

MgO(111) 衬底 MgB₂ 超薄膜的制备和性质研究*潘杰云¹⁾ 张辰¹⁾ 何法²⁾ 冯庆荣^{1)†}

1) (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)

2) (北京大学物理学院, 核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871)

(2012年11月15日收到; 2012年12月9日收到修改稿)

利用混合物理化学气相沉积法 (HPCVD) 在 MgO(111) 衬底上制备了干净的 MgB₂ 超导超薄膜. 在背景气体压强、载气氢气流量以及沉积时间一定的情况下, 改变 B₂H₆ 的流量, 制备得到不同厚度的系列 MgB₂ 超导薄膜样品, 并测量了其超导转变温度 T_c , 临界电流密度 J_c 等临界参量. 该系列超导薄膜沿 c 轴外延生长, 表面具有良好的连接性, 且有很高的超导转变温度 $T_c(0) \approx 35\text{--}38\text{ K}$ 和很小的剩余电阻率 $\rho(42\text{ K}) \approx 1.8\text{--}20.3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$. 随着膜厚的减小, 临界温度变低, 而剩余电阻率变大. 其中 20 nm 的样品在零磁场, 5 K 时的临界电流密度 $J_c \approx 2.3 \times 10^7\ \text{A}/\text{cm}^2$. 表明了利用 HPCVD 在 MgO(111) 衬底上制备的 MgB₂ 超薄膜有很好的性能, 预示了其在超导电子器件中广阔的应用前景.

关键词: MgO(111) 衬底, MgB₂ 超薄膜, 混合物理化学气相沉积

PACS: 74.78.-w, 74.78.Na, 74.62.Yb, 74.70.Ad

DOI: 10.7498/aps.62.127401

1 引言

单光子探测技术在高分辨率的光谱测量、光时域反射 (OTDR)^[1,2]、量子密钥分发系统 (QKD)^[3] 等领域有着广泛的应用, 因而一直是光电子学研究的热点. 基于半导体的传统单光子探测器, 如光电二极管 (PMT)、雪崩光电二极管 (APD), 由于材料的能隙较宽 (0.1—10 eV), 对远红外波段的单光子探测无能为力.

超导体独特的能隙宽度 (0.4—40 meV), 使得其在太赫兹 (THz) 远红外波段单光子探测有重要应用^[4]. 目前超导单光子探测器 (SNSPD) 的材料主要是 NbN 超薄膜, 因其临界温度 $T_c \approx 11\text{ K}$, 故必须工作在液氦下^[5], 因而寻找新的替代材料显得十分重要. MgB₂ 在 2001 年被发现之后, 由于其有较高的超导转变温度 $T_c \approx 39\text{ K}$ ^[6], 高载流能力 J_c , 制备方法多样, 一经发现便备受关注. 目前, 在制备 MgB₂ 超薄膜方面已取得不少的进展. 已有学者通过共

蒸发^[7] 和分子束外延 (MBE)^[8] 制造出厚度仅为 5 nm 的 MgB₂ 超薄膜, 但是通过这些方法制得的超薄膜临界温度 T_c 随着膜厚的减小迅速减小, 对于厚度为 10 nm 的超薄膜 T_c 仅有 22 K. 我们团队通过混合物理化学气相沉积法 (HPCVD), 在 6H-SiC^[9], Al₂O₃^[10] 衬底上长出了一系列厚度的 MgB₂ 超薄膜, 能够在 10 nm 的厚度以下仍保持 33 K 以上的超导转变温度, 使得利用 MgB₂ 制造的薄膜器件能在制冷机的温度下工作. 因此, HPCVD 已被证明为一种行之有效且极具潜力的制备 MgB₂ 超薄膜的方法.

MgO(111) 衬底与 6H-SiC, Al₂O₃ 相比, MgO (111) 同样有着较小的晶格失配率 (3.63%)^[11]. 同时单晶 MgO 有着较高的导热率 (0.25 W·cm⁻¹·K⁻¹)^[12], 有利于其制成交流超导器件时的散热, 此外还具备绝缘性好, 高温下化学性质稳定等特点. 近年来, 一些文献报道了利用磁控溅射^[13]、化学气相沉积^[14] 等方法在不同晶向

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB605904)、国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0630311) 和国家自然科学基金 (批准号: 51177160) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qrfeng@pku.edu.cn

(100), (111)MgO 衬底上生长 MgB₂ 薄膜, 但所获得的 MgB₂ 薄膜单晶性较差^[13,14]. 目前, 没有报道有关利用 HPCVD 在 MgO(111) 衬底上生长 MgB₂ 超薄膜的工作.

