

多层膜外退火方法制备 MgB_2 超导薄膜^{*}

余增强[†] 吴克 马小柏 聂瑞娟 王福仁

(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2006 年 3 月 2 日收到, 2006 年 6 月 19 日收到修改稿)

报道了利用电子束蒸发的 Mg/B 多层膜作为前驱体, 然后退火制备 MgB_2 薄膜的工作. 实验中发现, 采用翻转膜面的退火处理方式可以有效地避免降温过程中 Mg 蒸气在薄膜表面形成的颗粒凝结, 由此稳定地实现了面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 均匀、平整的超导薄膜的制备, T_c 达 35 K, 转变宽度为 0.8 K. 在 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ 的区域内薄膜的平均粗糙度小于 10 nm. 为了便于后续器件制作过程中的微加工工艺, 研究了膜厚小于 1000 Å 时薄膜的成相规律, 发现当样品厚度减薄后, T_c 会有明显降低. 通过调整前驱薄膜中的不同分层厚度, 仍可实现转变温度达 30 K 以上、厚度约 600 Å 的 MgB_2 薄膜, 在 20 K 时的临界电流密度为 $2.4 \times 10^6\text{ A/cm}^2$.

关键词: MgB_2 薄膜, 外退火, 超导成相, 表面形貌

PACC: 7430, 7475, 7470, 7410

1. 引 言

2001 年转变温度达 39 K 的 MgB_2 超导电性的发现^[1], 引发了人们对于超导研究的新一轮热潮. 随着人们对于其包括双能隙在内的各种基本物理性质逐渐达成共识^[2-11], MgB_2 在应用推广领域中的研究获得了更大的重视^[12-17]. 其中在超导电子学领域, 由于其相对于高温超导体较长的相干长度, 简单的二元结构以及无晶界弱连接问题, 使人们对 MgB_2 的应用前景普遍看好^[12]. 而 20 K 左右的工作温度, 可以方便地运行在小型制冷机的平台之上, 应用成本较传统低温超导器件大为降低.

在过去的一年中, 基于 MgB_2 薄膜的超导器件研究得到了飞速发展. 利用低温 as-grown 的薄膜生长技术, Ueda 和 Shimakage 两个小组先后在 MBE 和溅射系统上率先实现了层状的 SIS 约瑟夫森结^[13, 14]. Mijatovic 等人采用 HPCVD 方法制备的优质外延薄膜在一个单晶区域内实现了 FIB 刻蚀而成的纳米桥 SQUID 磁强计^[15], 工作温度在 37 K 以上, 磁场灵敏度达 $1\text{ pT} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$; 最近 Cybart 等人利用电子束曝光和离子束注入技术制备的多达 20 个 MgB_2 约瑟夫森结形成的阵列^[16], 其结参数分布有着较好的

一致性. 这些工作无疑将极大地推动 MgB_2 超导器件应用的深入发展.

作为超导电子器件的研究基础, 高质量 MgB_2 超导薄膜的制备一直是人们关注的一个课题. 在已经发展起来的各种制备方法中, 高温 Mg 蒸气下的外退火方法^[18], 混合物理化学气相沉积 (HPCVD)^[19], 反应蒸发法^[20] 均可实现 T_c 达 39 K 以上的 MgB_2 薄膜, 而在超高真空下 MBE 和溅射系统中采用的低温区的 as-grown 方法^[21, 22], 尽管 T_c 稍低 ($\sim 34\text{ K}$), 却更容易获得平整的表面且便于后续多层结构的制备. 近来 Matveev 等人报道了多层 Mg/B 结构前驱体在 700°C 温区外退火制备 MgB_2 薄膜的方法^[23], 其获得的 T_c 约 35 K, 样品成相均匀、表面平整. 相对于先前广泛尝试的原位退火方法或原位一步生长而言, 这种方法的优点在于, 其外退火处理时提供的富 Mg 气氛, 可以使退火时间大大延长, 样品成相更加均匀稳定, 同时相对较低的退火温度, 又避免了高温区 ($\sim 900^\circ\text{C}$) 退火带来的表面粗糙和 Mg 滴污染问题^[24, 25]. 从而为发展 MgB_2 薄膜器件提供了一条新的可行途径.

