

硼膜制备工艺、微观结构及其在硼化镁超导约瑟夫森结中的应用

王松 王星云 周章渝 杨发顺 杨健 傅兴华

Preparation, microstructure of B film and its applications in MgB<sub>2</sub> superconducting Josephson junction

Wang Song Wang Xing-Yun Zhou Zhang-Yu Yang Fa-Shun Yang Jian Fu Xing-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 017401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.017401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.017401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217402>

SrTiO<sub>3</sub>(001) 衬底上单层 FeSe 超导薄膜的分子束外延生长

Molecular beam epitaxy of single unit-cell FeSe superconducting films on SrTiO<sub>3</sub>(001)

物理学报.2014, 63(2): 027401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027401>

掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BaCeO<sub>3</sub> 提高 MOD-YBCO 超导性能的研究

Enhanced flux pinning in MOD-YBCO films with co-doping of BaCeO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles

物理学报.2013, 62(13): 137401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137401>

MgO(111) 衬底 MgB<sub>2</sub> 超薄膜的制备和性质研究

Properties of MgB<sub>2</sub> ultra-thin films fabricated on MgO(111) substrate by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127401>

混合物理化学气相沉积法制备 MgB<sub>2</sub> 单晶纳米晶片的研究

Study on single crystal MgB<sub>2</sub> nanosheets grown by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(23): 237401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237401>

# 硼膜制备工艺、微观结构及其在硼化镁超导约瑟夫森结中的应用\*

王松<sup>1)2)</sup> 王星云<sup>1)</sup> 周章渝<sup>1)</sup> 杨发顺<sup>1)</sup> 杨健<sup>1)</sup> 傅兴华<sup>1)†</sup>

1) (贵州大学大数据与信息工程学院电子科学系, 贵阳 550025)

2) (贵州大学科技学院, 贵阳 550025)

(2015年9月4日收到; 2015年10月19日收到修改稿)

MgB<sub>2</sub> 材料具备临界转变温度较高、相干长度大、临界电流和临界磁场高等优点, 被认为有替代 Nb 基超导材料的潜力. 研究了不同温度下以化学气相沉积法制备的硼 (B) 薄膜的微观结构. 实验结果表明: 较低温度沉积的 B 先驱薄膜为无定形 B 膜, 可以与 Mg 蒸气反应生成 MgB<sub>2</sub> 超导薄膜; 当沉积温度高于 550 °C 时, 所得硼薄膜为晶型薄膜; 以晶型硼薄膜为先驱膜在镁蒸气中退火, 不能生成硼化镁超导薄膜. 利用晶型 B 膜的这一特点, 成功制备了以晶型硼薄膜为介质层的硼化镁超导约瑟夫森结.

**关键词:** 无定形 B 膜, 晶型 B 膜, MgB<sub>2</sub>, 约瑟夫森结

**PACS:** 74.78.-w, 61.43.Dq, 74.50.+r, 81.10.bk

**DOI:** 10.7498/aps.65.017401

## 1 引言

2001年在简单金属间化合物 MgB<sub>2</sub> 中发现 39 K 的超导特性<sup>[1]</sup>, 掀起了对 MgB<sub>2</sub> 研究的热潮. 实验和理论研究表明, MgB<sub>2</sub> 属于传统 Bardeen-Cooper-Schrieffer 超导材料, 具有优异的超导性能<sup>[2]</sup>, 基于声子耦合的库珀电子对是其超导特性的来源. MgB<sub>2</sub> 中较轻的硼原子提供绝大多数的声子态密度, 在硼的其他化合物中也相继发现了超导特性(如 RuB<sub>2</sub>)<sup>[3]</sup>, 因此硼原子层的微观结构对 MgB<sub>2</sub> 的超导特性有重要影响. 硼元素 (boron, B) 的原子序数为 5, 是元素周期表中第一个固体非金属元素<sup>[4]</sup>. 尽管它已经被发现 200 余年, 但其单质的同素异形体众多的复杂结构仍然没有完全明确<sup>[5,6]</sup>. B 原子的外层电子结构为 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>, 价电子数比原子轨道数少一个, 导致硼原子间趋向于形成金属键; 同时由于硼的原子半径较小, 又使得 B 原子趋于形成共价键; 两种趋势共同作用, 使得 B 原子的一个