本文介绍 MgO(111) 衬底上 MgB₂ 超薄膜的生长及其相关电学、磁学性质研究, 并与 6H-SiC, Al₂O₃ 衬底上所生长的 MgB₂ 超薄膜进行比较.

2 实验

在 HPCVD 仪器上制备了厚度为 10—40 nm 的 MgB₂ 超薄膜系列样品, 薄膜的衬底是两种不同尺寸 (10 mm × 10 mm, 10 mm × 3 mm) (111) 取向的单晶 MgO.

有关 HPCVD 方法, 已有文章做了详细的讨论^[15,16]. 在本实验中, 以 4 kPa 的高纯氢气作为本底气体, 保持氢气的流量为 300 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 在钼制样品台上将衬底加热到 660—680°C, 待事先放置在衬底四周的 Mg 块熔化并开始蒸发后, 通入体积分数为 5% 的 B₂H₆ 气体. B₂H₆ 遇热分解后产生的 B 原子与蒸发出来的 Mg 原子反应生成 MgB₂ 沉积在衬底上. 超薄膜的厚度通过固定反应时间而调节 B₂H₆ 的流量来控制.

膜的厚度通过 Veeco 公司 Dektak 150 型台阶仪来测量; 用荷兰 Philip 公司 Philip X'pert 型 X 射线衍射仪 (XRD) 来对样品的成分和结构进行分析; 用美国 Quantum Design 公司 QUANTA200FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的表面形貌进行观察; 用美国 Quantum Design 公司 7 型磁学性质测量系统 (MPMS-7) 对样品进行 *M-T* 曲线和磁滞回线测量, 并利用 Bean 模型对样品临界电流 *J_c* 进行计算; 用美国 Quantum Design 公司 9 型多功能物性测量系统 (PPMS-9) 测量样品的 *ρ-T* 曲线.

3 实验结果与讨论

为了得到一系列厚度的超薄膜, 在实验中固定反应时间为 90 s, B₂H₆ 的流量分别为 1.5, 2.0, 4.0 sccm. 利用下述方法对膜的厚度进行测量: 在样品表面旋涂厚度 1 μm 的光刻胶, 然后用掩膜版遮住一半, 对样品进行紫外曝光. 利用 1% 的 NaOH 洗

掉曝光部分光刻胶, 然后用 1% 的磷酸对无光刻胶保护部分进行刻蚀, 使其形成台阶, 随后用丙酮洗掉未曝光部分的胶. 最后用高精度台阶仪测出台阶的高度, 即为膜的厚度. 对膜靠边和中央的厚度测量结果取平均后再取整, 得出上面三个流量所对应的膜厚依次为 10, 20, 40 nm.

