

## Study of MgB<sub>2</sub> Films Grown on Various Impurity Layers by using HPCVD Method

S. W. Park, W. K. Seong, Soon-Gil Jung and W. N. Kang\*

BK21 Division and Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea

### 혼성물리화학기상 증착법으로 여러가지 불순물층 위에 제조한 MgB<sub>2</sub> 박막에 대한 연구

박세원, 성원경, 정순길, 강원남\*

#### Abstract

By using the hybrid physical-chemical vapor deposition (HPCVD) technique, we have fabricated MgB<sub>2</sub> thick films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates with various impurity layers of Ni, Ti, and SiC. We have found a significant enhancement of the critical current density ( $J_c$ ) for MgB<sub>2</sub> films grown on impurity layered substrates, indicating that additional impurity layers were provided as possible pinning sites by chemical doping in MgB<sub>2</sub> films. All samples doped by Ni, Ti, and SiC were observed to have high superconducting transition temperatures of 39 - 41 K. The  $J_c$  of MgB<sub>2</sub> films grown on SiC impurity layered substrates showed three times higher than that of undoped films at high magnetic fields above 1 T.

*Keywords* : MgB<sub>2</sub>, thick film, HPCVD, impurity layer

#### I. 서론

초전도 임계온도( $T_c$ )가 약 40 K에 달하는 이붕소마그네슘 초전도체는 기존의 금속화합물 초전도체를 상업적으로 대체할 가능성이 높은 물질로 알려져 있다 [1]. 기존의 고온 산화물 초전도체와 비교하여 보았을 때 임계간의 강한 결합과 긴 초전도 간섭길이 ( $\sim 5$  nm), 높은 임계자기장( $H_{c2} \sim 40$

T)과 [2] 임계전류( $J_c \sim 10^7$  A/cm<sup>2</sup>), 그리고 단순한 이원소화합물로 형성되어 있어 구조적인 이방성이 작다는 것이 이붕소마그네슘 초전도체의 특징이다 [3]. 이 중에서 실용적 응용을 위해서 임계전류( $J_c$ )가 상당히 중요한 특성이며, 이것은 자기소용돌이의 운동에 의해 결정된다. 많은 연구자들이 MgB<sub>2</sub>의 임계전류를 향상시키기 위해 MgB<sub>2</sub> 구조 내에 다른 원소 치환 [4], 나노입자 첨가 [5], 중성자 조사 [6-8], 화학적 도핑 [9-19] 등의 방법을 사용해 연구해 왔다. 그 중에서도 화학적 도핑 방법이 간단하면서 MgB<sub>2</sub>의 임계전류를 효과적으로

\*Corresponding author. Fax : +82 32 290 7055

e-mail : wnkang@skku.edu

향상시키는 방법으로 잘 알려져 있다. 예를 들면, SiC의 경우 탄소가 MgB<sub>2</sub>의 보론 대신에 도핑되어 자속 꽃음을 향상시켜 임계전류를 향상시킨다고 알려져 있다 [9-17].

최근에 전자빔증발법을 이용하여 MgB<sub>2</sub>/Ni 다중복합층을 가진 박막을 만들어 임계전류를 향상시킨 연구가 Takahashi 등에 의해 보고 되었다 [18]. 그들은 Ni의 다중 나노층이 자기불순물로 작용하여 꽃음점들을 만들어 냄으로써 임계전류를 향상시킨다고 주장하고 있다. 또한 MgB<sub>2</sub> 벌크 시료에 Ti을 10%정도 첨가하였을 때 강한 난알경계의 결합과 MgO 불순물 나노입자에 의해 임계전류값이 향상되었다는 연구도 Zhao 등에 의해 보고 되어있다 [19].

본 연구에서는 Ni, Ti, 그리고 SiC를 PLD방법을 이용해 불순물 층을 증착하고, HPCVD 방법을 이용해 두꺼운 MgB<sub>2</sub> 박막을 제조하여 불순물 층의 종류와 두께에 따른 임계전류의 변화를 관찰한 뒤 최적의 조건을 찾아 MgB<sub>2</sub> 초전도체 특성 향상과 응용 가능성에 대한 연구를 하고자 한다.

