

MgB₂/Mo 多层膜的制备与超导性质

周章渝^{1,2,3}, 肖寒⁴, 王松³, 张青竹², 王代强⁴, 陈雨青¹, 傅兴华³

(1. 贵阳学院, 贵州 贵阳 550005)

(2. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

(3. 贵州省微纳电子与软件技术重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

(4. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用磁控溅射技术(MS)和混合物理化学气相沉积法(HPCVD)在单晶 Al₂O₃ 基底上制备 MgB₂/Mo 多层膜。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和标准四线法对样品的表面形貌、晶体结构和超导特性进行了测量研究。结果表明, 随着后续 MgB₂ 沉积温度的提高, 各膜层结晶程度进一步提高, 晶粒尺寸不断增大, 各自保持着良好的物质稳定性。在 730 °C 下生长的 MgB₂ 薄膜的超导转变温度 T_{conset} 和零电阻温度 T_{c0} 分别为 39.73 和 39.53 K, 剩余电阻率 $\rho_{40\text{K}}$ 为 0.77 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 表明样品处于干净极限。

关键词: 混合物理化学气相沉积法; 磁控溅射技术; MgB₂/Mo 多层膜

中图分类号: TN405

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2711-05

MgB₂ 的超导转变温度达到 39 K^[1], 且具有典型的金属特性, 化学结构简单, 超导电流基本不受晶界连通性的限制, 临界电流密度较高^[2,3], 有利于实现超导回路的闭合, 有着良好的电磁性质, 在超导强电磁和电子器件的应用和基础理论等领域保持持续的研究热潮^[4-21]。

根据已工业化应用超导铌金属的工艺经验来看^[22,23], 采用金属线芯制作超导线材和超导薄膜层-金属层-超导薄膜层(S-N-S)约瑟夫森电子器件以及超导集成电路技术(SIC)中金属阻挡层技术是超导技术实际应用的重要的研究方向。近年来各种各样关于 MgB₂ 薄膜在不同金属基底制备的报道不断涌现^[12-21], 显示出良好的超导特性和应用前景。然而, 以往沉积装置真空度较低和 MgB₂ 薄膜中 Mg 元素超强易挥发性在膜层间容易产生非超导的多硼相和其它氧化物杂质^[12,14-16,18,19], 对超导器件微观结构和超导电学特性有很大的影响。本研究旨在采用改进的具有超高背景真空装置的 HPCVD 薄膜技术^[24]极大地抑制杂质相的生成, 开展在化学性质稳定的高熔点化学金属 Mo 膜上生长 MgB₂ 工艺和超导特性的研究, 探索出适用于 MgB₂/金属介质材料多层膜的工艺条件和相应的超

导特性, 促进 MgB₂ 超导材料在器件制备和强电磁场的实用化进程。

本研究采用 MS 技术和 HPCVD 工艺在单晶 Al₂O₃ 基底上制备 MgB₂/Mo 多层膜, 分析讨论了后续 MgB₂ 薄膜的生长温度对试样的膜层结构、表面形貌和超导特性的影响。

1 实验

Mo 膜制备工艺实验在中科院沈科仪研制的 JGP560 高真空磁控溅射镀膜机上进行, 溅射的靶材为纯度 99.95% 的 Mo 靶材, 直径为 60 mm、厚度为 3 mm。将单晶 Al₂O₃ (0001) 基片装入系统沉积室内。溅射前将背底气压抽到 6×10^{-4} Pa 左右, 并充入氩气(Ar)预溅射 20 min 清洗靶面, 室温沉积过程中溅射气压为 2.0 Pa、射频溅射功率为 150 W、Ar 气流量为 2.2×10^{-2} L/min, 沉积 Mo 膜的时间为 60 min。再将所制备的 Mo 薄膜试样放置在 DM-400 真空沉积系统内加热器上, 四周放置大小均匀的数块 Mg 锭, 其重量 4~5 g/粒。首先将沉积背底气压抽到 10^{-4} Pa 后, 在 Ar 气保护下石墨加热器将蒸发坩埚在 25 min 内加热到沉积条件温度。随后通入 20 mL/min 反应气体 B₂H₆, 并调节