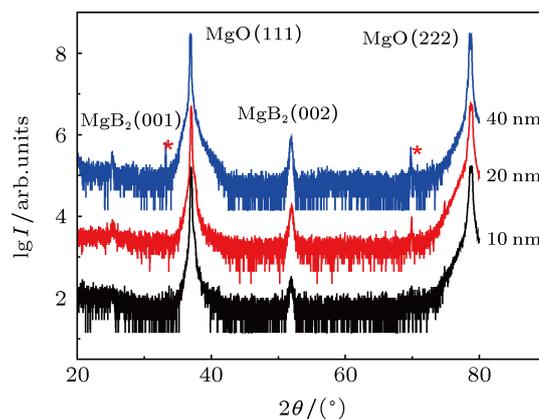


图1 系列 MgO 衬底 MgB₂ 超薄膜的 XRD 谱

图 1 为不同厚度 MgB₂ 超薄膜样品的 XRD 谱. 由于衬底的衍射峰的信号强度相对于 MgB₂ 较大, 因而对衍射峰强度 *I* 取对数 *lg(I)*, 以便比较讨论. 从图 1 可以看出: 2θ 为 37° 和 79° 附近两个衬底的峰最强, $2\theta \approx 52^\circ$ 处的 MgB₂(002) 的峰次之, $2\theta \approx 25^\circ$ 处的 MgB₂(001) 的峰最小. 随着膜厚的减小, MgB₂ 衍射峰的信号强度逐渐减弱. 两个 MgB₂ 衍射峰的出现表明了 MgO(111) 衬底上, MgB₂ 超薄膜很好地实现了 *c* 轴外延生长. 先前在 6H-SiC 和 Al₂O₃^[9,10] 衬底上生长的 MgB₂ 超薄膜, 当膜厚为 20 nm 以下的时候, 几乎没有观测到 MgB₂(001) 的衍射峰. 而从图 1 可以看到在 MgO(111) 衬底上所生长的 MgB₂ 超薄膜, 在厚度为 20 和 10 nm 仍能观测到较明显的 MgB₂(001) 的衍射峰, 表明在 MgO 衬底上所生长的 MgB₂ 超薄膜 *c* 轴取向性要好于前两种衬底. 曾经有文献探讨过在高温条件 (600—800 °C) 下不同衬底与 MgB₂ 的反应情况^[17], 表明在高温下 MgO 的化学性质很稳定, 对其上所生长的 MgB₂ 超薄膜无影响; 而 6H-SiC 和 Al₂O₃ 这两种衬底会与 MgB₂ 反应生成一些复杂的产物, 从而影响到其上所生长的 MgB₂ 超薄膜 *c* 轴外延性. 另外图中标有 * 号的峰是衬底上的杂峰.

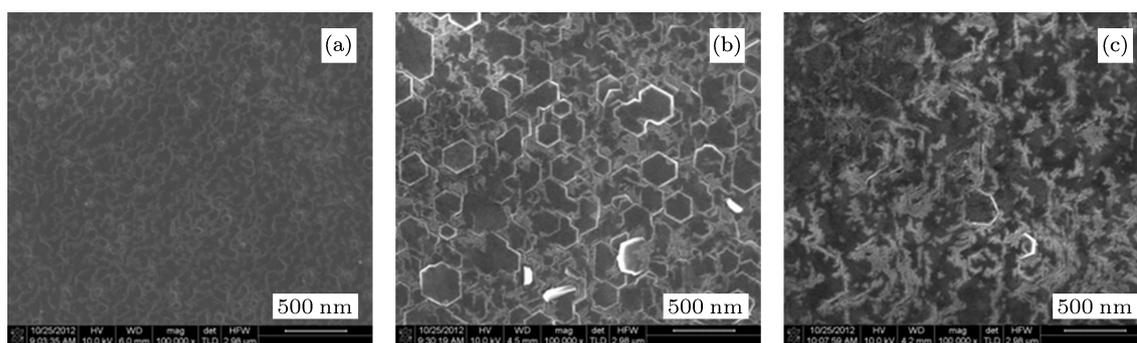


图2 不同厚度的 MgB₂ 超薄膜的 SEM 照片 (a) 10 nm; (b) 20 nm; (c) 40 nm

图 2 是不同厚度的 MgB₂ 超薄膜的 SEM 像. MgO 衬底上的 MgB₂ 超薄膜生长遵循 Volmer-Weber 岛状模式, 与其他衬底上利用气相沉积法所生长的 MgB₂ 超薄膜相同 [9,10]. 相比于文献 [9, 10] 中厚度为 10 nm 的 MgB₂ 超薄膜的 SEM 图, 由图 2(a) 可以看出膜厚为 10 nm 时, 晶粒不仅实现了良好的联通, 同时也能观察到刚开始生长的小六角晶粒; 随着厚度增大到 20 nm, 最底层 MgB₂ 已完全联通, 同时在其表面上长出了大量较大的六角晶粒; 当膜厚达到 40 nm 时, 能观察到的六角晶粒数量反而变少, 这是因为此时晶粒之间的连接达到了很好的状态, 膜的均匀性、平整性变好. 大量六角型晶粒的出现, 证明了在 MgO(111) 衬底上, MgB₂ 确实为 *c* 轴外延生长, 与 XRD 得到的结果相一致.

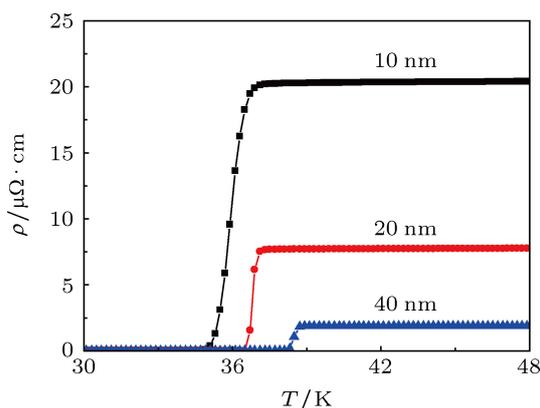


图3 不同厚度的 MgB₂ 超薄膜 ρ - T 曲线

采用标准四引线法测量不同厚度的 MgB₂ 超薄膜 ρ - T 曲线如图 3 所示. 与图 3 曲线相关的数据列于表 1, 其中 T_c (onset) 为 ρ - T 曲线中样品电阻率开始迅速降低时所对应的温度值, $T_c(0)$ 为 ρ - T 曲线中样品电阻率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 ρ (42 K) 指 ρ - T 曲线中温度为 42 K 处所对应的样品电阻率. ρ (300 K) 指 ρ - T 曲线中温度为 300 K 处所对应的电阻率.

