L., Kus P., Gazi S., Benacka S., Vavra I. and Kostic I. 2001, *cond-mat/0105612*.
- [9] Ueda K. and Naito M., *Appl. Phys. Lett.* 79 2046.(2001)
- [10] Jo W., Huh J-U., Ohnishi T., Marshall A. F., Beasley M. R., and Hammond R. H., *Appl. Phys. Lett.* 80 3563 (2002)
- [11] John L. Margrave, Richard E. Honig & Dean A. Kramer, *RCA Review* 30, pp. 285-305 (1969)