电子被三个原子共享, 形成三中心键. 由于这种 B 原子基态的缺电子性, 导致 B 原子具有趋向于形成复杂多面体的物质结构. 在硼的单质或富硼化合物中, B 原子以如图 1 所示的 B<sub>12</sub> 二十面体为基础, 以多种不同的连接方式组成了众多的复杂结构<sup>[7]</sup>. 目前较明确的晶型硼有菱形结构<sup>[8]</sup>(分为 α 相和 β 相) 和四方结构 (T-192), 以及近来在高压下发现的 γ 相硼<sup>[9]</sup> (B<sub>28</sub>). α 相菱形硼是以 B<sub>12</sub> 二十面体按 ABC 球的立方密堆积形成的三方结构的晶体, 每个二十面体有 12 个相邻的二十面体, 其在常温下是呈栗红色的半导体或绝缘体. β 相菱形硼以一个二十面体为中心, 每个二十面体的 B 原子外接半个二十面体, 组成一个有 84 个 B 原子的复杂多面体, 其常温下呈灰黑色, 具有半导体特征. α 相硼比 β 相硼结构更为稳定, 而在较高温度下则易于形成 β 相硼. 在先沉积 B 膜再加后退火的化学气相沉积 (CVD)<sup>[10,11]</sup> 两步法制备 MgB<sub>2</sub> 超导薄膜实验过程中, 我们发现利用乙硼烷 (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 热分解沉积可以

\* 贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合 J 字 2012-2129 号) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fxb@gzu.edu.cn

得到纯度较高的B先驱薄膜,但在后续生长MgB<sub>2</sub>超导薄膜时却发现同样退火工艺条件下,部分先驱膜不能和Mg蒸气反应,这一现象只可能是由于先驱B膜具有不同的微观形态所造成的.因此,我们进一步研究了B膜的不同形态对MgB<sub>2</sub>超导特性的影响,得到了一些重要的结论.实验结果对制备晶型B为介质层的约瑟夫森结具有重要意义.

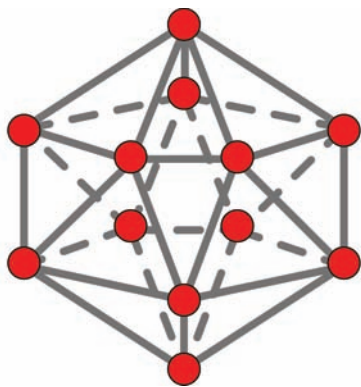


图1 B<sub>12</sub>的二十面体结构

Fig. 1. Structure of B<sub>12</sub> icosahedron.

## 2 实验过程

### 2.1 B先驱膜的制备

先驱B膜是在DM400型高真空镀膜机中制备的.将三氧化二铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)多晶抛光基片以半导体标准清洗工艺去除表面油污和杂质后,用去离子水冲洗30 min,再用干燥的N<sub>2</sub>吹干备用.基片放入真空镀膜机中的钽坩埚内,坩埚用石墨加热底座进行加热,温度最高可达800 °C,控温精度为±0.1 °C.实验开始前需将系统抽高真空,其反应的背底真空度需达到10<sup>-4</sup> Pa量级以下.然后通入高纯Ar和H<sub>2</sub>,尽量将沉积腔室中的空气排出,以防止沉积反应过程B与空气中的氧发生反应.综合考虑B热解效率和薄膜沉积速度,实验中设定B先驱膜沉积温度在470—680 °C之间.加热器在还原性气氛中加热钽坩埚,通入25%浓度的高纯度乙硼烷(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)气体,流量为5 sccm (1 sccm = 1 mL/min),通入高纯Ar气,流量为45 sccm,反应时腔室压力为1.0 × 10<sup>2</sup>—5.0 × 10<sup>3</sup> Pa,反应时间为30 min.沉积完成后关闭B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>气源,基片在Ar保护下恒温20 min后逐渐降温到常温.取出后用金相显微镜观察,可以看到薄膜表面光滑平整,随着沉积温度的

升高,薄膜颜色逐渐加深,呈灰褐色到灰黑色变化,表面泛金属光泽.