## II. 실험방법

우선 PLD 장비를 이용하여 사파이어(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 기판 위에 Ni, Ti, 그리고 SiC를 각각 1, 2, 5, 10분씩 증착시켜 불순물 층을 가진 기판을 준비했다. 모든 불순물 층이 비정질상을 가지도록 하기 위해 불순물 층 증착시 실온에서 실험이 진행되었다. 표 1에 이렇게 증착된 여러가지 종류의 불순물 층의 두께와 임계온도  $T_c$ 의 양상을 증착 시간에 따라 나타내었다.

불순물 층을 가진 사파이어 기판을 HPCVD방법을 이용하여 MgB<sub>2</sub> 박막을 제조하였는데 이것은 기존에 보고된 [20-23] 증착과정과 비슷한 공정을 거쳤다. 실제 MgB<sub>2</sub>의 성장공정 전에 Quartz tube로 된 HPCVD 장비의 main chamber는 로터리 펌프를 이용하여 수 mTorr까지 진공을 잡은 뒤 고순도(6N) 아르곤가스를 주입하여 2-3회 Purging 과정을 시행하였다. 박막의 증착시 증착온도는 480°C, 압력은 10 Torr, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>와 H<sub>2</sub> 가스 유량은

Table 1. Deposition time and thickness of Ni, Ti and SiC impurity layers.

Impurity layer deposition time	Ni ( $T_c$ )	Ti ( $T_c$ )	SiC ( $T_c$ )
1 min	4 nm (39.5K)	7 nm (39.4K)	7 nm (40.1K)
2 min	8 nm (40K)	14 nm (40.5K)	14 nm (40.7K)
5 min	20 nm (40.2K)	28 nm (39.8K)	28 nm (39.7K)
10 min	40 nm (39.5K)	70 nm (39.9K)	70 nm (40.6K)
Thickness of MgB <sub>2</sub> films	3.813 ± 0.002		m

총 150 sccm으로 고정하여 흘러주면서 모든 박막을 10분 동안 증착하였다. 증착된 MgB<sub>2</sub> 박막은 표 1에서 보는 것과 같이 약 4 μm 정도의 두께를 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

X-선 회절패턴은 구리타겟의 K<sub>α</sub> 선을 이용하여  $\theta - 2\theta$  배치에서 관측을 시행하였다. SEM을 이용하여 표면을 분석하였고, 자기모멘트의 온도의 존성은 Quantum Design 사의 MPMS를 이용하여 측정하였다. 온도에 따른 전기저항의 변화는 은패 이스트를 전극으로 사용하여 4 단자법(four-probe method)으로 측정되었다.

## III. 결과 및 토의

X-선 회절 패턴을 통해 불순물 층의 종류에 따른 MgB<sub>2</sub>의 성장 방향을 그림 1에 나타내었다. 사용한 불순물 층의 종류에 거의 무관하게 MgB<sub>2</sub> 박막은 모두 기판에 수직하게 c-축으로 성장하였음을 알 수 있으며, 다른 불순물에 관련된 상들은 나타나지 않음을 알 수 있다.

불순물 층을 사용한 MgB<sub>2</sub> 박막의 표면을 주사전자 현미경을 통해 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다. 불순물 층의 두께가 두꺼워질수록 평균적인 난알들의 크기가 커지는 경향이 있음을 알 수 있다. 또한 모든 박막들의 난알들이 거의 육각

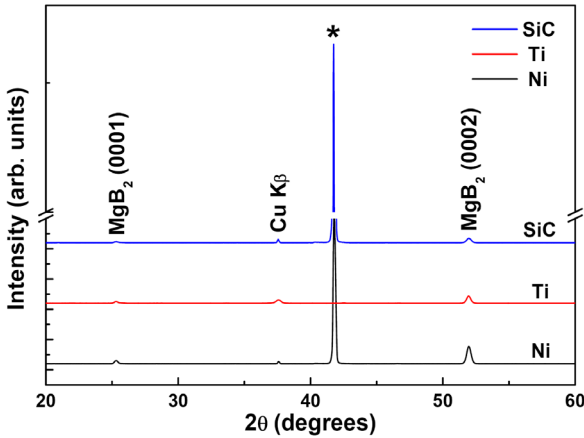


Fig. 1. XRD  $\theta - 2\theta$  scans of  $MgB_2$  thick films grown on the top of the Ni, Ti, and SiC impurity layered  $Al_2O_3$  substrates.

