

Fabrication of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ Thin Films in Various Conditions

Nam Hoon Lee, Soon-Gil Jung, Won Nam Kang*

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

(Received 1 September 2010 revised or reviewed 1 October 2010 accepted 4 October 2010)

다양한 조건에서의 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 박막 제조

이남훈, 정순길, 강원남*

Abstract

Potassium doped $BaFe_2As_2$ superconducting thin films by using an *ex situ* pulsed laser deposition technique were fabricated in various conditions to find out an optimal growth condition. Controlled conditions were annealing temperature, annealing time, and mass of potassium. The $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ thin films which has most good quality is fabricated at a condition of annealing temperature at 700 °C, annealing time of 60 minutes, and 0.6 g of potassium lumps. In this condition we were able to fabricate good quality films with high transition temperature of ~ 39 K.

Keywords : Iron-based, superconductors, thin films, pulsed laser deposition

I. 서론

2008년 발견된 전이온도가 26 K에 이르는 철 기반 초전도체는 많은 연구자들의 이목을 집중시키고 있다 [1]. 우선 초전도성의 형성 원리가 고전적인 초전도와 다르고 또한, 기존의 고온 초전도체인 구리 산화물계와도 다른, 새로운 형태의 초전도체 이면서도 구리산화물계 다음가는 높은 전이온도를 가졌으며 [2], 그 초전도의 모 원소가 자성 물질인 Fe-As 이기 때문이기도 하다 [3]. 플로린(F)이 도핑 된 $LaOFeAs$ 가 발견된 이후 많은 종류의 철 기반 초전도체가 발견되었

다. 그 종류들로는 11 계열로 불려지는 Fe(S, Se, Te) [4], 111 계열로 불려지는 (Li, Na)FeAs [5, 6], 122 계열인 AFe_2As_2 ($AE =$ Alkaline-earth 원소) [7], 그리고 1111 계열의 $LnFeAsO$ ($Ln =$ lanthanide 원소) [1, 8-10] 등이 있다. 초전도 물질의 발견 이후 초전도의 응용적 측면 및 초전도 회로 구성, 초전도 물성 탐구 등을 위하여 박막 제조가 필수적인데, 발견된 철 기반 초전도의 종류들 중 가장 연구가 활발한 11 계열의 초전도 물질은 박막 합성이 용이하다는 장점이 있으나 전이온도가 위 종류들 중 상대적으로 낮다는 단점이 있으며, 1111 계열의 초전도는 상대적으로 높은 전이온도를 가짐에도 불구하고 증착이 어려우며, 지나치게 느린 합성속도로 인하여 연구가 활발히 이루어 지지 못하고 있는 실

*Corresponding author. Fax : +82 31 290 7055
e-mail : wnkang@skku.edu

정이다 [11]. 이에 반하여 122 계열의 철 기반 초전도체는 상대적으로 높은 전이온도와 쉬운 합성 방법으로 연구가 활발히 진행되고 있으며, 또한 11 계열의 철 기반 초전도 및 1111 계열의 철 기반 초전도와 다른 특성들을 보이고 있어 122 만의 연구 과제를 던져주고 있다 [12]. 하지만 지금까지 만들어지고 연구가 진행되고 있는 122 계열의 초전도 박막들은 대부분이 122 계열의 높은 전이온도의 장점을 살리지 못하고 있으며, 모두 전자가 도핑 된 초전도 박막들이기에 전자-정공의 대칭성을 연구하기 위하여 칼륨(K)이 도핑된 $BaFe_2As_2$ 박막의 제조 및 연구가 필수적인 상황이다. 하지만 칼륨의 강한 휘발성은 정확한 도핑 비율을 조성하기 힘들게 하고, 강한 환원력은 증착된 박막의 보관에 어려움을 준다 [13]. 이에 본 연구에서는 칼륨이 도핑된 $BaFe_2As_2$ 박막제조에 관한 연구를 시행 하였고, 최적의 조건을 찾기 위하여 실험을 수행했다. 제조에 성공한 박막은 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 물질 중 가장 높은 전이 온도를 보여주는 도핑 비율을 보여주고 있으며, 한달 이상 보관되는 안정성을 보여 주었다. 이 논문에서는 지금까지의 실험 조건들을 살펴 보고 더 좋은 특성의 박막을 제조하기 위한 방향을 알아 보고자 한다.