基于这种 Mg/B 多层膜外退火思路, 本文在此基础上优化薄膜生长的工作, 提出了在退火过程中如何有效避免表面颗粒凝结的方法, 并且变化不同

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2006CB61007)和高等学校博士科学点专项科研基金资助的课题.

[†] E-mail: yu@pku.edu.cn

的多层膜分层方式研究了厚度小于 1000\AA 时 MgB_2 薄膜的成相规律.

2. 样品制备及表征

薄膜制备的具体细节已在我们先前的工作中有过详细描述^[25]. 其大致过程如下: 利用电子束蒸发在 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 衬底上交替沉积多层的 Mg 膜和 B 膜, 原料分别采用金属 Mg 带 (99%) 和晶体硼块 (99.5%), 其各层的厚度及沉积速率由镀膜腔内的石英振荡器进行原位监控, Mg 的沉积速率约为 $2\text{\AA}/\text{s}$, B 的沉积速率为 $1\text{\AA}/\text{s}$. 沉积时衬底温度保持在室温, 背景真空小于 $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$. 与原先 Matveev 等人的报道稍有不同的是, 我们重新计算得到的满足化学配比的 Mg 膜和 B 膜的厚度比例为 1.51:1, 而非文献 [23] 中采用的 1.25:1 (取 Mg 层和 B 层的

密度分别为 $\rho_{\text{Mg}} = 1.738\text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{B}} = 2.34\text{ g/cm}^3$).

外退火处理在管式炉中进行, 将蒸镀好的前驱 Mg/B 多层膜和 Mg 条一起放入 Ta 盒, 抽真空并用高纯 Ar 气反复清洗若干次后, 充入 25 kPa 的 Ar 气作为保护气体. 管式炉快速 (8—10 min) 升温至设定温度 (670—850°C), 保温 30 min 后, 迅速冷却至室温. 肉眼观察所得样品均匀平整, 黄褐色, 呈金属光泽, 室温电阻为 $1\text{--}7\Omega$, 典型尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$.

对于器件应用而言, 薄膜表面的平整度是一项重要的技术指标. 文献 [23] 和我们先前的工作中^[25] 均已提到, 相对于 900°C 高温退火而言, Mg/B 多层膜在 700°C 温区的外退火处理不会产生严重的 Mg 污染问题, 薄膜的表面状况得到了明显改善.

然而, 更细致地进一步研究表明, 一些尺度约 $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ 的微颗粒仍广泛分布于薄膜表面, 如图 1 (a) 的 SEM 照片所示, 插图中还给出了其中一个颗