### 2.2 退火制备MgB<sub>2</sub>超导薄膜

采用异位退火二步法生长MgB<sub>2</sub>超导薄膜.将适量Mg颗粒和先前在不同温度下沉积的先驱B膜装入钽坩埚.为了防止氧气对退火过程的影响,整个装片过程是在高纯氩气氛围的手套箱中完成.装好片的坩埚立即转移到退火炉,放置在退火炉石英管中部恒温区.石英管出气口采用磨砂管盖将管口封闭(由于Ar比空气重,留一向上出气嘴,有利于空气的排除),通入大流量高纯Ar气30 min,以尽量排净石英管中的空气.再按图2设定的温度曲线升温,进行反应退火处理.升温速度约为10 °C/min,退火温度为740 °C,退火时间为30 min.坩埚内金属Mg颗粒受热后融化并挥发出Mg蒸汽,扩散进入先驱B膜中,与B反应生成MgB<sub>2</sub>超导薄膜.整个退火过程在6 L/min流量的高纯Ar保护下进行.退火完成后同样在Ar氛围中保护降温到常温,降温速度约为3 °C/min.最后取出基片进行超导转变温度测试(*R-T*曲线)和扫描电子显微镜(SEM)表面形貌观察.

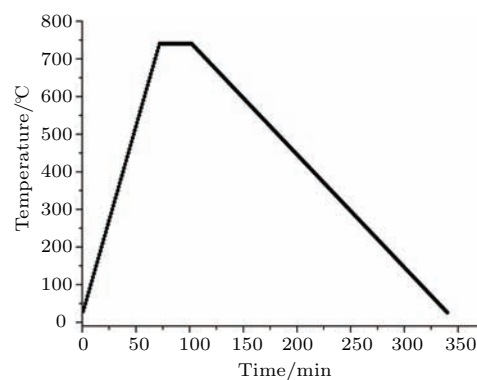


图2 退火温度曲线

Fig. 2. Temperature curve of annealing process.

## 3 实验结果分析与讨论

表1为500 °C沉积的B薄膜表面成分X射线光电子能谱(XPS)分析结果,其余温度下沉积的B薄膜成分和比例与表1相近.能谱测试结果表明,薄膜沉积过程中气体氛围控制良好,没有掺进其他杂质原子,薄膜表面只有B和O两种成分存在.

根据能谱检测结果, 我们分析薄膜表面存在的氧元素就是由薄膜表面吸附的氧气及B薄膜在转移测试过程中表层有轻微氧化造成的.

表1 500 °C 沉积的薄膜表面的 XPS

Table 1. XPS result of the surface of B film deposited at 500 °C.

元素	重量百分比	原子百分比
B	84.15	88.71
O	15.85	11.29
总量	100.00	100.00

用X射线衍射(XRD)分析样品, 发现不同温度下沉积的B薄膜的衍射图样有明显区别. 图3为500 °C沉积的B先驱薄膜XRD图样. 从XRD结果中可以看到基底Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的峰值非常强烈, 所有明显的峰值都是衬底多晶Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰, 没有晶型B或其他元素的峰值出现, 这表明所沉积的先驱薄膜较薄且B薄膜为无定形态, 没有晶型B的出现.

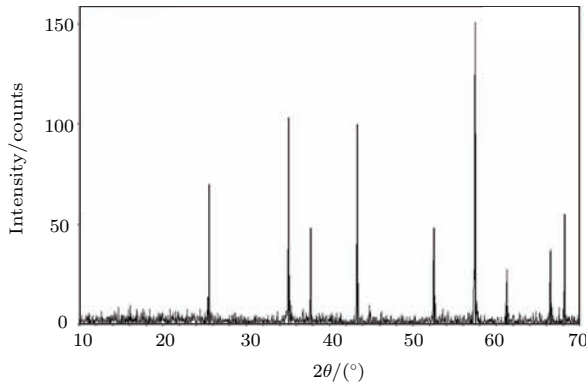


图3 500 °C 沉积的先驱B薄膜XRD衍射图样

Fig. 3. The XRD pattern of B film deposited at 500 °C.

随着基片沉积温度的升高, 先驱B膜的XRD图样发生了明显变化, 如图4所示, 在去除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>背景衍射峰后, 可以看到在2θ分别为25.56°, 35.16°, 43.4°, 57.52°, 66.56°, 68.24°的位置处有多个衍射峰出现并逐渐增强, 经XRD图样的物相检索, 确定这些峰值表征为α相菱形硼的衍射峰, 这说明在沉积温度较高时, 所得到的B膜趋向于从无定形B膜转变为晶型B膜, 且随着沉积温度的升高, α相菱形硼的衍射峰在增强, 晶型硼的晶粒增大了, 薄膜的结晶度在增加.

