

MgB₂ 超薄膜的制备和性质研究*

孙玄 黄煦 王亚洲 冯庆荣†

(北京大学物理学院, 应用超导研究中心, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2009年12月10日收到; 2011年1月20日收到修改稿)

利用混合物理化学气相沉积法在 6H-SiC(001) 衬底上制备干净的 MgB₂ 超导超薄膜. 在本底气体压强、载气氢气流量等条件一定的情况下, 改变 B₂H₆ 流量及沉积时间, 制备得到不同厚度的系列 MgB₂ 超薄膜样品, 并研究了超导转变温度 T_c 、剩余电阻率 $\rho_{(42K)}$ 、上临界磁场 H_{c2} 等与膜厚的关系. 该系列超薄膜沿 c 轴外延生长, 随膜厚度的变小, $T_c(0)$ 降低, $\rho_{(42K)}$ 升高. 膜在衬底上的生长遵循 Volmer-Weber 岛状生长模式. 对于厚度为 7.5 nm 的 MgB₂ 超薄膜, $T_c(0) = 32.8$ K, $\rho_{(42K)} = 118$ $\mu\Omega\text{cm}$, 是迄今为止所观测到的厚度为 7.5 nm 的 MgB₂ 超薄膜最高的 T_c 值; 对于厚度为 10 nm 的 MgB₂ 膜, $T_c(0) = 35.5$ K, $\rho_{(42K)} = 17.7$ $\mu\Omega\text{cm}$, 上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}$ 估算为 12 T 左右, 零磁场, 4 K 时的临界电流密度 $J_c = 1.0 \times 10^7$ A/cm², 是迄今为止 10 nm 厚 MgB₂ 超薄膜的最高 J_c 值, 且其表面连接性良好, 均方根粗糙度为 0.731 nm. 这预示 MgB₂ 超薄膜在超导纳米器件上具有广阔的应用前景.

关键词: MgB₂ 超薄膜, 薄膜生长, 氢气流量, 混合物理化学气相沉积

PACS: 74.78.-w, 74.78.Na, 74.62.Yb, 81.15.Gh

1. 引言

2001 年发现了超导转变温度 $T_c \approx 39$ K 的 MgB₂ 超导体^[1], 由于其具有较高的超导转变温度, 无晶界弱连接效应^[2], 且成本低廉^[3], 故一经发现就备受人们青睐, 在超导电子学^[4]的应用上被寄予了很大期望. 发展超导电子器件离不开高质量的薄膜, 例如在超导电子学器件的应用方面(如超导电压基准、超导混频器、超导粒子探测器和超导数字电路等), 在超导量子干涉器件(SQUID)应用方面(如用于生物磁研究、大地电磁测量、无损探伤和实验室中的精密磁性测量等用的 SQUID 磁强计等), 在超导高频器件方面(如用于微波通信和雷达的滤波器、蜂窝电话通信中的基站用滤波器、直线加速器中的超导加速腔等), MgB₂ 超薄膜都有着广阔的应用前景.

自 MgB₂ 的超导电性被发现以来, 薄膜方面的研究主要集中在百纳米到数百纳米的厚度区间. 2008 年夏, 日本学者 Shimakage 等^[5]用共蒸发法第

一次制备出了厚度为 4.2 nm 的 MgB₂ 超薄膜, 超导转变温度约为 8 K. 混合物理化学气相沉积(HPCVD)法已经被证明是一种非常行之有效的制备高质量(相纯度高、结晶性好、表面平滑、 T_c 高等) MgB₂ 薄膜^[6,7]的技术. 但是对超薄膜的研究却少有报道. 从我们已有的实验^[8]知道, 适当的条件下在不同衬底上生长高超导性能的几十纳米到百纳米的 MgB₂ 超薄膜是可以的. 本文中, 我们制备的 10 nm 厚的 MgB₂ 超薄膜样品的 $T_c(\text{onset}) = 38.2$ K, $T_c(0) = 35.5$ K, 高于共蒸发法制备的同等厚度薄膜的超导转变温度($T_c = 24$ K). 与其他超导材料相比优势也非常明显, 例如各种厚度的 NbN 薄膜的超导转变温度都不超过 20 K^[9], 而厚度为 10 nm 的 Nb 膜的超导转变温度仅为 7 K^[10]. 因此, 用 HPCVD 法制备出性能良好的 MgB₂ 超薄膜, 对推动其在超导电子学领域中的广泛应用有着很重要的意义.

本文将介绍 MgB₂ 超薄膜的制备、生长模式以及厚度极限和部分相关参数随薄膜厚度的变化规律.

* 国家自然科学基金(批准号:50572001)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CD601004)和国家基础科学人才培养基金(批准号:J0630311)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qrfeng@pku.edu.cn

2. 实验

我们在 HPCVD 仪器上制备了厚度为 5—80 nm 的 MgB₂ 超导超薄膜系列样品,薄膜衬底为 5 mm × 5 mm 的 *c* 轴取向的单晶 6H-SiC.

以 4 kPa 的高纯氢气为本底气体,在钼制样品台上将衬底加热到 700—760 °C,待事先放置在衬底四周的 Mg 块熔化蒸发后,在附近空间形成 10³—10⁴ Pa 的 Mg 蒸气压. 通入体积分数为 5% 的 B₂H₆ 气体. B₂H₆ 遇热分解后生成的 B 原子与蒸发出的 Mg 原子反应生成 MgB₂ 沉积在衬底上. 超薄膜厚度通过改变 B₂H₆ 的流量和反应时间来控制.

利用美国 Quantum Design 公司生产的 QUANTA 200FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 对制备得到的样品表面形貌进行观察;用荷兰 Philip 公司生产的 Philip X'pert 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行结构分析;用美国 Quantum Design 公司生产的 9 型多功能物性测量系统 (PPMS-9) 测量样品的 ρ -*T* 曲线;用美国 Veeco 公司生产的 Multimode 型原子力显微

镜 (AFM) 测量膜的厚度和粗糙度.

3. 实验结果及讨论

文献 [11] 指出:对于体积分数为 5% 的 B₂H₆ 气源,当流量在 20 cm³/min 以下时,薄膜的沉积速率与 B₂H₆ 的流量基本成正比. 实际工作中,将所制备的具有可测超导转变厚度的厚度为 7.5, 10, 15, 20 nm 的 SiC 衬底 MgB₂ 超薄膜,用 AFM 对其断面进行观测,并测量了膜厚. 得到的 300 cm³/min 高纯氢气流量下超薄膜的生长厚度基本符合本实验室在生长 MgB₂ 薄膜时总结出的经验公式

$$d_0 = 10(tf), \quad (1)$$

式中 d_0 是单位时间内 MgB₂ 薄膜的生长厚度,单位为 nm; t 是生长薄膜所用的时间,单位为 min; f 是浓度为 5% 的 B₂H₆ 的流量,单位为 cm³/min. 表 1 所列是氢气流量为 300 cm³/min 下生长的 MgB₂ 超薄膜厚度的测量结果和根据经验公式 (1) 计算得到的结果. 由表 1 可知,两者基本相符,偏离度较小,偏差都在 10% 之内.