表 1 不同厚度的 MgB₂ 超薄膜 T_c (onset), $T_c(0)$, ΔT_c , ρ (42 K) 和 $\rho(300\text{ K})/\rho(42\text{ K})$ 值

膜厚/nm	T_c (onset)/K	$T_c(0)$ /K	ΔT_c /K	$\rho(42\text{ K})/\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\rho(300\text{ K})/\rho(42\text{ K})$
10	37.3	34.7	2.6	20.3	2.64
20	37.5	36.5	1.0	7.7	2.80
40	38.9	38.1	0.8	1.8	5.28

由表 1 可以清楚看出 $T_c(\text{onset})$, $T_c(0)$ 随着膜厚的增大而增大, 但在目前膜厚大于 10 nm 的情况下, 变化并不是很大; ΔT_c , ρ (42 K) 随着膜厚的增大而减小. 这些电学性能参数随着膜厚的增大有显著改善, 归结于随着膜的厚度增加, 膜内超导成分增多, 且膜的连通性和平滑度得到显著改善, 与图 2 的 SEM 图像相对应. 对比 MgO, 6H-SiC 和 Al₂O₃ 衬底上 MgB₂ 超薄膜剩余电阻率随膜厚的变化可以发现, MgO 衬底上的 MgB₂ 的剩余电阻率无论在数值上还是变化趋势上都更接近于 6H-SiC^[9] 衬底上 MgB₂ 超薄膜, 剩余电阻率随着膜厚的减小显著变大, 从 10 nm 到 40 nm, 剩余电阻率减小了一个量级, 此外其他的临界参量也十分接近. 而 Al₂O₃^[10] 衬底上的 MgB₂ 超薄膜剩余电阻率随膜厚的变化只产生了很小的变化. 这种差别可能是由晶格失配引入的, MgO, 6H-SiC 和 MgB₂ 的晶格失配率较小, 分别为 3.63% 和 0.42%^[18], 而 Al₂O₃ 和 MgB₂ 的晶格失配率达到了 11%^[10].

图 4 为系列 MgB₂ 超薄膜利用 MPMS 在外磁场 $H = 50\text{ Oe}$ 情况下所测得的 M - T 曲线. 作为对

ρ - T 曲线的补充,可以看出厚度的增大, MgB_2 超薄膜的抗磁性显著增强; T_c (onset) 为样品 M 刚开始变为负值的时候所对应的温度. 对 10, 20, 40 nm, T_c (onset) 依次为 34.5, 36.6, 38.6 K, 变化趋势定性上与 ρ - T 曲线得出的结果相一致. 同时可以发现, 由 M - T 曲线得出的 T_c (onset) 略小于由 ρ - T 曲线得出的值. 这可能是由于如下原因造成的: ρ - T 测量的结果和电极的位置及电流通路有较大关系, 有较强的局部性, 相比之下 M - T 更能反映样品的整体性能. 比较图 3 和图 4 临界温度的数据可以知道, 随着膜厚的减小, 两种方法得出 T_c (onset) 差别增大, 表明了随着膜厚的减小, 膜的均匀性有较大下降.

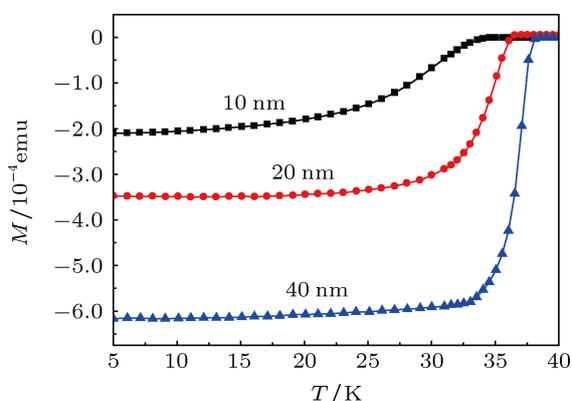


图 4 不同厚度 MgB_2 超薄膜 M - T 曲线

利用 MPMS 测量 20 nm 厚度样品的 M - H 曲线, 不同温度和磁场下的临界电流密度 J_c 可以通过 Bean 模型^[19] 计算得到: $J_c = 20\Delta M / [Va(1 - a/3b)]$. a, b 为样品的尺寸, 且 $a < b$, V 为样品的体积, ΔM 为同一磁场强度下 M 值之差, 计算所得 J_c 如图 5 所示.