II. 실험 방법

우리는 칼륨이 도핑된 $BaFe_2As_2$ 박막을 *ex situ* 펄스 레이저 증착법을 이용하여 만들었다. 타겟은 앞서 발표한 논문에서의 방법과 유사한 방법으로 만들었으나 [14], 바륨의 높은 점착계수로 인하여 바륨의 양을 줄여서 실험을 진행하였다. 바륨 덩어리 (99%), 철 분말 (99.9%), 그리고 비소 조각 (99.99%)은 각각 0.2 : 2 : 2.6의 비율로 혼합되어 알루미늄 도가니에 담아 석영 캡슐 안에 봉하였고, 이를 900 °C에서 12시간 열처리 한 후, 분말로 뺀 후 다시 900 °C에서 12시간 열처리를 하였다. 열처리 하고 나온 시료를 다시 갈아서 지름 1.5 cm 원판 형태로 9 톤에서 15분간 눌렀다. 누른 시료를 다시 석영 캡슐 안에 봉하여 800 °C에서 8시간 열처리를 하면 타겟이 완성된다. 모든 작업은 99.999%의 아르곤 기체 속에서 진행하였다.

만들어진 타겟을 10^{-6} Torr의 고진공의 챔버에 장착 하고, 상온에서 레이저 작업을 통하여 처리 전 박막을 얻었다. 레이저는 파장 길이가 248 nm인 KrF 엑시머 레이저(Lambda Physik)를 사용하였고, 에너지 밀도는 $5 J/cm^2$, 그리고 펄스의 빈도는 48 Hz로 고정시켰다. 기판은 (001) 방향의 $LaAlO_3$ 기판을 사용하였다.

증착된 샘플을 칼륨 덩어리(99.5%)와 함께 내경 16 mm, 길이 80 mm인 석영 캡슐 안에 봉하여 전기로 안에서 열처리 하였다. 이 작업 역시 99.999%의 아르곤 기체 안에서 이루어졌다. 대부분의 실험에서 가열 및 냉각 속도는 분당 4 °C로 고정하였다. 저항은 4 단자법을 이용하여 측정하였고, 단면은 주사전자현미경(JSM7000F)을 이용하여 관측하였다.

III. 결과 및 토의

Fig. 1은 700 °C와 800 °C에서 열처리한 시료들의 그래프이다. 열처리 시간에 의한 박막의

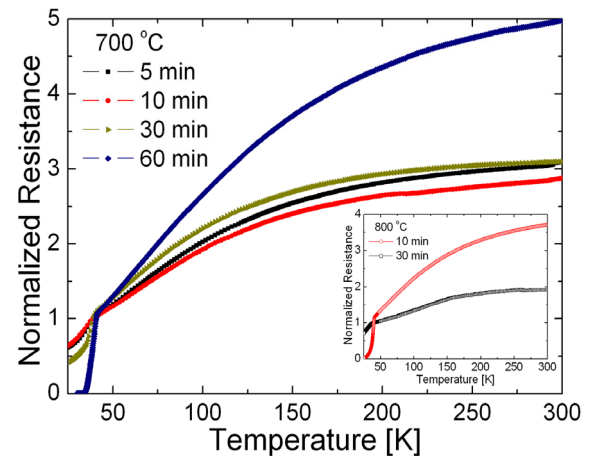


Fig. 1. Temperature dependences of resistance of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ thin films annealed at 700 °C and 800 °C (the inset of Fig. 1). Curves are normalized at 40 K. To examine effects of annealing time exactly, samples in these experiments are heated and cooled by using quenching method. Potassium's mass are about 0.15 g and substrates are $LaAlO_3$ in these experiments. These curves reveal that 1 hour annealing is needed in 700 °C at least. However, annealing time exceeding 30 minutes aggravates samples in 800 °C.

