

直流磁控溅射一步法原位制备 MgB_2 超导薄膜*

马平 刘乐园 张升原 王昕 谢飞翔 邓鹏 聂瑞娟 王守证 戴远东 王福仁

(人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京大学物理系 北京 100871)

(2001 年 7 月 20 日收到 2001 年 8 月 9 日收到修改稿)

用 MgB_2 靶, 控制直流磁控溅射工作在异常辉光放电或弧光放电状态, 在 $SrTiO_3$ 衬底上原位一次性得到了 MgB_2 超导薄膜, 其起始转变温度为 32K, 零电阻温度为 15K.

关键词: 高温超导体, 超导薄膜, 磁控溅射, 二硼化镁

PACC: 7470V, 7475, 8115C

1 引 言

具有较高性价比的二元金属间化合物 MgB_2 材料的超导电性^[1,2]被发现后, 立即受到了研究者的广泛重视. 先后研究了它的各种超导特性^[3,4], 从确定其为空穴型超导体^[5]、用 B 的同位素效应验证其超导机制也是在经典的 BCS 理论框架之中^[6], 到更进一步测定其临界磁场^[7]、研究其结构对超导电性的影响^[8]以及元素替代的可能效果^[9,10]等等. 但由于 Mg 和 B 的单质及其二元化合物本身的特性, 使得人们目前还难以获得高质量、较为理想的 MgB_2 单晶或多晶块材, 这给深入进行 MgB_2 材料的超导电性的研究带来了困难. 因此, 做出高质量的 MgB_2 外延薄膜就显得非常必要.

另外, 在超导电子学器件方面的巨大的潜在应用价值, 如制备基于 Josephson 结和异质结的器件等, 也需要 MgB_2 的高质量薄膜, 特别是外延薄膜.

在 MgB_2 薄膜的制备方面, Kang 等^[5]最早在 $SrTiO_3$ (STO) 和 Al_2O_3 衬底上分别做出了 T_c 达 39K、具有 (101) 和 (001) 取向的 MgB_2 薄膜. 随后又有在包括 Si ^[11,12], STO ^[5,13-15], Al_2O_3 ^[5,11,14,17,18], $LaAlO_3$ ^[14], SiC ^[16], MgO ^[16,18] 等在内的多种衬底上做出了 T_c 在 11—39K 之间的 MgB_2 薄膜的报道. 这些工作中, 除了文献 [17] 是用电子束蒸镀的方法外, 其余全是用

激光蒸镀的方法来制备薄膜的, 而且都需要经过异位或原位在高温和富 Mg 的气氛中进行后处理后, 才能得到具有零电阻 T_c 的 MgB_2 薄膜.

由于二次处理对环境气氛要求较严格, 使得薄膜的制备显得相当不容易. 另外, 激光蒸镀时, 由于喷溅效应, 膜表面都会有较多的大尺寸颗粒而变得粗糙, 对于制作器件等应用也不利.

从应用需要的角度来说, 像制备 Josephson 结和多层结构等方面的应用, 及各种基础研究的需要, 都希望能原位一次性得到具有很好结构和取向的外延薄膜. 为此, 本工作用直流磁控溅射的方法在 STO 衬底上制备出了结晶的 MgB_2 超导薄膜.

2 实验方法

将 99.9% 的 Mg 粉与 99.9999% 的 B 粉按 MgB_2 化学计量比混合均匀后, 用 30MPa 压力成型, 再用 Mo 片包上, 封在不锈钢容器中, 将容器抽真空至 1Pa 后置于箱式炉中, 升温至 750℃ 烧 3h 后, 得到 40mm × 4mm 的 MgB_2 平面靶. 该靶室温电阻小于 1Ω, 用 X 射线检验 (见图 1), 表明其中主要成分为 MgB_2 , 含有少量 MgO.

直流磁控溅射装置为上靶式. 溅射气体为高纯 Ar 气, 气压 50Pa. 工作时, 溅射电压和电流分别在 50—200V 和 0.5—2A 之间.

衬底基片为 10mm × 5mm × 1mm 的 STO (100). 衬底温度为 450℃, 沉积速率为 50nm/min.

* 国家高技术研究发展计划 (批准号 863-CD050101) 和国家重点基础研究 (973) 专项经费 (批准号 G1999064609, G1999064607) 资助的课题.