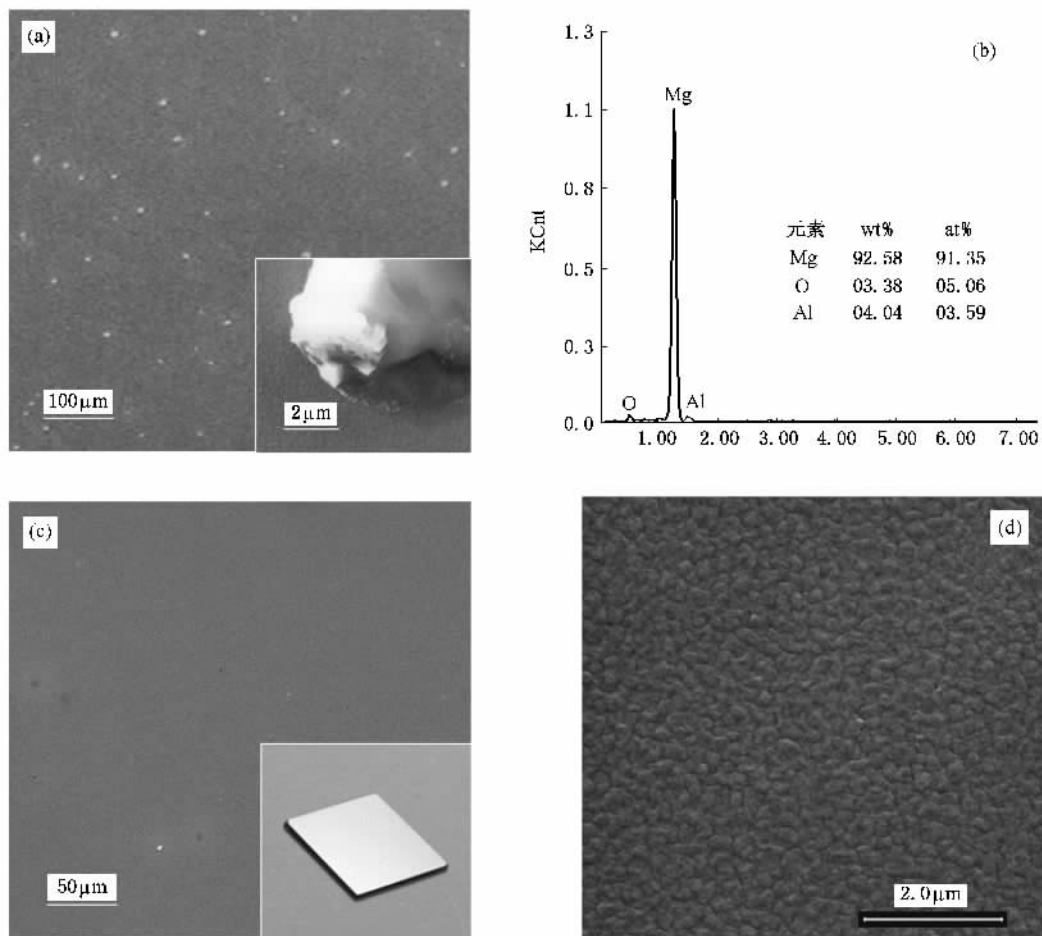


图 1 (a) MgB_2 薄膜表面 Mg 颗粒凝结的 SEM 图(插图是对单个颗粒的局部放大)(b) 对单个颗粒的能谱分析 (c) 采用翻转膜面的退火方式后薄膜表面形貌的改善(插图是典型尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 样品的照片)(d) SEM 高倍放大下的样品微结构

粒的局部放大. 反复实验证明, 这些微颗粒并非是偶然因素引起的, 从电子能谱分析的结果可以看出(图 1(b))它们实际上是一些 Mg 在样品表面的凝结.

如已周知, 由于 Mg 的高挥发性, 在 750°C 的退火条件下, Mg 已然不会吸附于样品表面, 但是考虑到退火时样品置于 Ta 盒内, 提供了一个相对密闭的空间, 因此在退火结束后随着温度的降低, 这些局部的 Mg 蒸气一定会再次逐渐沉积下来. 也就是说, 薄膜表面 Mg 颗粒的凝结并非发生在退火成相过程本身, 而是出现在降温的过程中. 根据这种分析, 一个简单的改进措施是, 将样品翻转薄膜表面向下固定在一个 10 mm × 10 mm 的 Ta 制样品架上, 这样当温度冷却时, 其上方的 Mg 蒸气至多凝结在衬底的背面. 改善后样品的 SEM 图如图 1(c) 所示, 可以看出

虽然仍有个别的微粒凝结, 但其数量已大大减少, 颗粒尺度也有所降低. 此外, 我们将两个 10 mm × 10 mm 的前驱样品膜面相对叠放于样品槽中, 也达到了同样明显的效果, 通过这种方法可以在一次退火过程中即获得两片表面同样平整、性质完全相同的薄膜样品, 而且此方法还可进一步运用于制备双面 MgB₂ 薄膜的实验中.