表 1 300 cm³/min 氢气流量下生长的系列 MgB₂ 超薄膜厚度 d 的测量值和计算值

B ₂ H ₆ 流量/cm ³ ·min ⁻¹	生长时间/min	d (计算)/nm	d (测量)/nm	相对偏差/%
1.0	0.50	5.0	未测	—
1.5	0.50	7.5	7.8	4.0
2.0	0.50	10.0	9.7	3.0
4.0	0.50	20.0	21.0	5.0
4.0	1.00	40.0	43.0	7.5
4.0	2.00	80.0	80.0	0.0

我们以图 1 所示的用 AFM 测得厚度为 7.5 nm 的 SiC 衬底 MgB₂ 超薄膜的断面图像为例,对膜厚的测量加以说明. 图 1 中白色虚线左侧图像为衬底及其上生长的 MgB₂ 超薄膜,右侧图像为 MgB₂ 超薄膜部分被刻蚀掉仅剩的衬底本身,其中 Z_1 表示衬底及其表面生长的 MgB₂ 超薄膜的均方根厚度, Z_2 表示 MgB₂ 超薄膜被刻蚀掉后仅有的衬底的均方根厚度. 测得 $Z_1 = 18.84$ nm, $Z_2 = 11.04$ nm. 故求得膜厚 $\Delta Z = 7.8$ nm. 这对应于表 1 中第二组数据.

通过控制 B₂H₆ 的流量和反应时间来控制膜厚,共制备了厚度约为 5, 7.5, 10, 15, 20, 40, 80 nm 等一系列超薄膜. 得到的系列样品具有好的规律性,可以帮助我们更好地衡量和判断影响薄膜质量

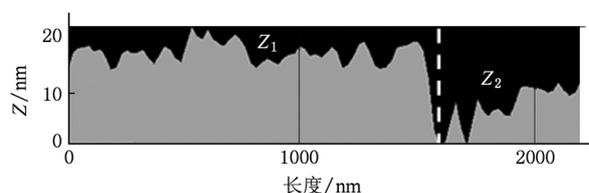
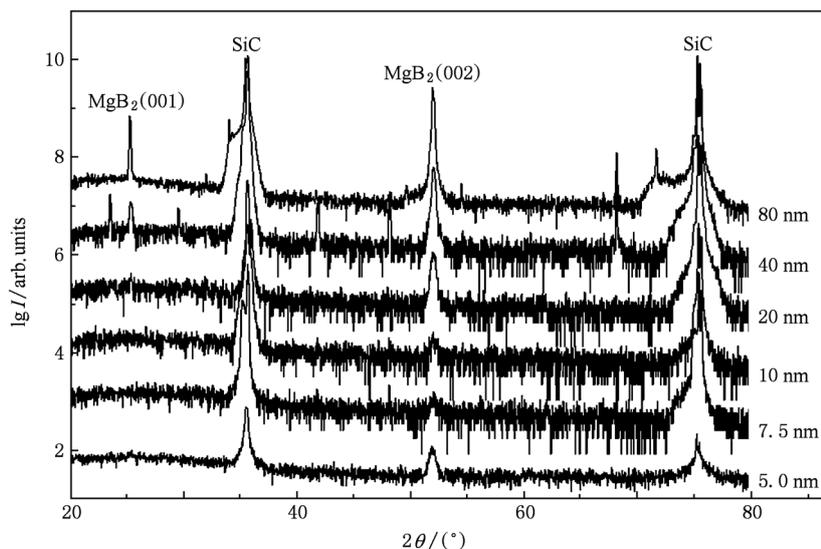


图 1 用 AFM 测量得到厚度为 7.5 nm 的 MgB₂ 超薄膜断面图像

的因素.

系列 MgB₂ 超薄膜样品的 θ - 2θ XRD 谱如图 2 所示,相比于衬底的衍射峰, MgB₂ 的衍射峰强度较小,故将 MgB₂ 衍射峰强度 I 取对数 $\lg I$, 以便于比较讨论. 从图 2 可以看到: 2θ 为 36° 和 75° 附近的两个

图2 系列 MgB₂ 超薄膜的 XRD 谱

衬底峰较强, $2\theta \approx 52^\circ$ 处的 MgB₂ (002) 峰次之. 从厚度为 20, 40, 80 nm 的样品的 XRD 谱中可以看到有 MgB₂ (001) 峰, 其中 20 nm 厚样品的 (001) 峰很弱, 刚能识别出来. 从图 2 可以知道: 随着薄膜厚度的增加, MgB₂ (002) 峰的强度逐渐增强, 表明了这些膜是 *c* 轴取向. 在 $2\theta \approx 28^\circ$ 处只有 40 和 80 nm 厚的膜中出现了 MgB₂ (001) 峰, (001) 峰的强度要比 (002) 峰弱, 且随着膜厚度的变厚而变强. 从图 2 还可以看出, 厚度约为 5.0 和 7.5 nm 的超薄膜也显示出了很好的结晶性, 虽然峰强较弱, 仍可证明衬底上镀有 MgB₂, 并为 *c* 轴取向.

图 3 是不同厚度的 MgB₂ 超薄膜的 SEM 像. 从图 3 中可以看出, SiC 衬底上 MgB₂ 超薄膜的生长遵循 Volmer-Weber 岛状模式, 这与文献 [12] 报道的生长模式相类似. 多种技术获得的气相沉积薄膜定性上具有共同的生长顺序, 很明显, 其沉积阶段的顺序也很类似 [13]. 对于 MgB₂ 薄膜, 当稳定而孤立的 MgB₂ 晶核在 SiC 基片上生成后就会按岛状模式生长. 如图 3(a) 所示, 先形成大量无序分布的三维晶核. 接着, 这些晶核沿三维尺度生长, 迅速达到饱和密度, 逐渐生长成较大的岛. 岛的形状由界面能和沉积条件决定. 整个生长过程受扩散控制, 即被吸附的和亚临界的原子团在基片表面扩散并被稳定的岛俘获. 最终, 大量的 MgB₂ 岛以大岛吞并小岛的方式形成覆盖衬底的超薄膜. 当沉积物中的原子或分子彼此间的结合较之与基片的结合强得多时, 就会出现这种生长模式.