收稿日期: 2018-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(11564005); 贵州省科技厅联合基金(黔科合 LH 字[2015]7300 号); 贵州省教育厅创新团队重大项目(黔教合 KY 字[2017]035); 贵州省教育厅重点支持学科项目(黔学位合字 ZDXK[2016]21 号); 贵州省教育厅高校科技创新团队(黔教合人才团队字[2013]18 号)

作者简介: 周章渝, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 贵阳学院电子与通信工程学院, 贵州 贵阳 550005, 电话: 0851-85231950, E-mail: zzy9404@sina.com

高真空阀的抽插板,在沉积室内维持一个 10^3 Pa 的压力范围,分别在 670、700 和 730 °C 温度条件下沉积 MgB_2 , 时间持续约 8 min, 制备出 MgB_2/Mo 多层膜试样。

2 结果与讨论

图 1 所示为 670、700 和 730 °C 温度条件下在单晶 $Al_2O_3(0001)$ 衬底的 Mo 膜上生长 MgB_2 薄膜的 X 射线衍射图谱,应用 Jade 软件拟合出不同的沉积温度下各膜层择优生长晶面衍射峰的半高宽 FWHM 和晶面间距 d , 见表 1。从 XRD 图谱中可以观察到,除了基底衍射峰外在 $2\theta=25.2^\circ, 40.5^\circ, 73.4^\circ$ 附近都有 1 个较强 $MgB_2(001)$ 、Mo (110) 和 Mo (221) 的衍射峰,其峰位与标准卡片(PDF#42-1120 和 PDF#38-1369)标注方位基本一致,呈现出一定的规律性。经历了后续 MgB_2 薄膜的高温制备过程后,Mo 薄膜沿着低指数面择优排序,以减少表面自由能^[25],表现出(110)衍射的特征峰强度随温度的升高而增强,其半高宽值由 670 °C 时的 0.845° 减小到 730 °C 的 0.642° ,通过谢乐公式计算,Mo 晶粒尺寸由 10.3 nm 增大到 13.4 nm,增幅达到 30.1%。较高温度环境下的 HPCVD 薄膜工艺生长的外延 MgB_2 分子团具有较大的平均自由程和较高的迁移能量,更容易沿低能量晶面方向择优生长,由于 Mo 的体心立方结构的(110)晶面与 MgB_2 六角晶系结构(001)方向的晶格失配度仅为 2.8%,膜层间具有的较小的畸变应力,从 XRD 图谱容易观察到 MgB_2 薄膜沿近似晶体织构(001)方向生长,织构样品具有晶粒间间隙可以很小以至为零的准单晶结构的特点,这会很大程度上提升了薄膜连通性和超导特性,并且随着沉积温度上升衍射峰强度增强,半高宽减小,表明更高的后续 MgB_2 薄膜高温沉积过程有利于多层膜晶体沿低能

晶面的择优排序、薄膜结晶程度的提高和膜层晶粒尺寸的增加。

由标准卡片(PDF#42-1120)可知,从不同后续高温后 Mo 层 (110)晶向的面间距 d 与无畸变结构完整的粉末 Mo ($d\approx 0.2225$ nm)的标准值存在明显的差异,其差值有不同程度的增大,表明薄膜残余的张应力随着温度升高而增大。室温下溅射法生长的 Mo 膜存在较多的位错和空隙,降低了衬底与 Mo 膜的晶格失配而引起本征应力,更高的后续高温过程提供了原子更多的迁移能量,致使外延膜层晶格重整趋于完善,越多的位错和间隙消失,致使残余张应力随温度升高而增大。表 1 所列出 MgB_2 薄膜晶面间距 d 的变化量与温度关系不够显著,但较标准卡片(PDF#38-1369, $d\approx 0.3522$ nm) 的差值明显变大,说明 c 轴上金属层与硼层的间距扩大,两层之间的库仑力减弱,加快了硼层原子的振动频率,能使超导电性由 B 层的电-声耦合起着决定性作用的 MgB_2 薄膜获得较高的 T_c ^[26],这也体现出了 HPCVD 工艺生长的 MgB_2 薄膜的 T_c 往往比体材晶体高的特点^[6,12,14,16,18,19,24,27]。另外衍射谱中没有观察到杂质相和非超导相的出现,究其原因:一是得益于整个多层膜工艺流程都具有很高的真空环境和 Mo 金属具有很高的化学稳定性,极大程度地抑制了氧化物和膜层相互扩散杂质的生成,使得各膜层样品纯净;二是 HPCVD 系统能够产生高的 Mg 蒸气压和提供清洁的沉积环境,保证了 Mg-B 体系中超导相 MgB_2 稳定生长的热力学窗口^[27],有利于 MgB_2 薄膜获得良好晶体织构和优良的超导特性。