改进退火方式前后样品的 AFM 结果对比如图 2 所示. 图 2(a) 是最初制备的样品, 其表面较为粗糙, 在 5 μm × 5 μm 的区域内平均粗糙度(RMS)为 63 nm, 注意改善退火中的实验细节后, 图 2(b) 所示的样品其表面形貌有了很大改善, 同样大小的区域面积内平均粗糙度为 9.8 nm, 明显好于先前外退火方法的其他报道^[26].

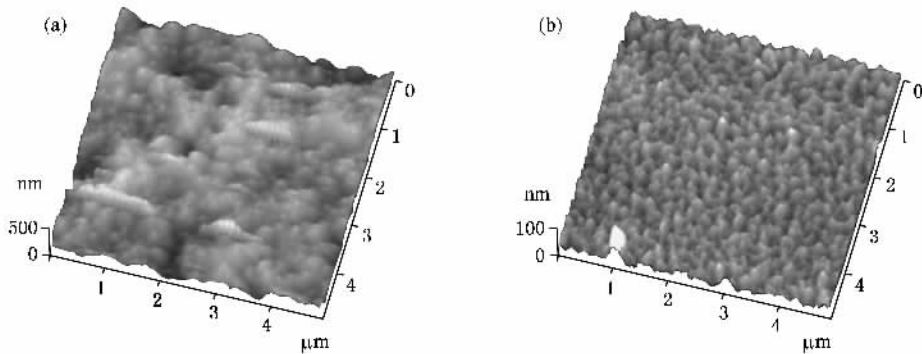


图 2 改进退火方式前后 MgB₂ 薄膜表面形貌的 AFM 图对比

微观结构上, SEM(图 1(d))和 AFM(图 2(b))结果都表明, 薄膜中没有形成尺寸较大、形状规则的晶粒. 样品中的一些 100—200 nm 的微结构紧密地排列, 类似于已有一些原位退火报道中提到的纳米晶体的结果^[27, 28]. 另外, 与纳米晶体的样品类似, 我们的 MgB₂ 薄膜中也没能观察到 MgB₂ 的 X 射线衍射峰的存在.

3. 实验测量及结果

样品的输运性质测量采用标准四引线接法, 低温测量在 Oxford CCC1104 制冷系统中完成. 对于较厚的样品(>2000 Å), 典型 $R-T$ 曲线如图 3 所示, 起始转变温度为 35.7 K, 转变宽度 0.8 K (采用 90%—10% 判据).

在器件的微加工过程中, 往往还需要厚度相对较薄的样品以便于图形刻蚀, 事实上, 前文中引用的关于 MgB₂ 层状 SIS 结^[13, 14], SQUID 磁强计^[15], 平面

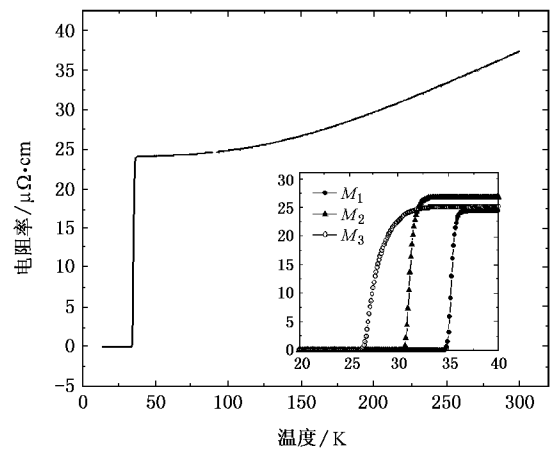


图 3 MgB₂ 薄膜 $R-T$ 曲线(插图中显示出不同样品的 T_c 对比: M_1 为 3000 Å 前驱薄膜退火的样品, M_2 和 M_3 是不同分层方式的 1000 Å 前驱薄膜退火的样品)