由图 2 和图 3 可知, 膜的厚度越薄, XRD 峰的强度相对越小, MgB₂ 晶粒也越小, 连接性就越差. 从文献 [14] 中根据紧束缚近似下的 BCS 模型计算得到的 MgB₂ 超薄膜的超导转变临界温度与膜厚的关系知道, 当膜厚是两个 MgB₂ 单层的厚度时 (约为 0.7 nm) 其超导转变温度为 13 K. 之后, 随着膜厚度中包含的 MgB₂ 膜层层数的增加, 其超导转变温度也随之增加. 这已为 Ader 和 Buzdin [15] 的理论计算和 Pogrebnyakov 等 [16] 关于 MgB₂ 薄膜的研究工作所证实.

由图 3(a) 可以看出, 当膜厚达到 5 nm 时, 衬底上出现了大量规则的、平均尺寸约为 30 nm 的六边形 MgB₂ 晶粒以及很多粒径更小的晶粒. 由图 2 所示的系列 MgB₂ 超薄膜的 XRD 谱可以判断, 厚度为 5 nm 的 MgB₂ 超薄膜中晶粒的 *c* 轴是垂直于膜面的. 这些晶粒 (或称之为岛) 彼此之间基本没有连接或者连通性很差, 导致用四引线法测不出其超导转变温度. 从图 3(b) 和 (c) 可以看出, 随着薄膜厚度的增加, 晶粒逐渐互相连接形成较大的晶粒且彼此靠近, 晶粒之间的空隙越来越小, 形成了大晶粒合并小晶粒的生长模式. 从图 3(d) 可以看出, 当膜厚为 20 nm 时, 晶粒之间逐渐连成片状. 由图 3(a) — (d) 的变化可以知道: 膜面上单位面积内的晶粒数以沉积条件决定的速率单调减少, 晶粒间通过扩散实现了可观的质量传递. 从图 3(e) 可以看出, 当膜厚为 40 nm 时, 岛的分布达到临界状态, 岛将消失, 膜面变平以增加表面覆盖度. 此时膜面上出现大量

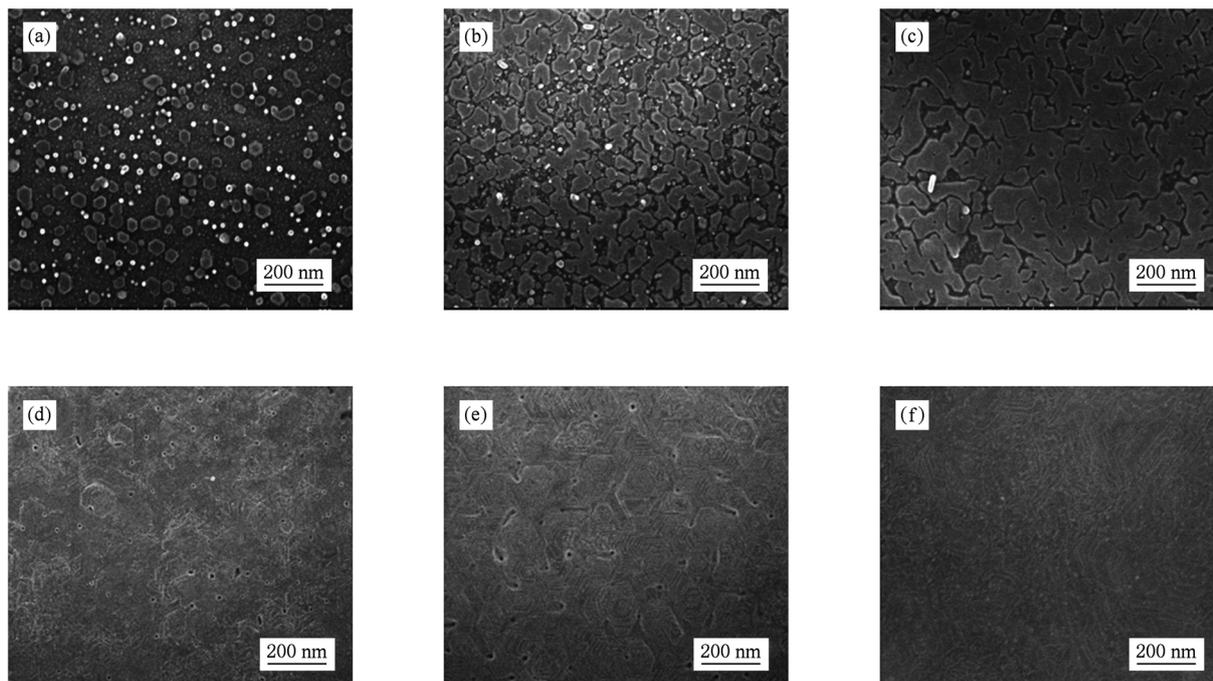


图3 不同厚度的 MgB_2 超导超薄膜的 SEM 照片 (a) 5 nm, (b) 7.5 nm, (c) 10 nm, (d) 20 nm, (e) 40 nm, (f) 80 nm

相互连接的六边形结构晶粒,表明了 MgB_2 晶粒基本上是沿 c 轴在衬底表面生长,没有其他方向生长的晶粒.直至膜厚达到 80 nm 时,膜面完全覆盖住了衬底.此时膜内部的致密性和连接性都达到了最佳状态.这一生长过程与文献[7,17]研究结果相符.

图4是厚度分别为 7.5 和 10 nm 的 MgB_2 超薄膜在 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域内的 AFM 扫描结果.图4(a)是厚度为 7.5 nm 的超薄膜表面,其均方根粗糙度为 3.40 nm;图4(b)是厚度为 10 nm 的超薄膜表面,其均方根粗糙度为 2.72 nm.图4(a)中晶粒的生长有呈六边形的大体趋势,但膜面较薄,且膜面并未完全覆盖衬底,所以粗糙度稍大;而图4(b)中晶粒已逐渐联通成大岛,间隙越来越小,膜面几乎完全覆盖衬底.此结果也与 SEM 的结果相符.这也为薄膜在超导电子器件上的潜在应用提供了有利的佐证.