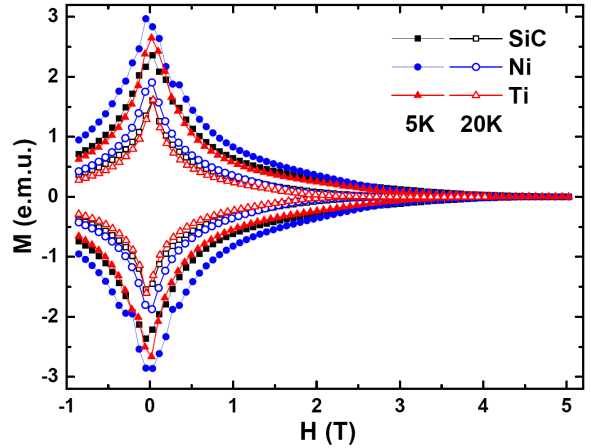


Fig. 3.  $M - H$  hysteresis loop at 5 (solid symbol) and 20 K (open symbol) for SiC, Ti, and Ni buffered  $MgB_2$  films.

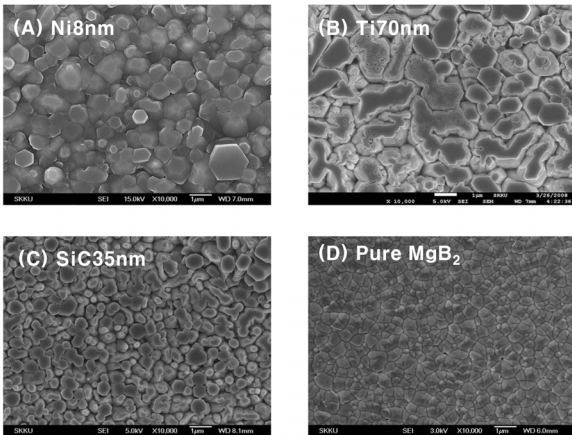


Fig. 2. SEM images of the  $MgB_2$  thick films with different impurity layers and pure  $MgB_2$  film: (A) Ni8nm, (B) Ti70nm, (C) SiC35nm, and (D) pure  $MgB_2$ .

형의 모양을 이루고 있고, Ni과 Ti을 불순물 층으로 사용한 박막들은 순수한  $MgB_2$ 와 SiC를 사용한 박막에 비해 상대적으로 큰 나알 크기를 확인할 수 있다. 각각의 시료에 사용한 불순물 층의 두께가 커짐에 따라 나알들의 크기가 약간씩 증가하는 양상을 볼 수 있는데, 이것은 불순물 층을 사용한 기판이  $MgB_2$  박막의 성장을 촉진시켜 더 많은  $MgB_2$ 를 형성하기 때문이라 고려된다.

표 1에 나타낸 것처럼 초전도 전이온도  $T_c$ 는 약 39.5 ~ 40.5 K 정도로 확인 되었으며, 불순물

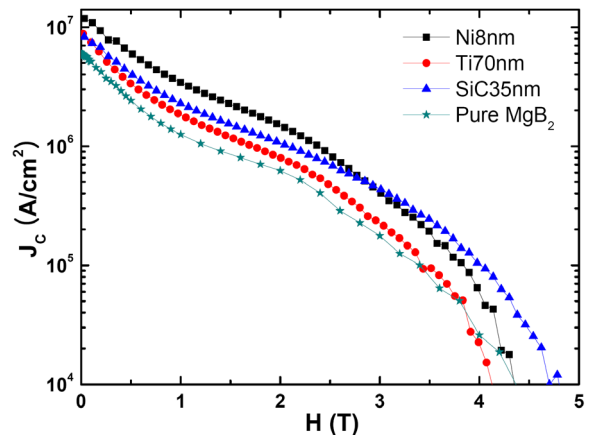


Fig. 4. Comparison of the  $J_c$  performance in the applied magnetic field at 5 K for the best  $J_c$  recorded impurity layer samples and pure  $MgB_2$  film.