图5为在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多晶抛光基片上沉积温度为470 °C时沉积的先驱B膜, 从图5(a)—(d)分别为4000, 10000, 35000和100000倍放大. 从B膜表面的SEM图上可见, 薄膜由大量无定形单质B团簇

堆积而成, 结构较为松散, 表面有起伏和坑洞, 在放大倍数为100000倍的SEM图片中, 看不到任何B结晶的情况, 说明较低温度下沉积的B薄膜为无定形B膜, 这与薄膜XRD图样反映的结果是一致的.

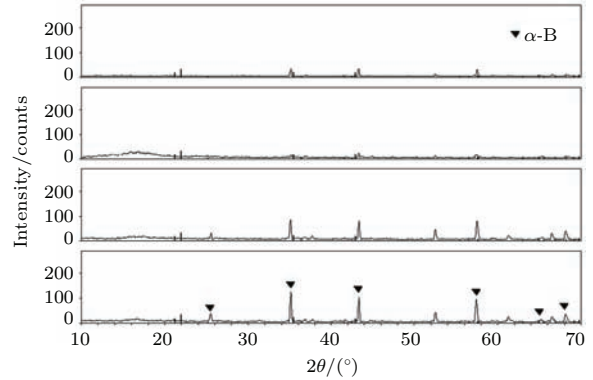


图4 从上至下分别为550, 600, 650, 680 °C沉积B先驱膜衍射图样

Fig. 4. The XRD pattern of B film deposited at 550, 600, 650, 680 °C.

图6为衬底温度分别为500, 550, 600和680 °C下沉积的先驱B膜表面SEM图. 可以看到在图6(a)中500 °C沉积的B膜表面与470 °C沉积薄膜表面较为接近, 呈现连续、多孔的疏松薄膜. 说明该薄膜是由大量无定形单质B团簇堆积而成, 随着沉积温度升高, 如图6(b)—(d)所示, B膜表面形态出现明显变化, 在右上角的放大图样中可以看到有晶型颗粒出现, 且其结晶度和致密程度随沉积温度的升高而不断增加, 这与不同温度下沉积B膜的衍射图峰值中α相菱形硼的峰值不断增强相符合, 这说明B膜的结晶度随着沉积温度的升高是不断增大的.

先驱B膜结晶度随沉积温度的变化可用两步法制备的硼化镁薄膜是否具有超导特性来检验. 在Mg蒸气中退火后得到的样品中, 我们发现在B膜沉积温度超过550 °C后, 先驱B膜不能和Mg蒸气发生反应生成MgB<sub>2</sub>超导薄膜, 依然保持为绝缘薄膜. 图7为沉积温度是470和500 °C的先驱B膜经过740 °C下Mg蒸气退火后生成的MgB<sub>2</sub>超导薄膜的超导转变温度测试结果(R-T特性), 测试采用标准四引线法. 两个样品退火后在常温下都呈现出类似金属导电的特性, 在低温下都具备超导特性. 在R-T特性的内嵌图中可以看到, 其电阻都随着温度的下降不断降低, 470 °C沉积的B膜样品退火后在39.8 K左右开始出现电阻急剧下降, 零电阻温度为39.3 K, 超导转变宽度约为ΔT<sub>c</sub> = 0.5 K, 残

余电阻比  $RRR \approx 3$ 。这个  $RRR$  值比  $MgB_2$  块材的 ( $RRR \sim 25$ ) 要小许多, 这样的转变温度和转变宽度接近  $MgB_2$  块体材料的最高值, 这说明超薄膜结晶度良好, 晶粒连续致密, 具有良好的超导特性;

500 °C 沉积的 B 膜样品退火后在 38.5 K 后开始出现超导现象, 零电阻温度为 36.6 K, 超导转变宽度约为  $\Delta T_c = 1.9$  K, 其超导特性差于 470 °C 沉积的样品。