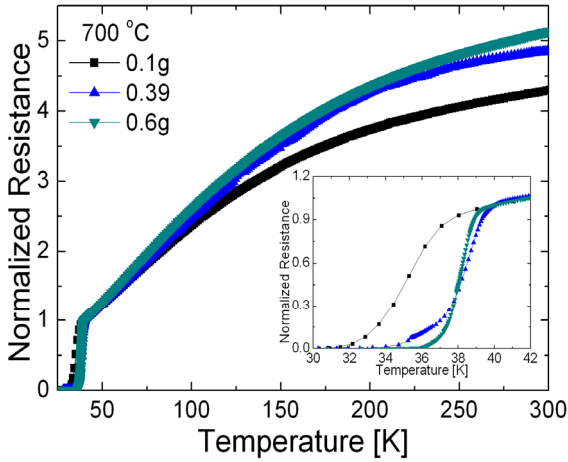


Fig. 2. Temperature dependences of resistance of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ thin films annealed with various mass of potassium. The inset shows a magnified view near the superconducting transition temperature. Each sample is annealed at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour and fabricated on *c*-cut LaAlO_3 substrate. Shapes of all the curves show similar behavior, however, $T_{c,0}$ is highest at 0.6 g of potassium.

성질 변화를 알아보기 위하여 가열 시간만을 변화 시키며 측정하였고, 정확한 열처리 시간을 얻기 위하여 전기로를 원하는 온도에 우선 가열 시켜 놓은 후 샘플과 칼륨이 봉인된 석영캡슐을 집어 넣었다 빼는 방식을 취하였다. 칼륨은 0.15 g으로 고정하였고 사용된 기판은 모두 LaAlO_3 *c*-축 배향 기판을 사용하였다. 그래프의 값은 모두 40 K에서의 저항 값으로 나누어 규격화 하였다. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 최소 1 시간 이상의 가열 시간이 필요함을 알 수 있으며, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 오히려 시간이 길어지면 박막의 상태를 악화시킬 수 있다. 10 분 미만의 실험에서는 측정할 수 있을 만한 시료를 얻을 수 없었다.

Fig. 2는 열처리 시 칼륨의 양에 의한 영향을 알아보기 위해 수행한 실험의 결과 그래프이다. 온도는 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 열처리를 하였고, 기판은 역시 LaAlO_3 기판을 사용하였다. 가열 및 냉각은 상온상태의 전기로에 석영 캡슐을 넣고 분당 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열 및 냉각 시켰고 그래프의 값들은 40 K의 저항 값을 기준으로 규격화 시켰다. 전체적인 그래프의 경향성은 비슷하나, 전이 온도 부근에서의 $T_{c,0}$ (저항이 0을 보이는 지점의 온도) 및 전이 폭(저항이 잔류 저항의 90 % 값을 보여주는 온도와 10 % 값을

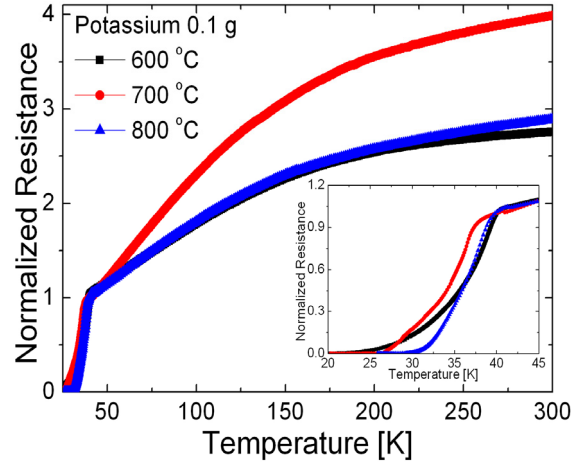


Fig. 3. Resistance-temperature curves of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ thin films in different annealed temperatures. The inset shows a magnified view near the superconducting transition temperature. Residual resistivity ratio value shows the highest value at $700\text{ }^\circ\text{C}$, and $T_{c,\text{onset}}$ of a sample annealed at $600\text{ }^\circ\text{C}$ is slightly higher than others. However, transition width and $T_{c,0}$ of a sample annealed at $800\text{ }^\circ\text{C}$ show higher annealing temperature makes better quality of thin film.

보여주는 온도의 폭) 등을 보았을 때 0.6 g의 칼륨을 사용하여 얻은 샘플이 양질의 샘플임을 보여준다.