층의 종류와 두께에 따른 의존성은 거의 없는 것을 알 수 있다.

그림 3은 Ni8nm, Ti70nm, 그리고 SiC35nm 시료들의 외부자기장에 따른 자기화 곡선을 나타내었다. Bean's critical state model [ $J_c = 30\Delta M/(rV)$ ] 을 이용하여 외부 자기장에 따른 임계전류값의 변화를 구하여 그림 4에 나타내었다. 여기서  $\Delta M$ 은 같은 외부 자기장 하에서의 자기화(Magnetization) 차이,  $r$ 은 시료의 표면에 해당하는 반지름, 그리고  $V$ 는 시료의 전체 부피이다. Ni8nm, Ti70nm, 그

리고 SiC35nm의 세가지 시료들이 각각의 불순물 층을 사용한 MgB<sub>2</sub> 박막중에서 가장 좋은 임계전류 특성을 보여주고 있다. 또한 불순물 층을 사용하여 만든 MgB<sub>2</sub> 박막이 순수한 MgB<sub>2</sub> 박막에 비해 월등히 좋은 임계전류 특성을 보이고 있다. 불순물 층으로 사용한 여러 가지 물질들이 MgB<sub>2</sub> 박막을 성장시키는 과정중에 박막과의 경계면에서 일부 반응하였다. 이렇게 MgB<sub>2</sub> 박막 내부로 첨가되어진 불순물 층의 일부분이 점결함으로 작용함으로써 자속 갇음을 강하게 만들어 임계전류를 향상시킨 것으로 사료된다. 특히 불순물 층을 Ni로 사용한 경우 낮은 외부자기장 영역에서 가장 좋은 임계전류 값을 보여 주고 있는데 Ni이 자성물질이기 때문에 낮은 외부 자기장 속에서 자속 갇음이 다른 Ti이나 SiC에 비해 더 강하게 작용하기 때문이라 생각된다. 외부 자기장의 세기가 약 3 T 정도 이상이 되면서부터 Ni을 불순물 층으로 사용한 박막이 SiC를 사용한 박막에 비해 임계전류 특성이 저하됨을 볼 수 있는데 이것은 주사 전자 현미경 사진에서 볼 수 있듯이 SiC를 불순물 층으로 사용한 시료가 Ni에 비해 더 작은 난알크기를 가짐으로 인해, 난알경계에 의한 pinning이 더 첨가되어 높은 외부 자기장 영역에서 Ni을 불순물 층으로 사용한 시료에 비해 더 좋은 임계전류 특성을 보여준다고 볼 수 있다.

본 연구에서 시행한 Ni, Ti, 그리고 SiC를 불순물 층으로 사용하여 만든 두꺼운 MgB<sub>2</sub> 박막의 물리적 특성은 순수한 MgB<sub>2</sub> 박막보다 더 좋은 특성을 보여주고 있다. 박막이 낮은 온도인 480°C에서 성장되었음에도 불구하고 좋은 특성의 MgB<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있었던 것은 앞서 언급한 것처럼 불순물 층을 사용한 기판이 박막 성장과정에 MgB<sub>2</sub>의 형성을 촉진시키는 촉매 역할을 하였기 때문으로 보인다.

Ni은 반응성이 큰 물질임에도 불구하고, 성장된 박막에서 다른 불순물상이 확인되지 않는 것으로 보아 Ni 이외의 다른 반응성이 강한 물질도 불순물 층으로 사용하여 본 연구를 확장시켜 MgB<sub>2</sub>의 특성을 연구할 필요가 있다.