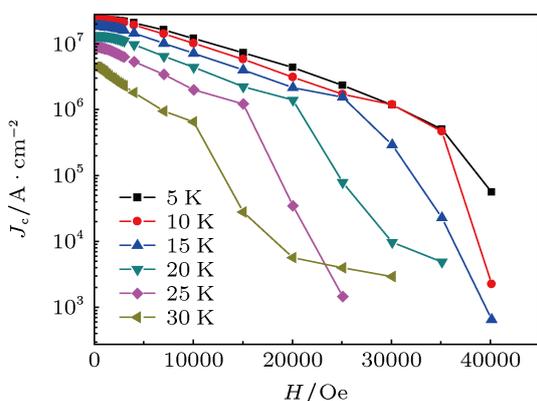


图 5 MgB_2 超薄膜 (20 nm) 在不同温度下的 J_c - H 曲线

由图 5 可以得出在零磁场, 温度 5, 15, 20 K 的条件下 20 nm 厚的 MgB_2 超薄膜临界电流分别为 $J_c \approx 2.3 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$, $J_c \approx 1.8 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$, $J_c \approx 1.3 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$. 表 2 中的数据对 6H-SiC^[9], Al_2O_3 ^[10], MgO 三种衬底上 MgB_2 超薄膜在零磁场下的载流能力做了对比.

表 2 Al_2O_3 , 6H-SiC, MgO 衬底上 MgB_2 超薄膜在零磁场载流能力

衬底	膜厚/nm	温度/K	$J_c/10^7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$\text{MgO}(111)$	20	5	2.3
$\text{MgO}(111)$	20	20	1.3
6H-SiC(001)	40	4	2.8
6H-SiC(001)	40	20	1.7
$\text{Al}_2\text{O}_3(001)$	20	20	0.3
$\text{Al}_2\text{O}_3(001)$	40	20	0.8

在 MgO 衬底上所生长的 20 nm 厚 MgB_2 超薄膜载流能力和 6H-SiC 衬底上 40 nm 厚的 MgB_2 超薄膜相当, 且显著优于 Al_2O_3 衬底上所生长的超薄膜. 厚度为 20 nm 的 MgB_2 超薄膜已具有足够的载流能力, 足以胜任在超导电子器件领域的实际应用.

4 结论

本文报道了利用 HPCVD 方法在 $\text{MgO}(111)$ 衬底上制备系列厚度的 MgB_2 超薄膜, 并对其结构、成分、电学和磁学性质进行了表征, 并与先前在 6H-SiC, Al_2O_3 衬底上所制备的 MgB_2 超薄膜进行了比较. 该系列超薄膜的生长方向为 c 轴外延, 遵循岛状模式的生长规律, 且外延性优于先前在不同衬底上所制备的 MgB_2 超薄膜. 厚度为 10 nm 的薄膜, $T_c(0) \approx 34.7 \text{ K}$, $\rho(42 \text{ K}) \approx 20.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; 厚度为 20 nm 的薄膜 $T_c(0) \approx 36.5 \text{ K}$, $\rho(42 \text{ K}) \approx 7.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; 厚度为 40 nm 的薄膜 $T_c(0) \approx 38.1 \text{ K}$, $\rho(42 \text{ K}) \approx 1.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. 临界温度 $T_c(0)$ 随着膜厚的增加而增高, 同时由对比 M - T 曲线得出的临界温度和 ρ - T 曲线得出的临界温度可以得知, 当膜厚减小的时候, 膜在连结性和均匀性方面变差. 同时得到 20 nm 的样品在零磁场, $T = 5 \text{ K}$ 时临界电流 $J_c \approx 2.3 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$. 总之利用 HPCVD 方法在 $\text{MgO}(111)$ 衬底上所制备的 MgB_2 超薄膜各方面性能均好于 Al_2O_3 衬底上所制备的超薄膜, 且可以和 6H-SiC 衬底上的超薄膜性能相媲美. 在保证膜

性能的条件下, 衬底良好的导热性和绝缘性能得到更好的发挥. 下一步工作将研究 MgO(111) 衬底上 MgB₂ 超薄膜的其他电磁学性能和膜厚的关系, 同时改善厚度 10 nm 以下, 大尺寸 MgO(111) 衬底

(10 mm × 10 mm) 上膜的均匀性和连接性, 提高超导电子器件的性能.