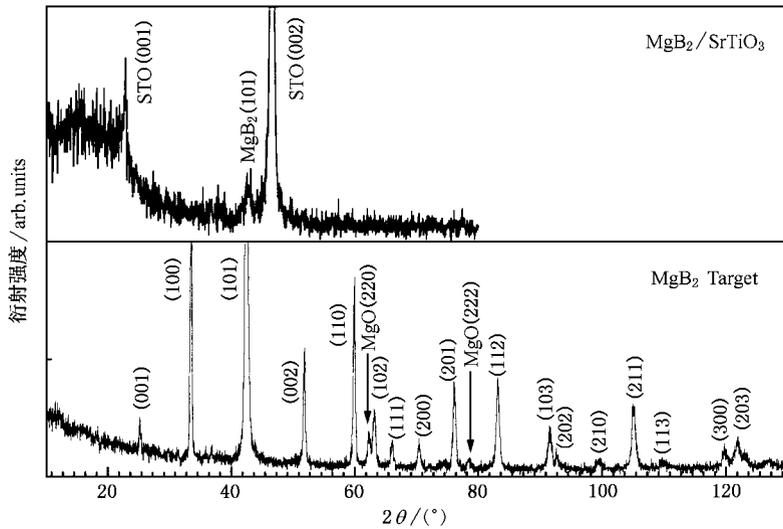


图 1 用 Mg 粉和 B 粉合成的 MgB_2 靶材和 STO (100) 衬底上制备的 MgB_2 薄膜的 X 射线衍射图谱

得到的薄膜用 X 射线检测,并用标准四引线法测量 $R-T$ 曲线。

3 结果与讨论

从人们试图制备 MgB_2 薄膜一开始就遇到了一个难题,就是 Mg 在较低温度下的饱和蒸气压很高,并随温度升高而迅速增大,如 430°C 时为 1.3Pa , 507°C 时为 13.3Pa 。而通常的镀膜环境(如电子束蒸发、激光蒸镀、磁控溅射等)都是真空,很难维持 Mg 的分压达到此数值。这就意味着在做膜过程中 Mg 极易损失掉^[19]。

同时,有研究表明^[20], MgB_2 在真空中从 425°C 开始就会有较明显的分解,此时, Mg 的蒸气压比 B 的要高两个数量级之多。这对真空条件下制备 MgB_2 薄膜更是不利。

为防止 Mg 的损失,人们在用激光和电子束蒸镀 MgB_2 薄膜时,从 MgB_2 靶材开始就有目的地使 Mg 在其中多一些^[5,11-18],以此来抵消它在制膜过程中的迅速损失而避免造成薄膜中的 Mg 不足,并且还继之以在高 Mg 分压的气氛中进行高温退火处理,给薄膜补充 Mg,以保证得到具有严格化学计量比的 MgB_2 薄膜。

与之相似,用磁控溅射法来制备 MgB_2 薄膜时,也同样会面临 Mg 的损失问题。为防止沉积到衬底上的薄膜中 Mg 含量不足,我们利用增大溅射电流以提高溅射产率、加大落到衬底上的沉积物的单位

时间内的通量的办法,使从 MgB_2 靶子上溅射出来的 Mg 在极短的时间内能够迅速到达衬底,降低 Mg 的损失率,从而保证在衬底上有足够的 Mg 与 B,能满足形成 MgB_2 所要求的化学计量比。

为达到此目的,根据真空中阴阳极间辉光放电的伏安特性曲线,在溅射时选择在异常辉光放电区或弧光放电区工作。此时,溅射产率比在正常辉光放电区工作要大。

对于得到的薄膜进行了 X 射线检测,结果如图 1 所示。从中可以看到,除了衬底峰外,还有 MgB_2 的 (101) 峰出现,表明得到的薄膜是结晶的 MgB_2 薄膜。该结果与文献 [5,13-15] 中在 STO 上用后处理法得到的 MgB_2 薄膜的结果一致。

图 2 是一个样品在零场下的 $R-T$ 曲线。从中可见,零电阻温度 (T_c) 约为 15K 。

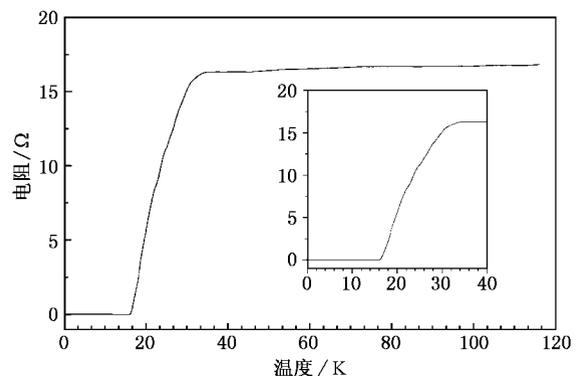


图 2 STO (100) 衬底上制备的 MgB_2 薄膜电阻-温度曲线

从以上结果可以认为,通过提高 MgB_2 的溅射速率从而增大对衬底上沉积薄膜所需原料的供给量,缩短溅射产物到达衬底的时间,可以有效避免 Mg 的流失,相应地在衬底上可以一次性就得到 MgB_2 的超导薄膜.这比通过二次处理的办法得到 MgB_2 超导薄膜也要方便得多.