#### IV. 결론

사파이어 기판 위에 서로 다른 종류와 두께를 가진 불순물 층을 증착시키고 다시 그 위에 HPCVD 기술을 이용하여 MgB<sub>2</sub> 박막을 성장시켰다. 성장된 박막의 두께는 약 4 μm 정도이고, 모든 시료들은 초전도 전이 온도가  $T_c \sim 39.5$  K 정도를 보였다. 불순물 층 위에 증착된 MgB<sub>2</sub> 박막에서는 다른 불순물상이 확인 되지 않았고, *c*-축으로 성장이 잘되었음을 확인하였다. Ni8nm, Ti70nm, 그리고 SiC35nm의 두께를 가지는 불순물 층을 사용한 기판 위에 성장한 MgB<sub>2</sub> 박막이 각각 가장 좋은 임계전류 특성을 보였고, 낮은 외부자기장 영역에서는 Ni8nm, 높은 외부자기장 영역에서는 SiC35nm 시료가 가장 좋은 임계전류 특성을 보이는 결과를 얻을 수 있었다. 이를 통해 불순물 층의 종류에 따라 최적화된 임계전류 특성을 가지는 두께가 있고 Ni의 경우 8 nm, Ti은 70 nm, 그리고 SiC는 35 nm의 두께가 최적의 조건이라는 결론을 얻었다.

#### Acknowledgments

This work was supported by the Korea Research Foundation grant funded by the Korean Government (MOEHRD) (KRF-2005-005-J11902 & KRF-2006-312-C00130) and by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) grant funded by the Korea Government (MOST) (R01-2005-000-11001-0). This research was partially supported by a grant (R-2006-1-248) from Electric Power Industry Technology Evaluation & Planning (ETEP), Republic of Korea.

#### References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* 410, 63 (2001).
- [2] V. Braccini et al., *Phy. Rev. B* 71, 012504 (2005).

- [3] C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* 14, R115 (2001).
- [4] S.X. Dou et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 15, 3219 (2005).
- [5] O. Shcherbakova et al., *J. Appl. Phys.* 99, 08M510, (2006).
- [6] Y. Bugoslavsky et al., *Nature* 411, 561 (2001).
- [7] I. Pallecchi et al., *Phys. Rev. B* 71, 212507 (2005).
- [8] G. Ghigo et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13, 3518 (2003).
- [9] B.J. Senkowicz, J.E. Giencke, S. Patnaik, C.B. Eom, E.E. Hellstrom, and D.C. Larbalestier, *Appl. Phys. Lett.* 86, 202502 (2005).
- [10] J.H. Kim, W.K. Yeoh, M.J. Qin, X. Xu, S.X. Dou, P. Munroe, H. Kumakura, T. Nakane, and C.H. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 89, 122510 (2006).
- [11] S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. Wang, S. Zhou, M. Ionescu, H. Liu, P. Munroe, and M. Tomsic, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3419 (2002).
- [12] H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto, and H. Yamada, *Supercond. Sci. Technol.* 18, 1042 (2005).
- [13] T. Nakane, C.H. Jiang, T. Mochiku, H. Fujii, T. Kuroda, and H. Kumakura, *Supercond. Sci. Technol.* 18, 1337 (2005).
- [14] M. Kiuchi, H. Mihara, K. Kimura, T. Haraguchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, A. Yamamoto, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Physica C* 445, 474 (2006).
- [15] S. Ueda, J. Shimoyama, A. Yamamoto, Y. Katsura, I. Iwayama, S. Horii, and K. Kishio, *Physica C* 426, 1225 (2005).
- [16] E. Ohmichi, T. Masui, S. Lee, S. Tajima, and T. Osada, *J. Phys. Soc. Jpn* 73, 206 (2004).
- [17] A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, I. Iwayama, S. Horii, and K. Kishio, *Appl. Phys. Lett.* 86, 212502, (2005).
- [18] K. Takahashi, H. Kitaguchi, and T. Doi, *Appl. Phys. Lett.* 92, 102510 (2008).
- [19] Y. Zhao, Y. Feng, D.X. Huang, T. Machi, C.H. Cheng, K. Nakao, N. Chikumoto, Y. Fudamoto, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Physica C* 378-381, 122 (2002).
- [20] X. Zeng et al., *Nat. Mater.* 1, 1 (2002).
- [21] W. K. Seong, J. Y. Huh, Soon-Gil Jung, W. N. Kang, H. S. Lee, E. M. Choi and S.I. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* 51, 174 (2007).
- [22] J. Y. Huh, W. K. Seong, T. G. Lee, W. N. Kang, N. K. Yang, and J. G. Park, *J. Korean Phys. Soc.* 51, 1743 (2007).
- [23] Ji Young Huh, Won Kyung Seong, Soon-Gil Jung, and W. N. Kang, *Supercond. Sci. Technol.* 20, 1169 (2007).