为了进一步研究岛状生长机制,我们在本底气体压强不变的条件下,调节氢气流量分别为 200, 300 和 $400\ \text{cm}^3/\text{min}$,观察氢气流量对岛状生长模式的影响.图5所示为在上述不同氢气流量下制备得到的厚度为 10 nm 的 MgB_2 超薄膜样品的 AFM 照片.从图5可以看出,不同氢气流量下制备的 MgB_2 超薄膜样品的表面粗糙度是随着氢气流量的变化而变化的.图5(a)所示为氢气流量为 $200\ \text{cm}^3/\text{min}$

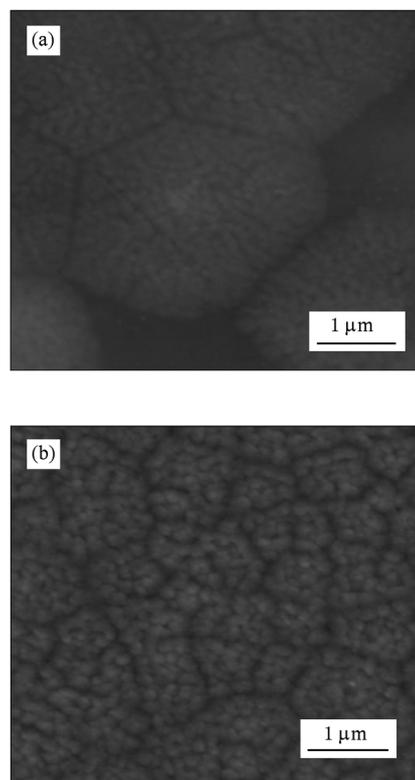


图4 厚度分别为 7.5 和 10 nm 的 MgB_2 超薄膜的 AFM 图像 (a) 厚度为 7.5 nm, (b) 厚度为 10 nm

下制备的厚度为 10 nm 的样品表面,其均方根粗糙

度约是 0.731 nm;增大氢气流量到 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ 之后,由图 5(b)可知厚度为 10 nm 的样品表面均方根粗糙度增大为 1.238 nm;氢气流量进而增大到 $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ 后,由图 5(c)可知厚度为 10 nm 的样品表

面的均方根粗糙度变为 1.483 nm. 另外,在相同放大倍数下可以看出,氢气流量越大,样品表面上岛的面积明显变大. 这类似于在制备 Ge-Sb-Te 薄膜时氢气流量所起的作用^[18].

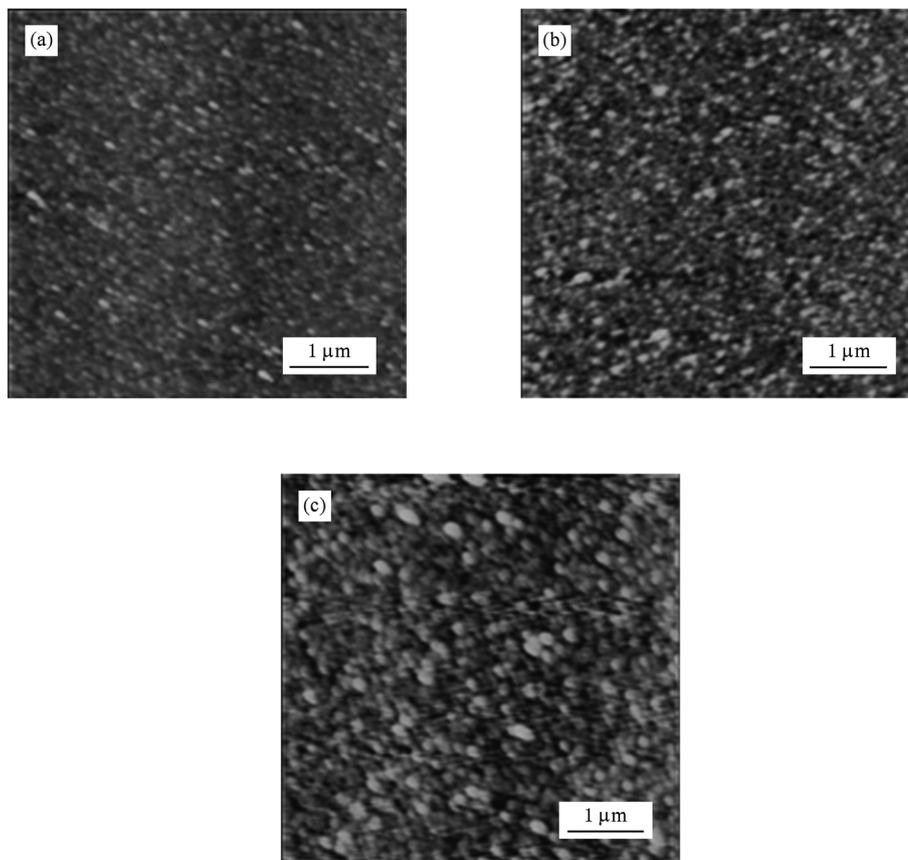


图5 氢气流量分别为 200,300 和 $400 \text{ cm}^3/\text{min}$ 条件下制备得到的 10 nm 厚的 MgB_2 超薄膜的 AFM 照片

(a) $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, (b) $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, (c) $400 \text{ cm}^3/\text{min}$

用 SEM 对不同厚度 MgB_2 超薄膜系列样品进行观察时发现,厚度为 10 nm 及以下的样品处于岛状生长过程中岛与岛相互连接阶段. 样品表面晶粒之间的连接性也受到氢气流量的影响. 图 6 所示是在氢气流量分别为 200,300,400 cm^3/min 等条件下生长的厚度为 10 和 7.5 nm 的 MgB_2 超薄膜样品的 SEM 照片.

由图 6(a),(b),(c)可以知道,厚度为 10 nm 的样品表面上岛与岛之间的连通性是随着氢气流量的增大而变好,同时岛的平均尺寸也是随氢气流量的增加而增大,且岛与岛之间的差异性也随之增大,从而导致表面粗糙度增大. 对于厚度为 7.5 nm 的样品,不仅体现出相同的趋势,并且岛与岛之间连通程度和平均尺寸的变化比厚度为 10 nm 的样品更为明显. 相比于厚度为 10 nm 的样

品,厚度为 7.5 nm 的样品中小岛的数量更多,并且几乎互不相连. 从图 6(d)可以看出,氢气流量为 $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时,膜面出现大量面积近似相等的小岛. 从图 6(e)可以看出,大岛间的缝隙中还有大量十几纳米至数十纳米的小岛存在. 从图 6(f)可以看出,这些缝隙中的小岛已经变为几乎不可见的纳米颗粒. 由此可知,随着氢气流量增大,岛和岛之间逐渐合并,大面积岛和微型岛的数目都有增加. 总体而言,大岛对应的面积变大,微型岛对应的面积减小,以致逐渐消失. 综上所述可知:在氢气流量较小的情况下,膜表面的有序度较高,岛的平均尺寸较小;氢气流量较大时,岛间连通性得以改善,大岛的数目增加. 这一趋势符合 MgB_2 薄膜表面岛生长的过程^[17],即氢气流量增大有利于促进 MgB_2 样品的外延生长. 厚度为 10 nm 的样

品表面已经基本长成,因此受到氢气流量的影响较小,而厚度为 7.5 nm 的薄膜正处在膜面形成

期,作为生长重要参数之一的氢气流量的作用就非常明显了.