Fig. 3의 그래프는 다양한 열처리 온도를 통하여 얻어진 시료의 온도-저항 그래프이다. 칼륨의 양은 0.1 g으로 고정하였다. RRR(잔류 비저항 비: residual resistivity ratio) 값은 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료가 높은 값을 보여주고 있으나, 전이 폭은 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료가 더 나은 값을 보여주고 있다. 이 실험에서 알 수 있듯 좀 더 고온에서의 실험이 양질의 샘플을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 주사전자현미경으로 얻어진 시료들의 단면 사진들이다. (a)의 사진은 분당 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 가열 및 냉각 시킨 시료의 사진이고, (b)의 사진은 전기로를 가열시킨 후 석영캡슐을 집어 넣어 열처리를 한 후 꺼내어 공기중에서 급랭시킨 시료의 사진이다. (a)의 시료는 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 가열하였고, 칼륨의 양은 0.16 g, 증착 시간은 100초 이다. (b)의 시료 역시 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 가열 하였고 칼륨의 양은 0.16 g, 레이저의 증착 시간은 100초로 동일하게 조절하였

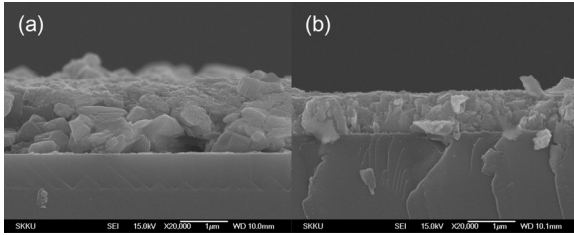


Fig. 4. Cross sectional images of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ film for (a) a sample obtained by slow heating and cooling method, and (b) a sample fabricated by quenching method.

다. 사진에서 알 수 있듯 (b)의 시료가 더 좋은 표면의 형태를 가지고 있으며, 육안으로 관측 시에도 더 나은 표면 형태를 가지고 있음을 알 수 있었다.

IV. 결론

본 연구에서는 칼륨이 도핑된 $BaFe_2As_2$ 박막의 다양한 증착 조건과 그 결과들에 대하여 알아 보았다. 높은 온도에서의 열처리, 많은 양의 칼륨, 급속한 가열 및 냉각 등에 의한 실험이 양질의 박막을 얻을 수 있는 조건이다. 지금까지의 실험을 통하여 얻은 조건에서는 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 의 가열 온도, 0.6 g 의 칼륨, 1시간의 가열 시간을 통하여 현재까지 가장 높은 전이 온도를 가지는 박막을 제조할 수 있었고, 기판에 따라 Al_2O_3 에 제조한 경우 40 K 혹은 $LaAlO_3$ 에 제조한 경우 39 K 의 전이 온도를 보여주는 시료를 만들 수 있었다 [14].

Acknowledgments

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국 연구재단의 핵심연구 지원사업으로 지원받았습니다. (연구과제 관리 코드: R01-2008-000-20586-0).

References

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] F. Hunte *et al.*, *Nature* **453**, 903 (2008).
- [3] S. Margadonna *et al.*, *Phys. Rev. B* **79** 014503 (2009).
- [4] Y. Mizuguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93** 152505 (2008).
- [5] J. H. Tapp *et al.*, *Phys. Rev. B* **78** 060505(R) (2008).
- [6] X. C. Wang *et al.*, *Solid State Commun.* **148** 538 (2008).
- [7] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006 (2008).
- [8] G. F. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002 (2008).
- [9] Z. -A. Ren *et al.*, *Mater. Res. Innovat.* **12** (3) 56 (2008).
- [10] Z. A. Ren *et al.*, *Chinese Phys. Lett.* **25** 2215 (2008).
- [11] T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, and H. Ikuta, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 042509 (2010).
- [12] H. Q. Yuan *et al.*, *Nature* **457**, 565 (2009).
- [13] S. Takeda *et al.*, *Appl. Phys. Express* **3**, 093101 (2010).
- [14] N. H. Lee, S.-G. Jung, D. H. Kim, and W. N. Kang, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 202505 (2010).