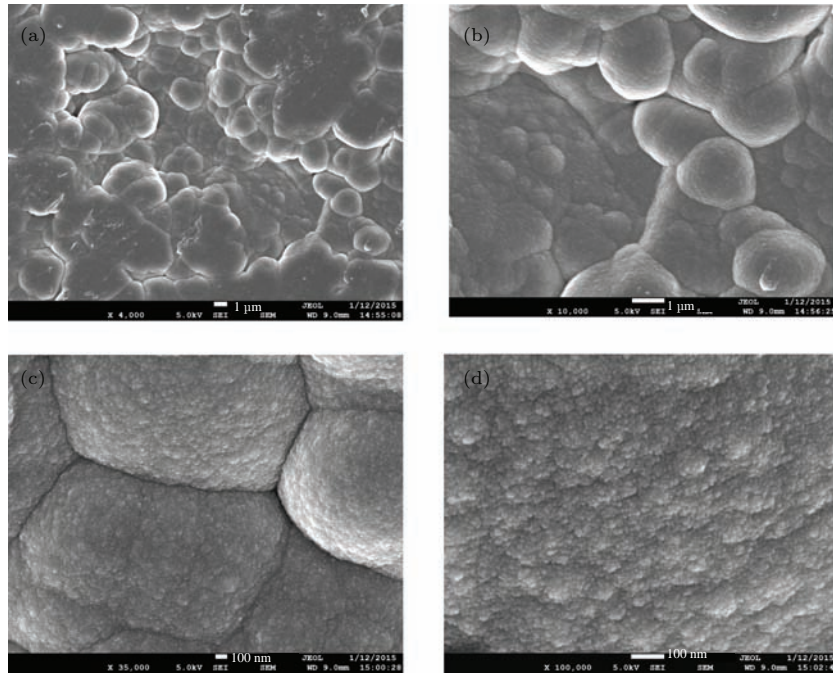


图5 470 °C 沉积的无定形 B 膜表面 SEM 图 (a)–(d) 分别为放大 4000, 10000, 35000 和 100000 倍图像  
Fig. 5. SEM pictures of amorphous B film deposited at 470 °C. The magnification times of (a)–(d) are 4000, 10000, 35000 and 100000, respectively.

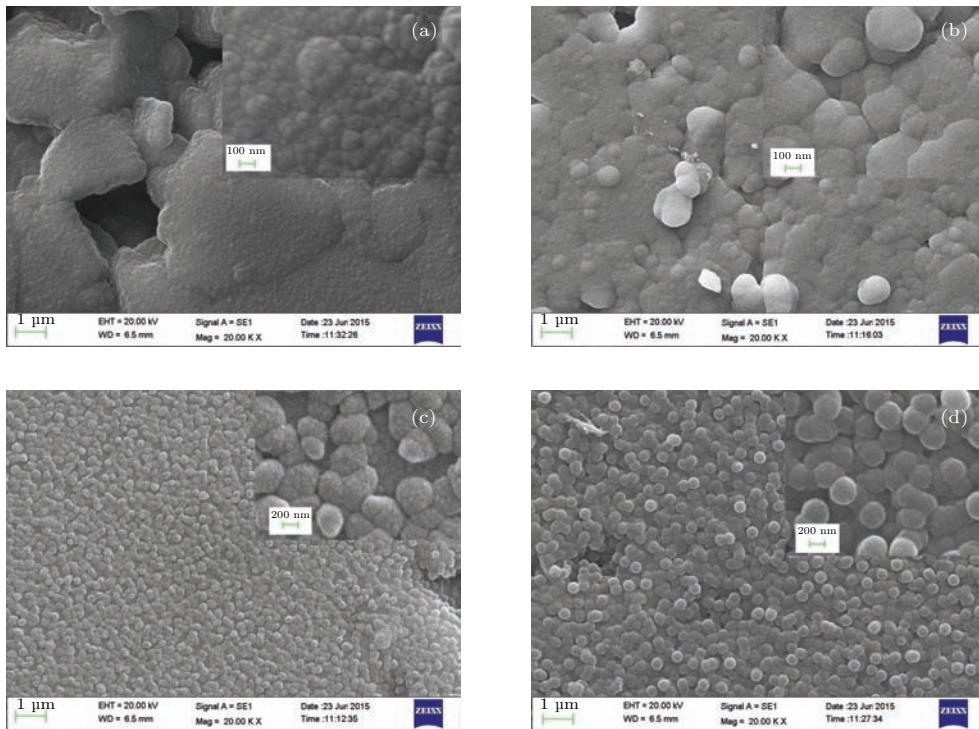


图6 不同沉积温度下先驱 B 膜表面的 SEM 图 (内嵌图为局部放大图) (a) 500 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C; (d) 680 °C  
Fig. 6. SEM pictures of B films deposited at (a) 500, (b) 550, (c) 600, (d) 680 °C. Inserts are partial enlarged details.