约瑟夫森结阵列^[16]等工作均是基于厚度为 1000 Å 的薄膜样品. 因此有必要进一步考察这种多层膜退

火方法中膜厚变化对于超导成相的影响. 采用不同的分层方式, 我们制备了两组 1000\AA 的多层前驱薄膜, 其主要性质列于表 1 中, 作为对比, 同时给出了

前驱薄膜为 3000\AA 样品的测量结果, 各样品的退火处理参数均保持一致, 即退火温度 750°C , 退火气压 25 kPa , 退火时间 30 min .

表 1 不同厚度和分层方式下制备的前驱薄膜退火处理后样品的主要性质

样品	前驱薄膜	退火后膜厚相对变化/%	$T_c^{\text{(onset)}}$ /K	ΔT_c /K	RRR	$\rho(40\text{ K})/\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$J_c(20\text{ K})/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
M_1	$[600\text{\AA}Mg/400\text{\AA}B]\times 3 = 3000\text{\AA}$	15	35.7	0.8	1.55	24.4	3.5×10^6
M_2	$[150\text{\AA}Mg/100\text{\AA}B]\times 4 = 1000\text{\AA}$	42	31.8	1.0	1.34	26.8	2.4×10^6
M_3	$[300\text{\AA}Mg/200\text{\AA}B]\times 2 = 1000\text{\AA}$	44	29.9	3.2	1.35	25.1	4.5×10^5

从表 1 易于看出, 当薄膜厚度减小后, 样品 T_c 会有所降低, 转变宽度相应变宽, 同时正常态的剩余电阻率增大, $\text{RRR} = \rho(300\text{ K})/\rho(40\text{ K})$ 值减小. 在文献 [23] 中曾提到薄膜样品在顶层和衬底界面处会有一些杂相存在, 我们认为对于薄样品而言, 这种边界影响因其相对比例的增加而显得更加明显, 因此超导性能和正常态的金属性都会有所降低. 我们的结果还表明, 对于 3000\AA 的前驱薄膜退火后厚度只减小 15% , 而 1000\AA 的前驱薄膜经退火后厚度只有 $530\text{--}600\text{\AA}$, 相对变化达 40% 以上, 对此一个可能的解释是退火时所引起的厚度变化也主要源于边界相的贡献.

相对而言, M_2 样品比 M_3 样品有更好的超导性能, M_2 样品的超导起始转变在 31.8 K , 转变宽度为 1 K , 而 M_3 样品不但 T_c 降至 30 K 以下, 转变宽度也增大至 3 K (图 3 插图所示). 造成这种差别主要是因为二者前驱薄膜中的不同配置, 当单层厚度较薄时会更有利于退火中 Mg 层和 B 层的互扩散, 从而利于超导相的形成.

用标准的光刻工艺将样品制成了宽 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的微桥 (图 4 中插图所示). 在以往其他小组的工作中, 多采用 Ar 离子束刻蚀的方法, 我们所知的化学腐蚀 MgB_2 薄膜的报道仅有一例 [29]. 我们在这里指出 FeCl_3 溶液也是一种非常有效的 MgB_2 反应试剂. 实验中我们采用浓度为 $\text{FeCl}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:41$ 的溶液, 腐蚀时间为 $15\text{--}20\text{ s}$.