感谢北京大学物理学院张焱工程师对本文工作的帮助.

-
- [1] Diamanti E, Langrock E, Fejer M M, Yamamoto Y, Takesue H 2006 *Opt. Lett.* **31** 727
- [2] Zhao Q Y, Zhang X P, Zhang L B, Zhao X D, Kang L, Wu P H 2012 *J. Lightwave Technol.* **30** 2583
- [3] Gol'tsman G N, Kunev O, Chulkova G, Lipatov A, Semenov A, Smirnov K, Voronov B, Dzardanov A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 705
- [4] Martin D, Natalia D, Boris G, Andrei P 2009 *J. Selected Topics Quantum Electronics* **14** 399
- [5] Hadfield R H 2009 *Nature Photon* **3** 696
- [6] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [7] Shimakage H, Tatsumi M, Wang Z 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 095009
- [8] Shibata H, Maruyama T, Akazaki T, Takersure H, Honjo T, Tokura Y 2008 *Physica C* **468** 1992
- [9] 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]
- [10] Zhang Y H, Lin Z Y, Dai Q, Li D Y, Wang Y B, Zhang Y, Wang Y, Feng Q R 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 015103
- [11] Ferdeghinia C, Ferrando V, Grassano G, Ramadana W, Braccinia V, Puttia M, Manfrinetti P, Palenzona A 2002 *Physica C* **372** 1270
- [12] Ahrens T J 1995 *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants* (1st Ed.) (Washington: American Geophysical Union) p105
- [13] Vaglio R, Maglione M G, Capua R D 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** 1236
- [14] Wang S F, Zhou Y L, Zhu Y B, Liu Z, Zhang Q, Chen Z H, Lu H B, Dai S Y, Yang G Z 2003 *Thin Solid Films* **443** 120
- [15] Zeng X H, Pogrebnjakov A V, Kotcharov A, Jones J E, Xi X X, Lysczek E M, Redwing J M, Xu S Y, Li Q, Lettini J, Schlom D G, Tian W, Pan X Q, Liu Z K 2002 *Nat. Mater.* **1** 35
- [16] Jia Z, Guo J P, Lu Y, Wang X F, Chen C P, Xu J, Wang X N, Zhu M, Feng Q R 2006 *Front Phys. China* **1** 117
- [17] He T, Cava R J, John M R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 290
- [18] Wang Y Z, Zhuang C G, Sun X, Huang X, Fu Q, Liao Z M, Yu D P, Feng Q R 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 125015
- [19] Bean C P 1962 *Phys. Rev. Lett.* **8** 250

Properties of MgB₂ ultra-thin films fabricated on MgO(111) substrate by hybrid physical-chemical vapor deposition*

Pan Jie-Yun¹⁾ Zhang Chen¹⁾ He Fa²⁾ Feng Qing-Rong^{1)†}

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

2) (State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 15 November 2012; revised manuscript received 9 December 2012)

Abstract

We fabricate MgB₂ ultra-thin films via hybrid physics-chemical vapor deposition technique (HPCVD). Under the same background pressure, the same H₂ flow rate and the same deposition time, by changing the B₂H₆ flow rate, we fabricate a series of ultra-thin films with thickness values ranging from 10 nm to 40 nm. These films grow on MgO(111) substrate, and are all *c*-axis epitaxial. These films show the good connectivity, a very high $T_c(0) \approx 35\text{--}38$ K and a very low residual resistivity $\rho(42\text{ K}) \approx 1.8\text{--}20.3$ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. As the thickness increases, critical transition temperature also increases and the residual resistivity decreases. The 20 nm film also shows an extremely high critical current density $J_c(0\text{ T}, 5\text{ K}) \approx 2.3 \times 10^7$ A/cm², which indicates that the films fabricated by HPCVD are well qualified for device applications.

Keywords: MgO(111)substrate, MgB₂ ultra-thin film, hybrid physics-chemical vapor deposition

PACS: 74.78.–w, 74.78.Na, 74.62.Yb, 74.70.Ad

DOI: 10.7498/aps.62.127401

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB605904), the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J0630311), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51177160).

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