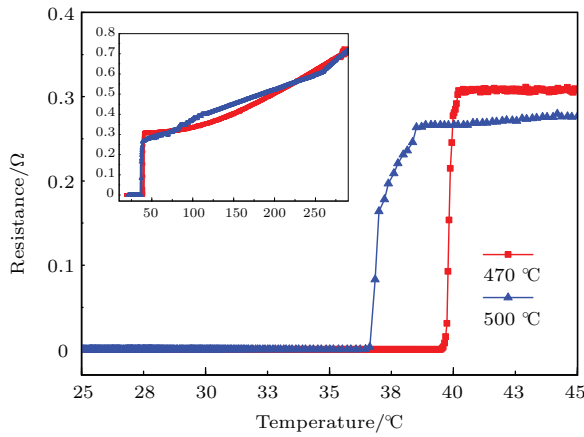


图7 不同温度沉积B膜退火后的  $R-T$  特性

Fig. 7.  $R-T$  characters of annealed B films deposited at different temperatures.

470 °C 沉积的先驱B膜退火后的超导特性更为优异, 这表明其超导薄膜的质量更好. 图8为470 °C沉积的先驱B膜退火后表面形貌的SEM图, 可以看到薄膜表面由大量的  $c$  轴取向占优的六角型  $MgB_2$  晶粒组成. 这一结果和样品  $R-T$  测试结果相符合.

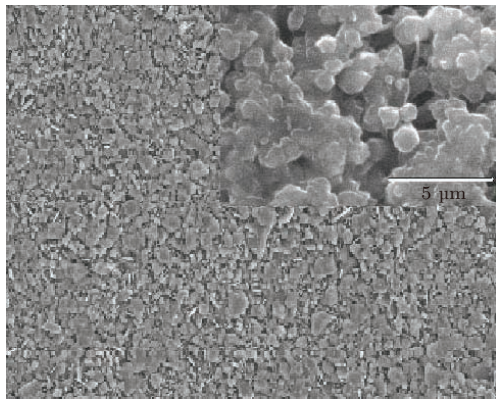


图8 在470 °C沉积的B膜退火后的  $MgB_2$  薄膜表面形貌SEM图

Fig. 8. SEM picture of annealed B film deposited at 470 °C.

先驱B膜沉积温度更高的其余样品则未与Mg蒸气发生反应, 去除其表面沉积的单质Mg粉后, 薄膜仍呈绝缘体特性. 实验结果表明, 较低温度沉积的无定形B薄膜具有很好的活性, 能够与Mg蒸气发生反应生成  $MgB_2$  超导薄膜. 而高温下沉积的晶型B先驱膜是一种惰性薄膜, 不能与Mg蒸气发生反应生成  $MgB_2$  超导薄膜, 且由于  $\alpha$  晶型B膜具有较大的介电常数 ( $> 10$ ), 利用  $\alpha$  晶型B膜作为介质层来制备约瑟夫森结是合理和可行的.

利用上述的CVD两步法  $MgB_2$  超导制备工艺和混合物理化学气相沉积(HPCVD)一步

法<sup>[12-14]</sup>  $MgB_2$  超导薄膜制备工艺, 在  $Al_2O_3$  基片上制备了  $MgB_2/B/MgB_2$  的三层结构薄膜, 如图9所示, 根据B层厚度和沉积时间, 得到单质B沉积速率约为5 nm/min. 在同样的工艺条件下, 采用钼金属条交替掩膜的方式, 制作了尺寸为  $100 \mu m \times 100 \mu m$ , 晶形B介质层厚度为10 nm的约瑟夫森结. 其  $I-V$  测试如图10所示, 具有显著的直流约瑟夫森效应, 其临界电流密度  $J_c$  约为  $0.14 \text{ kA/cm}^2$ , 与文献<sup>[15]</sup>中1 nm厚的MgO为介质层制作的约瑟夫森结的  $J_c$  比较要小两个数量级, 这主要是B介质层厚度较大造成, 如果减小介质层厚度, 其临界电流密度会增大.