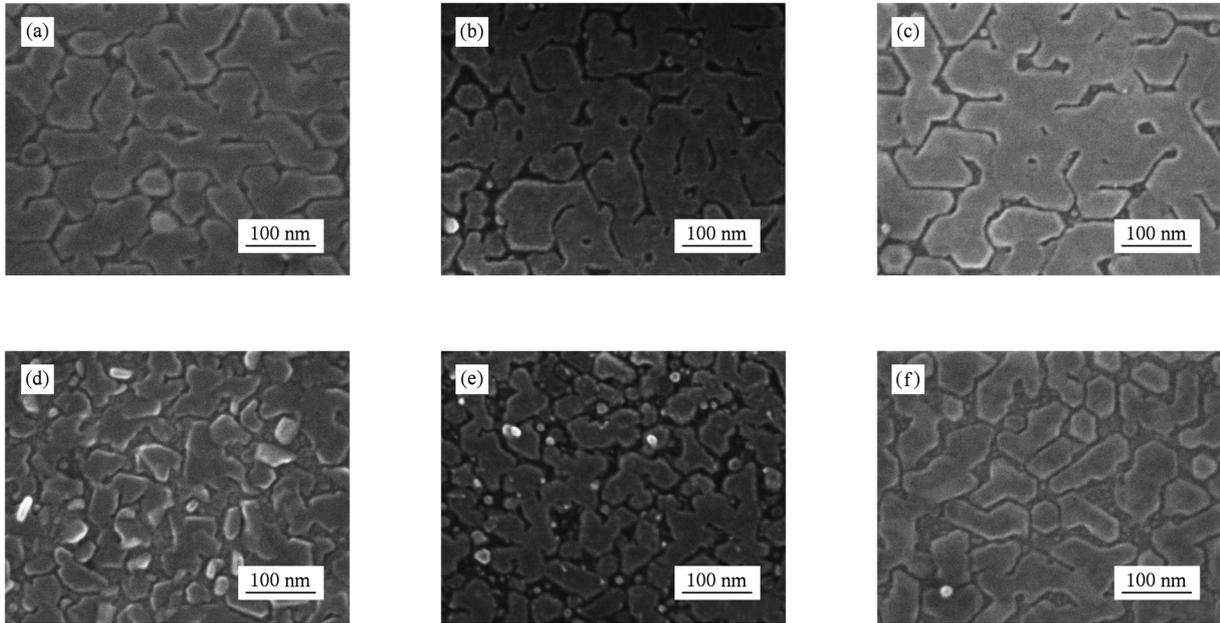


图6 氢气流量分别为 200,300 和 400 cm³/min 下制备得到的厚度为 10 和 7.5 nm 的 MgB₂ 超薄膜的 SEM 图像 (a) 氢气流量为 200 cm³/min,厚度为 10 nm;(b) 氢气流量为 300 cm³/min,厚度为 10 nm;(c) 氢气流量为 400 cm³/min,厚度为 10 nm;(d) 氢气流量为 200 cm³/min,厚度为 7.5 nm;(e) 氢气流量为 300 cm³/min,厚度为 7.5 nm;(f) 氢气流量为 400 cm³/min,厚度为 7.5 nm

由文献[19,20]可以知道,在化学气相沉积法制备其他薄膜样品的过程中体现出了氢气流量相似的作用:当氢气流量较小时,薄膜膜面上的 MgB₂ 岛呈现出大小不一的形貌.随着氢气流量的增大,小岛的数目减小,整体上岛的平均尺寸表现出增大的趋势^[16-18].鉴于 HPCVD 法和化学气相沉积法原理上的互通,得到这一相近的结果是合理的.

采用标准四引线法测量得到了如图 7 所示的 MgB₂ 系列超薄膜样品的电阻率 ρ 随温度 T 变化的 ρ - T 曲线.图 7 中各条曲线的相关数据列于表 2,其中 $T_c(\text{onset})$ 为 ρ - T 曲线中样品电阻率 ρ 值开始迅速降低时所对应的温度值, $T_c(0)$ 为 ρ - T 曲线中样

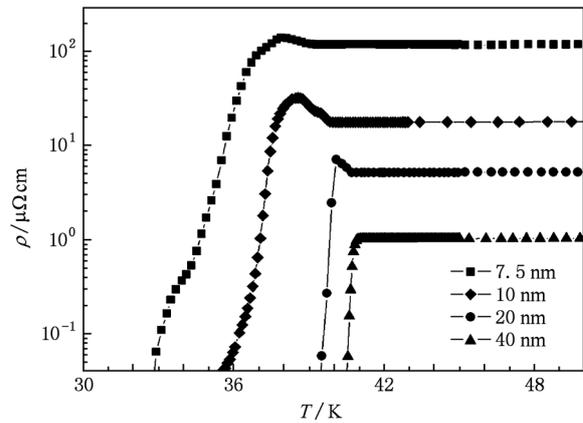


图7 不同厚度 MgB₂ 超薄膜的 ρ - T 曲线

表2 不同厚度的 MgB₂ 系列超薄膜样品的 $T_c(\text{onset})$, $T_c(0)$, ΔT_c , $\rho(42\text{ K})$ 和 $\rho(300\text{ K})/\rho(42\text{ K})$ 值

膜厚 /nm	$T_c(\text{onset})/\text{K}$	$T_c(0) / \text{K}$	$\Delta T_c/\text{K}$	$\rho(42\text{ K}) / \mu\Omega\text{ cm}$	$\rho(300\text{ K})/\rho(42\text{ K})$
7.5	37.6	32.8	4.8	118.6	1.37
10.0	38.2	35.5	3.7	17.7	1.79
20.0	40.0	39.5	0.5	5.15	2.87
40.0	40.9	40.5	0.4	1.02	9.79

品电阻率 ρ 值开始为零处所对应的温度值, $\Delta T_c = T_c(\text{onset}) - T_c(0)$, 剩余电阻率 $\rho(42\text{ K})$ 指 ρ - T 曲线中温度为 42 K 处对应的样品电阻率 ρ 的值, $\rho(300\text{ K})$ 指 ρ - T 曲线中温度为 300 K 处对应的样品电阻率 ρ 的值.