不同温度下的临界电流密度 J_c 通过微桥样品的直流输运测量给出, 如图 4 所示. 由于厚度减薄后造成的 T_c 降低, 使 M_2 和 M_3 样品的 J_c 较 M_1 有明显下降, 特别是 M_3 样品, 其在 20 K 的 J_c 比 M_1 减少近一个量级. M_2 样品则在 20 K 以下的温区范围内与 M_1 的性能差别不大, 其在 20 K 的 J_c 达到 $2.4\times 10^6\text{ A/cm}^2$, 表明按这种分层较细的方式制备的 MgB_2 薄膜完全可以适用于制冷机条件下器件运行

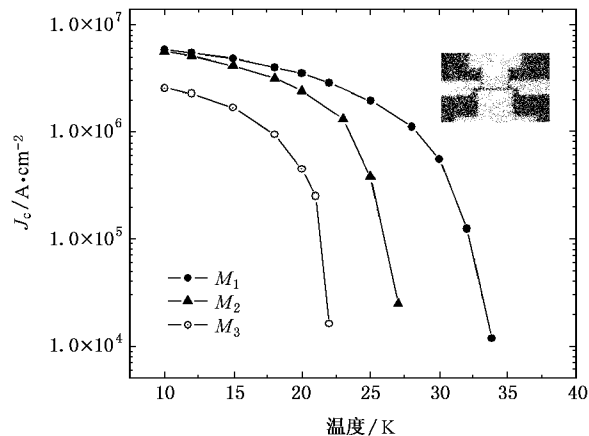


图 4 不同厚度和分层方式下制备的前驱薄膜退火处理后样品的 J_c 对比

的需要.

4. 结 论

利用电子束蒸发 Mg/B 多层前驱膜后退火的方法, 我们成功制备出了 T_c 达 35 K 的 MgB_2 超导薄膜. 实验中发现, 采用膜面翻转的方式可以明显减小降温过程中 Mg 颗粒在表面的凝结, 从而实现了面积为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 均匀、平整样品的制备, 在 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ 的区域内薄膜的平均粗糙度小于 10 nm . 对于厚度小于 1000\AA 的 MgB_2 薄膜, 因边界杂相的影响加强, T_c 会有所降低; 而减少每个单层的厚度后可以有利于退火过程中 Mg 层和 B 层的互扩散成相, 从而一定程度上提高其超导性能. 在此基础上, 制备出了 T_c 约 32 K , 转变宽度为 1 K 的 600\AA 的薄膜样品, 其在 20 K 时的临界电流密度为 $2.4\times 10^6\text{ A/cm}^2$.

作者感谢经光银、包魁、张会珍等人在薄膜表面形貌观测上给予的帮助.