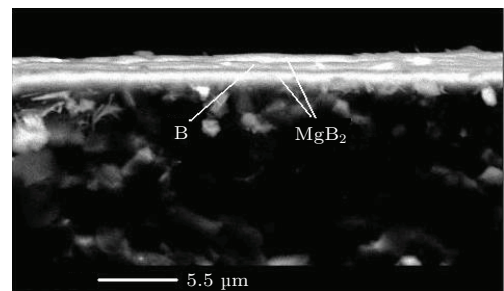


图9  $Al_2O_3$  基底上沉积的  $MgB_2/B/MgB_2$  三层薄膜结构

Fig. 9. The sandwich structure of  $MgB_2/B/MgB_2$  on  $Al_2O_3$  substrate.

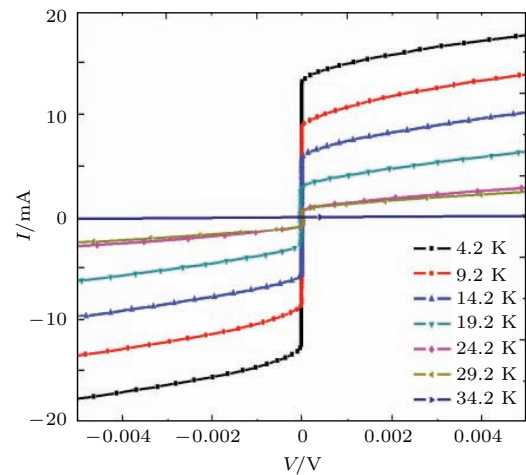


图10  $100 \mu m \times 100 \mu m$  的B介质层的约瑟夫森结  $I-V$  特性

Fig. 10. The  $I-V$  character of a  $100 \mu m \times 100 \mu m$   $MgB_2/B/MgB_2$  Josephson junction.

采用的B材料为约瑟夫森结的绝缘介质层, 它属于  $MgB_2$  生长过程的体系内材料, 因此在沉积和生长多层结构薄膜的过程中不引入其他杂质材料或氧化物, 避免了其对  $MgB_2$  超导薄膜的侵蚀所造成的薄膜超导特性退化, 可以长时间保持其约瑟夫

森效应. 并且该结构的多层薄膜制备工艺可以得到简化, 降低了生产成本, 有利于  $\text{MgB}_2$  超导材料走向实际的工程应用.

## 4 结 论

CVD法制备  $\text{MgB}_2$  超导薄膜在  $\text{MgB}_2$  薄膜的制备方法中占据着重要的地位, 它对于后续出现的 HPCVD、等离子增强 CVD 等方法都有重要的启示. 我们详细研究了由  $\text{B}_2\text{H}_6$  热分解制备先驱 B 膜的过程中基片温度对 B 薄膜微观形态的影响, 发现了薄膜结晶度和沉积温度间的依赖关系, 并通过无定形 B 膜和晶型 B 膜在同样条件下的 Mg 蒸气中退火的不同结果, 明确了先驱 B 膜不同的微观结构对其薄膜活性的影响. 实验结果表明, 较低温度下沉积的无定形 B 先驱膜具有较强的活性, 能够和 Mg 蒸气反应生成  $\text{MgB}_2$  超导薄膜, 而 B 膜沉积温度高于  $550\text{ }^\circ\text{C}$  则会形成惰性的晶型 B 膜, 不能与 Mg 蒸气反应. 研究表明利用晶型 B 膜作为绝缘介质层来制备  $\text{MgB}_2/\text{B}/\text{MgB}_2$  结构的约瑟夫森结是可行的.

感谢中国科学院地球化学研究所(贵阳)提供了样品的部分测试分析结果.