另外,从图 2 中可以发现,样品的超导起始转变温度约为 33K,转变宽度约为 18K.这与文献中用后处理法得到的薄膜相比,明显要宽得多.对此问题,我们分析,是由于膜中有氧化物的原因.从图 1 中靶材的 X 射线结果中可以看到,其中含有少量的 MgO ,这部分 MgO 经过溅射必然会落到衬底上,并与 MgB_2 一起形成薄膜,与 MgB_2 共存在衬底上,并影响

到 MgB_2 薄膜的超导性能.有关此薄膜的结构分析,我们将在另外的文章中报道.

4 结 论

通过将溅射过程控制在异常辉光放电或弧光放电的工作状态,提高溅射产率,进而加大落到衬底上的沉积物在单位时间内的通量,并缩短了溅射物从 MgB_2 靶子到衬底所需的时间,可以有效控制住 Mg 在溅射制膜过程中的损失,从而在原位一次就得到具有超导特性、且具有单一取向的 MgB_2 薄膜.薄膜的零电阻 T_c 达 15K.为进一步研制器件提供了有利条件.

- [1] Nagamatsu J ,Nakagawa N ,Murakawa T ,Zenitani Y and Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Larbalestier D C ,Cooley L D ,Rikel M O *et al* 2001 *Nature* **410** 186
- [3] Tan M Q ,Tao X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1193 [in Chinese] 谭明秋、陶向明 2001 物理学报 **50** 1193]
- [4] Yang H S ,Yu M ,Li S Y ,Li P C ,Chai Y S ,Zhang L ,Chen X H ,Cao L Z 2001 *Acta Physica Sinica* **50** 1197 [in Chinese] [杨宏顺、余旻、李世燕、李鹏程、柴一晟、章良、陈先辉、曹烈兆 2001 物理学报 **50** 1197]
- [5] Kang W N ,Kim H J ,Choi E M ,Jung C U ,Lee S I 2001 *cond-mat/0103179*
- [6] Bud'ko S L ,Lapertot G ,Petrovic C ,Cunningham C E ,Anderson N and Canfield P C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1877
- [7] De Llima O F ,Ribieiro R A ,Avila M A ,Cardoso C A and Coelho A A 2001 *cond-mat/0103287*
- [8] Hirsch J E 2001 *cond-mat/0102115*
- [9] Neaton J B and Penali A 2001 *cond-mat/0104098*
- [10] Zhang S Y ,Zhang J ,Zhao T Y ,Rong C B ,Shen B G ,Cheng Z H 2001 *Chinese Physics* **10** 335
- [11] Brinkma A ,Mijatovic D ,Rijnders G *et al* 2001 *cond-mat/0103198*
- [12] Zhai H Y ,Christen H M ,Zhang L *et al* 2001 *cond-mat/0103588*
- [13] Eom C B ,Lee M K ,Choi J H *et al* 2001 *cond-mat/0103425*
- [14] Christen H M ,Zhai H Y ,Cantoni C *et al* 2001 *cond-mat/0103478*
- [15] Shinde S R ,Ogale S B ,Greene R L *et al* 2001 *cond-mat/0103542*
- [16] Blank D H A ,Hilgennkamp H ,Brikman A *et al* 2001 *cond-mat/0103543*
- [17] Paranthaman M ,Cantoni C ,Zhai H Y *et al* 2001 *cond-mat/0103569*
- [18] Grassano G ,Ramadan W ,Ferrando V *et al* 2001 *cond-mat/0103572*
- [19] Liu Z K ,Schlom D G ,Li Q and Xi X X 2001 *cond-mat/0103335*
- [20] Fan Z Y ,Hinks D G ,Newman N *et al* 2001 *cond-mat/0103435*

Single-step in-situ preparation of magnesium diboride superconducting thin films by dc magnetron sputtering^{*}

Ma Ping Liu Le-Yuan Zhang Sheng-Yuan Wang Xin Xie Fei-Xiang Deng Peng
Nie Rui-Juan Wang Shou-Zheng Dai Yuan-Dong Wang Fu-Ren

(Mesoscopic Physics National Laboratory and Department of Physics ,Peking University ,Beijing 100871 ,China)

(Received 20 July 2001 ; revised manuscript received 9 August 2001)

Abstract

In a single-step *in-situ* procedure ,the superconducting MgB_2 (101) highly oriented thin films have been successfully grown on the SrTiO_3 (100) substrates by using the synthesised MgB_2 target and controlling the magnetron sputtering working at the state of abnormal glow discharge or arc discharge. The fillms have a zero resistance transition temperature of 15K and an onset transition temperature of 33K.

Keywords : high-temperature superconductor , superconducting thin films , magnetron sputtering , MgB_2

PACC : 7470V , 7475 , 8115C

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China(Grant No. CD050101) and the State Key Development for Basic Research of China(Grant Nos. G1999064609 ,G1999064607).