由表 2 可以清楚地看出, $T_c(\text{onset})$ 和 $T_c(0)$ 均随着膜厚的减小而减小, 同时膜的 $\rho(42\text{ K})$ 值随膜厚变薄而增大. 本文的系列 MgB_2 超薄膜的厚度均小于其穿透深度 λ , 属于纳米材料. 由纳米材料的结构特点可知^[21]: 纳米固体物质材料是由具有纳米尺度的“颗粒组元”和这些颗粒之间的分界面——“界面组元”构成. 由于纳米固体颗粒尺度很小, “界面组元”所占比例明显很大. 例如尺寸为 5 nm 的微粒, “界面组元”的体积可以占到 50% 以上. 这说明尺寸为 5 nm 的固体颗粒中约有一半左右的原子分布在界面内. 又因界面原子间距各不相同, 故“界面组元”内原子的无序度和混乱度高于传统的晶态和非晶态. 其次, 纳米微粒的物相不同, 纳米固体可以分为纳米晶体和纳米非晶体. 纳米微粒具有长程有序的晶态结构和短程有序的非晶态结构, 而微粒间的非分界面是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构. 这种结构的特点是有序部分的尺寸很小, 一般在 5—15 nm, 导致纳米材料的缺陷结构极多. 图 3(a), (b) 正是反映了这一点. 当膜的厚度薄到一定程度时, 晶粒之间出现大量缺陷结构, 导致剩余电阻率随薄膜厚度的减小而升高, 致使其超导转变温度降低, 以至于本文制备得到的厚度为 5 nm 的超薄膜用四引线法测不出能反映其具有超导电性的 ρ - T 曲线.

对于厚度为 10 nm 的薄膜, 其超导转变温度 $T_c(0) = 35.5\text{ K}$, 超导转变前的剩余电阻率为 $17.7\ \mu\Omega\text{cm}$, $\rho(300\text{ K})/\rho(42\text{ K}) = 1.79$, 好于电子束蒸发方法制备得到的厚度为 10 nm 的 MgB_2 薄膜的相应数据^[5] ($T_c(0) \approx 22.5\text{ K}$, $\rho(42\text{ K}) \approx 260\ \mu\Omega\text{cm}$). 这说明 HPCVD 法相比于其他方法制备得到的薄膜性能更为优良.

利用在厚度为 10 nm 的 MgB_2 薄膜上刻出 $5\ \mu\text{m}$ 宽的纳桥结构图形 (nano-bridge structure)^[22,23], 用输运方法测量了样品的临界电流密度 J_c . 图 8(a) 为所刻纳桥的结构示意图, 图中浅色区域是 MgB_2 膜区, 深色区域是链接引线的区域. 图 8(b) 是外加磁场为零时厚度为 10 和 40 nm 的超薄膜的 J_c - T 曲线. 从图 8(b) 可以看出: 对于厚度为 10 nm 的 MgB_2

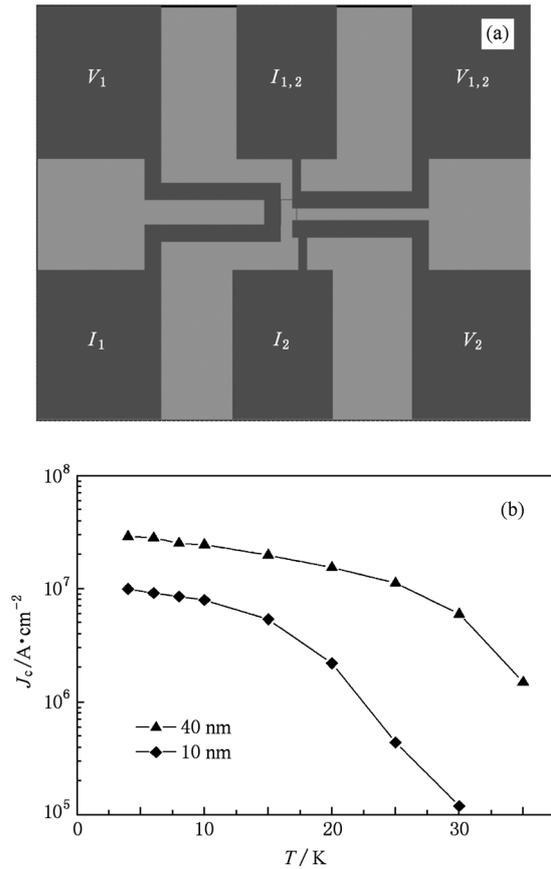


图 8 纳桥结构示意图及用厚度为 10 和 40 nm 超薄膜制备的纳桥测得的临界电流密度与温度的 J_c - T 曲线 (a) 四引线法纳桥结构示意图, 其中 I 为电流结点, V 为电压结点; (b) 薄膜的 J_c - T 曲线

超薄膜, 零磁场下, 当温度 $T = 4\text{ K}$ 时, $J_c = 1 \times 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$; 当 $T = 20\text{ K}$ 时, $J_c = 2 \times 10^6\ \text{A}/\text{cm}^2$. 对于厚度为 40 nm 的 MgB_2 超薄膜, 零磁场下, 当温度 $T = 4\text{ K}$ 时, $J_c = 2.8 \times 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$; 当 $T = 20\text{ K}$ 时, $J_c = 1.7 \times 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$. 这与文献^[24]中膜厚为 200—300 nm 的薄膜数据^[24] (零磁场下, $T = 4.2\text{ K}$ 时, $J_c = 3.5 \times 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$; $T = 20\text{ K}$ 时, $J_c = 2.0 \times 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$) 相比, 两者几乎相等, 表现出了相当大的优势, 说明厚度为 10 nm 的 MgB_2 超薄膜已具有优良的载流能力, 这对于超导电子器件的实际应用已经足够.

图 9 是厚度为 10 nm 的 MgB_2 超薄膜的上临界场 H_{c2} 垂直于膜面的分量 H_{c2}^{\perp} 随温度的变化关系. 从图 9 可以看出, 随着磁场强度的不断增加, 样品的 $T_c(\text{onset})$ 减小很快, 从零场下的 $T_c(\text{onset}) = 38.55\text{ K}$ 减小到 9 T 下的 $T_c(\text{onset}) = 8.65\text{ K}$. 将曲线外延, 可以估算出上临界场 $\mu_0 H_{c2}(0\text{ K})$ 约为 12 T. 因此, 对

于厚度为 10 nm 的超薄膜的上临界场 $H_{c2}(0\text{ K})$ 值比干净的 MgB_2 超导薄膜的 $H_{c2}(0\text{ K})$ 值(5 T)^[25] 大. 这是因为对于 10nm 超薄膜样品, 其厚度与 MgB_2 的穿透深度 λ 相比要小许多, 因此其一系列电磁行为不同于块体 MgB_2 样品. 对于厚度为 10 nm 的 MgB_2 超薄膜样品, 其厚度值远远小于块材的宏观尺度值, 导致其抗磁性大大降低, 其中不再存在如 Pippard 所指出的界面区, 使中间态失去了意义. 薄膜的临界磁场表达式如下^[26]:

$$H_{\text{cf}} = \begin{cases} H_c(1 + \lambda_L/(2d)) & (d \gg \lambda_L), \\ \sqrt{3}H_c\lambda_L/d & (d \ll \lambda_L), \end{cases} \quad (2)$$

式中 H_{cf} 是薄膜的临界磁场, H_c 是热力学临界磁场, λ_L 是伦敦穿透深度, d 是膜的厚度. 由(2)式可知, 由于 $d \ll \lambda_L$, 磁场完全穿透到了膜中, 大大地降低了 MgB_2 超薄膜样品的抗磁性能. 这就要求只有在更高的磁场中才能补偿此部分被降低了的能量, 以致 MgB_2 超薄膜样品在更高的磁场中方可达到正常态自由能, 使超导态变为正常态.