## 参考文献

[1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63

- [2] Sun X, Huang X, Wang Y Z, Feng Q R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087401 (in Chinese) [孙玄, 黄煦, 王亚洲, 冯庆荣 2011 物理学报 **60** 087401]
- [3] Luo F, Fu M, Ji G F, Chen X R 2010 *Chin. Phys. B* **19** 027101
- [4] Greenwood N N, Earnshaw A 1997 *Chemistry of the Elements* (2nd Ed.) (Oxford, London, Butterworth: Heinemann Press) p145
- [5] Emin D 1987 *Phys. Today* **40** 55
- [6] Masago A, Shirai K, Katayama-Yoshida H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104102
- [7] Artem R O, Chen J H, Carlo Gatti, Ma Y Z, Ma Y M, Glass C W, Liu Z X, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863
- [8] Sanz D N, Loubeyre P, Mezouar M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 245501
- [9] Zarechnaya E Y, Dubrovinsky L, Dubrovinskaya N, Filinchuk Y, Chernyshov D, Dmitriev V, Miyajima N, El Goresy A, Braun H F, van Smaalen S, Kantor I, Kantor A, Prakapenka V, Hanfland M, Mikhaylushkin A S, Abrikosov I A, Simak S I 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 185501
- [10] Wang D S, Fu X H, Zhang Z P, Yang J 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1179
- [11] Fu X H, Wang D S, Zhang Z P, Yang J 2001 *Physica C* **377** 407
- [12] Yang J, Wang S, Yang F S, Zhang Z P, Ding Z, Fu X H 2007 *Physica C* **467** 1
- [13] Zhou Z Y, Wang S, Yang F S, Yang J, Fu X H 2012 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **34** 441 (in Chinese) [周章渝, 王松, 杨发顺, 杨健, 傅兴华 2012 低温物理学报 **34** 441]
- [14] Zhou Z Y, Yang F S, Wang S, Yang J, Fu X H 2013 *J. Funct. Mater.* **4** 893 (in Chinese) [周章渝, 杨发顺, 王松, 杨健, 傅兴华 2013 功能材料 **4** 893]
- [15] Chen K, Zhuang C G, Li Q, Weng X, Redwing J M, Zhu Y, Voyles P M, Xi X X 2011 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **21** 115

# Preparation, microstructure of B film and its applications in MgB<sub>2</sub> superconducting Josephson junction\*

Wang Song<sup>1)2)</sup> Wang Xing-Yun<sup>1)</sup> Zhou Zhang-Yu<sup>1)</sup> Yang Fa-Shun<sup>1)</sup> Yang Jian<sup>1)</sup>  
Fu Xing-Hua<sup>1)†</sup>

1) (Department of Electronics, College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

2) (College of Science and Technical, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

( Received 4 September 2015; revised manuscript received 19 October 2015 )

## Abstract

Magnesium diboride is a binary compound with a simple AlB<sub>2</sub> type crystal structure and a high- $T_c$  (nearly 40 K) superconductor. The rather high  $T_c$  value and the specific properties make it a potential material for electronic applications. The key structure for the application is a Josephson junction. The growth of tri-layer structure consisting of MgB<sub>2</sub> film and tunneling barrier layer is a key technology for a Josephson junction. Boron is a kind of good insulating medium. Preparation of MgB<sub>2</sub>/B/MgB<sub>2</sub> tri-layer structures by chemical vapor deposition (CVD) method is investigated. The experimental results indicate that the depositing temperature will influence the microstructure of boron film significantly and different crystal structures of boron films are obtained at different temperatures.

The boron film is an amorphous film while the deposition temperature is lower than 500 °C, and the amorphous B film can be transformed into MgB<sub>2</sub> superconducting film by annealing in Mg vapor. For precursor B films deposited at 470 °C and 500 °C, the critical temperatures of the relevant MgB<sub>2</sub> films are 39.8 K and 38.5 K, respectively. As the deposition temperature is higher than 550 °C, the boron film becomes crystallized, and increasing deposition temperature will increase the crystallinity of the B film as can be seen from the samples deposited at 550 °C, 600 °C, 650 °C and 680 °C. The boron film turns out to be of  $\alpha$ -phase crystalline texture, which is verified by X-ray diffraction and scanning electron microscope. What is more, the crystalline boron film is a kind of inert film, and it does not react with Mg in Mg vapor, thus it cannot be transformed into superconducting film in the subsequent annealing steps. By utilizing the property of the crystallized boron film, a square-shaped Josephson junction with a size 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  of MgB<sub>2</sub>/B/MgB<sub>2</sub> structure is prepared. The thickness of boron dielectric layer is about 10 nm, and the DC Josephson effect is observed by the  $I$ - $V$  measurement of the junction. Compared with other tri-layer structure based on MgB<sub>2</sub> material, such as the MgB<sub>2</sub>/MgO/MgB<sub>2</sub>, the structure in which B film serves as a barrier layer eliminates the oxygen and can be fabricated in-situ easily by CVD method, and reliable Josephson junctions can be expected by such a technology.

**Keywords:** amorphous B film, crystalline B film, MgB<sub>2</sub>, Josephson junction

**PACS:** 74.78.-w, 61.43.Dq, 74.50.+r, 81.10.bk

**DOI:** 10.7498/aps.65.017401

\* Project supported by the Science and Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. 2012-2129).

† Corresponding author. E-mail: fch@gzu.edu.cn