- [1] Nagamatsu J , Nakagawa N , Muranaka T , Zenitani Y , Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Bud 'ko S L , Lapertot G , Petrovic C , Cunningham C E , Anderson N , Canfield P C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1877
- [3] Hinks D G , Claus H , Jorgensen J D 2001 *Nature* **411** 457
- [4] Bouquet F , Fisher R A , Phillips N E , Hinks D G , Jorgensen J D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 47001
- [5] Manzano F , Carrington A , Hussey N E , Lee S , Yamamoto A , Tajima S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 47002
- [6] Tsuda S , Yokoya T , Kiss T , Takano Y , Togano K , Kito H , Ihara H , Shin S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 177006
- [7] Giubileo F , Roditchev D , Sacks W , Lamy R , Thanh D X , Klein J , Miraglia S , Fruchart D , Marcus J , Monod P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 177008
- [8] Choi H J , Roundy D , Sun H , Cohen M L , Louie S G 2002 *Nature* **418** 758
- [9] Kim K H P , Choi J H , Jung C U , Chowdhury P , Lee H S , Park M S , Kim J Y , Du Z L , Choi E M , Kim M S , Kang W N , Lee S I , Sung G Y , Lee J Y 2002 *Phys. Rev. B* **65** 100510(R)
- [10] Eltsev Y , Nakao K , Lee S , Masui T , Chikumoto N , Tajima S , Koshizuka N , Murakami M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 180504(R)
- [11] Wang S F , Liu Z , Zhu Y B , Zhou Y L , Chen Z H , Lü H B , Yang G Z 2004 *Chin. Phys.* **13** 1120
- [12] Naito M , Ueda K 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** R1
- [13] Ueda K , Saito S , Semba K , Makimoto T , Naito M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 177502
- [14] Shimakage H , Tsujimoto K , Wang Z , Tonouchi M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 072512
- [15] Mijatovic D , Brinkman A , Veldhuis D , Hilgenkamp H , Rogalla H , Rijnders G , Blank D H A , Pogrebnnyakov A V , Redwing J M , Xu S Y , Li Q , Xi X X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 192505
- [16] Cybart S A , Chen K , Cui Y , Li Q , Xi X X , Dynes R C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 012509
- [17] Wang S F , Jin B B , Liu Z , Zhou Y L , Chen Z H , Lü H B , Cheng B L , Yang G Z 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2325 (in Chinese) [王淑芳、Jin B B、刘震、周岳亮、陈正豪、吕惠宾、程波林、杨国桢 2005 物理学报 **54** 2325]
- [18] Kang W N , Kim H J , Choi E M , Jung C U , Lee S L 2001 *Science* **292** 1521
- [19] Zeng X H , Pogrebnnyakov A V , Kotcharov A , Jones J E , Xi X X , Lysczek E M , Redwing J M , Xu S Y , Lettieri J , Schlom D G , Tian W , Pan X Q , Liu Z K 2002 *Nat. Maert.* **1** 35
- [20] Moeckly B H , Kihlstrom K E , Findikoglu A T , Oates D E 2005 *IEEE T. Appl. Supercon.* **15** 3308
- [21] Ueda K , Naito M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2046
- [22] Saito A , Kawakami A , Shimakage H , Wang Z 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** 1325
- [23] Matveev A T , Albrecht J , Konuma M , Stuhlhofer B , Starke U , Habermeier H U 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1313
- [24] Shinde S R , Ogale S B , Greene R L , Venkatesan T , Canfield P C , Bud 'ko S L , Lapertot G , Petrovic C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 227
- [25] Wu K , Yu Z Q , Zhang J D , Wang S Z , Nie R J , Wang F R 2006 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **28** 212 (in Chinese) [吴克、余增强、张解东、王守证、聂瑞娟、王福仁 2006 低温物理学报 **28** 212]
- [26] Moon S H , Yun J H , Lee H N , Kye J I , Kim H G , Chung W , Oh B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2429
- [27] Zeng X H , Sukiasyan A , Xi X X , Hu Y F , Wertz E , Li Q , Tian W , Sun H P , Pan X Q , Lettieri J , Scholm D G , Brubaker C O , Liu Z K , Li Q 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1840
- [28] Zhao Y , Ionescu M , Horvat J , Dou S X 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** S482
- [29] Kang W N , Kim H J , Choi E M , Kim K H P , Lee S I 2002 *Physica C* **378** 1246

Fabrication of MgB_2 films via multilayer *ex-situ* annealing^{*}

Yu Zeng-Qiang[†] Wu Ke Ma Xiao-Bai Nie Rui-Juan Wang Fu-Ren

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

(Received 2 March 2006 ; revised manuscript received 19 June 2006)

Abstract

We fabricated superconducting MgB_2 films with Mg/B multilayer precursors followed by *ex-situ* annealing. Different ways of samples' placement have been tried, and we found that turning over the samples can effectively removed the particles of Mg condensed on the film surface. The T_c of the films was about 35K with a transition width of 0.8K. The surface is quite smooth, having a roughness of 10 nm in an area of $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. When the thickness of the film is less than 1000\AA , the T_c is significantly reduced. With the different configurations of the multilayer precursor, the T_c of a 600\AA -thick film can be optimized to 32K and the J_c is $2.4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at 20K.

Keywords : MgB_2 thin films , *ex-situ* annealing , superconducting phase formation , surface topography

PACC : 7430 , 7475 , 7470 , 7410

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB601007) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education.

[†] E-mail : yu@pku.edu.cn