图 3(c) 所示的 MgB_2 超薄膜属于干净的外延性超薄膜, 但是膜内有大量的缺陷, 导致了 H_{c2} 的上升. 然而, 相比于其他方法所制备的 MgB_2 薄膜的上临界磁场($\mu_0 H_{c2}$) 值^[27] (如磁控溅射法 (MS) 制备得到的薄膜的 $\mu_0 H_{c2}$ 是 19 T, 脉冲激光沉积法 (PLD) 制备得到的薄膜的 $\mu_0 H_{c2}$ 是 27.5 T, 分子束外延法

(MBE) 制备得到的薄膜的 $\mu_0 H_{c2}$ 是 39 T), 利用 HPCVD 法制备得到的 MgB_2 超薄膜的 $\mu_0 H_{c2}$ 值最低. 已知高质量干净的 MgB_2 薄膜的上临界磁场较低, 为若干特斯拉^[25,28]. 这也表明利用 HPCVD 法可以制备得到高质量的超薄膜.

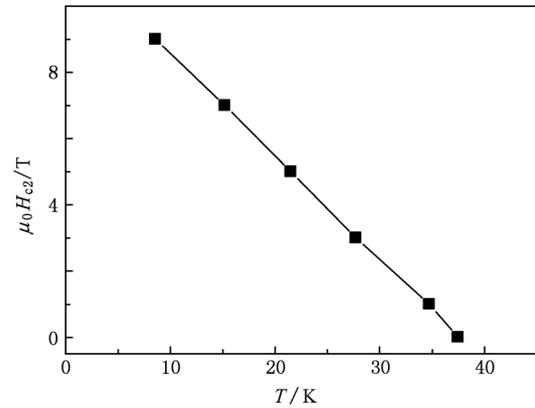


图 9 10 nm 厚 MgB_2 超薄膜的 $\mu_0 H_{c2} - T$ 曲线

表 3 列出了使用 HPCVD 法制备得到的 MgB_2 超薄膜和其他方法制备得到的 MgB_2 膜^[6,25,29-32] 的一些主要性质. 表 4 列出了使用 HPCVD 法制备得到的 MgB_2 超薄膜和其他超导材料的超薄膜的一些主要性质^[9,10,33,34]. 由此可知, MgB_2 超薄膜在弱电应用方面有着相当大的优势.

表 3 利用不同方法制备得到的 MgB_2 薄膜数据

制备方法	膜厚/nm	$T_c(\text{max})/\text{K}$	$\rho(300\text{ K})/\mu\Omega\text{cm}$	$J_c/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_{300\text{K}}/R_{40\text{K}}$	$\mu_0 H_{c2}/\text{T}$
HPCVD(本文)	10	~36	~30	1.0×10^7	~1.24	12
HPCVD ^[6,25]	100	~41	~8.5	10^7-10^8	$3.5^{[6]}, 28^{[25]}$	5
PLD ^[29]	>100	~38	~150	1.6×10^7	~1.4	27.5
MS ^[30]	>130	~35	~200	$<10^6$	~1.6	19
MBE ^[31]	150-250	~35	~8.9	1.6×10^5	~1.7	39
电子束蒸发 ^[32]	>250	~38	~350	3.5×10^6	~1.35	37.8

表 4 不同超导材料超薄膜的超导转变温度 T_c 和电流密度 J_c .

超导材料	膜厚/nm	T_c/K	$J_c/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
MgB_2	10	~37	1.0×10^7
$\text{NbN}^{[9]}$	10	6.5	$<10^6$
$\text{Nb}^{[10,33]}$	8-20	<10	$<10^7$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}^{[34]}$	12	87	$8 \times 10^5-1.1 \times 10^6$

4. 结 论

本文报道了 SiC 衬底上 MgB_2 超薄膜的制备和

表征. 该系列超薄膜的生长方向为 c 轴外延. SEM 图像表明: SiC 衬底上的 MgB_2 超薄膜的生长遵循着岛状模式的生长机理和规律; 在本底气体压强一定和氢气流量较大时, 超薄膜的表面粗糙度增大, 表面岛与岛之间的连接性增强. 该系列超薄膜的超导转变温度 $T_c(0)$ 随膜厚度的变小而降低, 而剩余电阻率 $\rho(42\text{ K})$ 却随之升高. 厚度为 7.5 nm 的薄膜, $T_c(0) \approx 32.8\text{ K}$, $\rho(42\text{ K}) \approx 120\ \mu\Omega\text{cm}$. 而厚度为 10 nm 的薄膜, $T_c(0) \approx 35.5\text{ K}$, $\rho(42\text{ K}) \approx 17.7\ \mu\Omega\text{cm}$, 其表面连接性良好, 均方根粗糙度为 0.731 nm, 上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0\text{ K}) \approx 12\text{ T}$, 零磁场下, $T = 4\text{ K}$ 时的临界电流

密度 $J_c = 1.0 \times 10^7$ A/cm², 各方面性质都比较优异, 尤其是临界电流密度值在迄今已见的报道中为最高, 因此在超导电子器件方面具有着广阔的应用前景。

感谢庄承钢博士、马小柏博士和张炎工程师对本文工作的帮助。

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Larbalestier D C, Cooley L D, Rikel M O, Polyanskii A A, Jiang J, Patnaik S, Cai X Y, Feldmann D M, Gurevich A, Squitieri A A, Naus M T, Eom C B, Hellstrom E E, Cava R J, Regan K A, Rogado N, Hayward M A, He T, Slusky J S, Khalifah P, Inumaru K, Haas M 2001 *Nature* **410** 186
- [3] Scanlan R M, Malozemoff A P, Larbalestier D C 2004 *Proc. IEEE* **92** 1639
- [4] ter Brake H J M, Buchholz F I, Burnell G, Claeson T, Cr  t   D, Febvre P, Gerritsma G J, Hilgenkamp H, Humphreys R, Ivanov Z, Jutzi W, Khabipov M I, Mannhart J, Meye H G, Niemeyer J, Ravex A, Rogalla H, Russo M, Satchell J, Siegel M, T  pfer H, Uhlmann F H, Vill  gier J C, Wikborg E, Winkler D, Zorin A B 2006 *Physica C* **439** 1
- [5] Shimakage H, Tatsumi M, Wang Z 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 095009
- [6] Zeng X H, Alexe J V, Pogrebnikov A V, Kotcharov A E, Jones J, Xi X X, Lysczek E M, Redwing J M, Xu S Y, Li Q, Lettieri J, Schlom D G, Tian W, Pan X Q, Liu Z K 2002 *Nat. Mater.* **1** 35
- [7] Xi X X, Pogrebnikov A V, Xu S Y, Chen K, Cui Y, Maertz E C, Zhuang C G, Li Q, Lamborn D R, Redwing J M, Liu Z K, Soukiassian A, Schlom D G, Weng X J, Dickey E C, Chen Y B, Tian W, Pan X Q, Cybart S A, Dynes R C 2007 *Physica C* **456** 22
- [8] Zhuang C G, Tan T, Wang Y Z, Bai S S, Ma X B, Yang H, Zhang G H, He Y S, Wen H H, Xi X X, Feng Q R, Gan Z Z 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 025002
- [9] Espiau de Lama  stre R, Odier P, Vill  giera J C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 232501
- [10] Bouchiat V, Faucher M, Thirion C, Wernsdorfer W, Fournier T, Pannetier B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 123
- [11] Zhuang C G 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Peking University) p77 (in Chinese) [庄承钢 2008 博士学位论文 (北京: 北京大学) 第 77 页]
- [12] Pogrebnikov A V, Tenne D A, Soukiassian A, Xi X X, Redwing J M, Vaithyanathan V, Schlom D G, Xu S Y, Li Q, Johannes M D, Kasinathan D, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 147006
- [13] Zheng W T 2004 *Thin Films Materials and Thin Films Techniques* (Beijing: Chemical Industry Press) p166 (in Chinese) [郑伟涛 2004 薄膜材料与薄膜技术 (北京: 化学工业出版社) 第 166 页]
- [14] Szalowski K 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094501
- [15] Ader J P, Buzdin A I 2006 *Phys. Lett. A* **351** 343
- [16] Pogrebnikov A V, Redwing J M, Jones J E, Xi X X, Xu S Y, Li Q 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 16
- [17] Levchenko I, Baranov O 2003 *Vacuum* **72** 205
- [18] Reso D, Silinskas M, Lisker M, Gewalt A, Burte E P 2011 *Thin Solid Films* **519** 2150
- [19] Yu W, Du J, Zhang L, Cui S K, Lu W B, Fu G S 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 540 (in Chinese) [于威、杜杰、张丽、崔双魁、路万兵、傅广生 2008 无机材料学报 **23** 540]
- [20] Yu W, Cui S K, Lu W B, Wang C S, Fu G S 2006 *Chin. J. Semicond.* **27** 1767 (in Chinese) [于威、崔双魁、路万兵、王春生、傅广生 2006 半导体学报 **27** 1767]
- [21] Chen J Z, Liu J H 2009 *Introduction to Nanomaterials Science* (Beijing: Higher Education Press) pp4—21 (in Chinese) [陈敬中、刘剑洪 2009 纳米材料科学导论 (北京: 高等教育出版社) 第 4—21 页]
- [22] Blank D H A, Booij W, Hilgenkamp H, Vulink B, Veldhuis D, Rogalla H 1995 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** 2786
- [23] Meng X F, Amous R S, Pierce F S, Wang K M, Xu C H, Deaver B S Jr, Poon S J 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3305
- [24] Zeng X H, Pogrebnikov A V, Zhu M H, Jones J E, Xi X X, Xu S Y, Wertz E, Li Q, Redwing J M, Lettieri J, Vaithyanathan V, Schlom D G, Liu Z K, Trithaveesak O, Schubert J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2097
- [25] Zhuang C G, Meng S, Zhang C Y, Feng Q R, Gan Z Z, Yang H, Jing Y, Wen H H, Xi X X 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013924
- [26] Zhang Y H 2009 *Superconductivity Physics* (3rd ed) (Hefei: University of Science and Technology of China Press) p236 (in Chinese) [张裕恒 2009 超导物理 (第 3 版) (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 236 页]
- [27] Gao J L, Zhou J Z, Zhang L 2008 *Physics* **37** 493 (in Chinese) [高建龙、周建中、张莉 2008 物理 **37** 493]
- [28] Xu S Y, Li Q, Wertz E, Hu Y F, Pogrebnikov A V, Zeng X H, Xi X X, Redwing J M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224501
- [29] Wu Y S, Zhao Y, Wexler D, Kim J H, Dou S X 2008 *Physica C* **468** 218
- [30] Lee S, Chen K, Baek S H, Dai W Q, Moeckly B H, Li Q, Xi X X, Rzechowski M S, Eom C B 2009 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** 2811
- [31] Yamamoto H, Tsukamoto A, Hasegawa H, Saitoh K, Okada M, Kitaguchi H 2005 *Physica C* **426—431** 1444
- [32] Zhu H M, Zhang Y B, Sun X L, Xiong W J, Zhou S P 2007 *Physica C* **452** 11
- [33] Gubin A I, Il'in K S, Vitusevich S A, Siegel M, Klein N 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064503
- [34] Suh J D, Sung G Y 1995 *Physica C* **252** 54

Properties of MgB₂ ultra-thin films grown by hybrid physical-chemical vapor deposition *

Sun Xuan Huang Xu Wang Ya-Zhou Feng Qing-Rong[†]

(State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, Application Superconductivity Research Center,
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 10 December 2009; revised manuscript received 20 January 2011)

Abstract

We fabricate MgB₂ ultra-thin films via hybrid physical-chemical vapor deposition technique. Under the same background pressure, the same H₂ flow rate, by changing B₂H₆ flow rate and deposition time, we fabricate a series of ultra-thin films with thickness ranging from 5 nm to 80 nm. These films grow on SiC substrate, and are all *c*-axis epitaxial. We study the Volmer-Weber mode in the film formation. As the thickness increases, critical transition temperature $T_c(0)$ also increases and the residual resistivity decreases. Especially, a very high $T_c(0) \approx 32.8$ K for the 7.5 nm film, and $T_c(0) \approx 36.5$ K, low residual resistivity $\rho(42\text{ K}) \approx 17.7 \mu\Omega\text{cm}$, and extremely high critical current density $J_c(0, 4\text{ K}) \approx 10^7$ A/cm², upper critical field $H_{c2}(0)$ for 10 nm film are achieved. Moreover, by optimizing the H₂ flow rate, we obtain relatively smooth surface of the 10 nm epitaxial film, with a root-mean-square roughness of 0.731 nm, which makes them well qualified for device applications.

Keywords: MgB₂ ultra-thin film, film growth, H₂ flowing rate, hybrid physical-chemical vapor deposition

PACS: 74.78.-w, 74.78.Na, 74.62.Yb, 81.15.Gh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572001), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CD601004) and the National Foundation for Fostering Talents in Basic Science Research of China (Grant No. J0630311).

[†] Corresponding author. E-mail: qrfeng@pku.edu.cn