随沉积温度的升高,采用 PHCVD 技术在 Mo 膜上生长的 MgB_2 薄膜呈黄铜色转变到紫铜色。图 2 所示为不同沉积温度条件下生长在 Mo 膜上 MgB_2 薄膜的表面形貌 SEM 图片。从图可以看出超导薄膜表面 MgB_2 晶粒致密平整,轮廓清晰,均匀平行于衬底方向生长,呈现出良好的外延取向性。670 °C 沉积的薄膜 SEM 显示,棱角圆滑的 MgB_2 晶粒密排堆积,采用

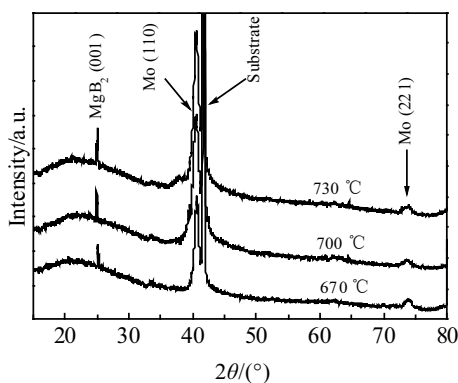


图 1 不同的 MgB_2 沉积温度下获得的 MgB_2/Mo 多层膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MgB_2/Mo multilayer films at various MgB_2 deposition temperatures

表 1 不同的 MgB_2 沉积温度制备的多层膜中 Mo 层和 MgB_2 层择优衍射峰的半高宽 FWHM 和晶面间距 d

Table 1 FWHM and crystal-plane spacing (d) of the each layer in the MgB_2/Mo multilayer films prepared at various MgB_2 deposition temperatures

Layer	$T/^\circ C$	FWHM($^\circ$)	d/nm
Mo (110)	670	0.845	0.2229
	700	0.743	0.2232
	730	0.642	0.2236
$MgB_2(001)$	670	0.105	0.3531
	700	0.063	0.3530
	730	0.044	0.3532

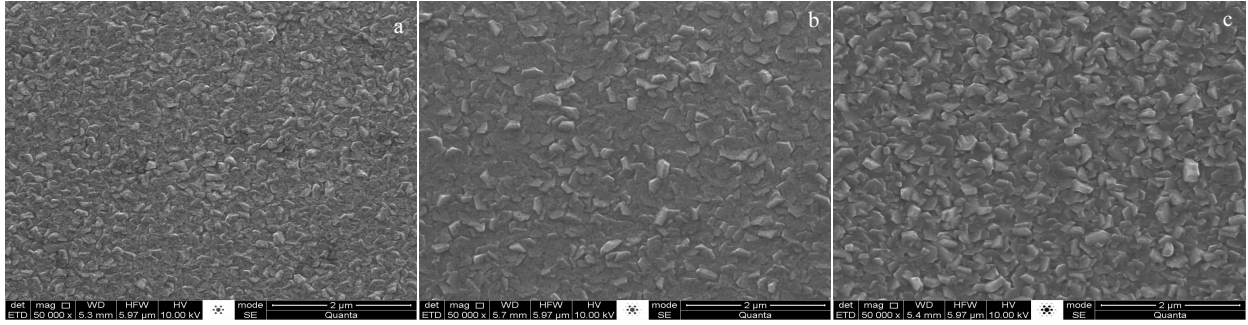


图 2 沉积温度为 670、700 和 730 °C 条件下 MgB₂ 薄膜的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of MgB₂ films prepared at 670 °C (a), 700 °C (b) and 730 °C (c)

Nanomeasure 软件测量统计 MgB₂ 薄膜晶粒尺寸平均值约为 160 nm, 随着制备温度的提高, 沉积分子和分子团获得了更大的动能和平均自由程, 规则的六角形晶粒更加分明, 晶粒尺寸增长到 280 nm (700 °C)和 340 nm (730 °C), 薄膜晶体结晶程度得到显著的提升, 组织结构更加致密, 致使超导薄膜的连通性和超导特性会得到有效的增强, 这与和样品在 XRD 图谱中 MgB₂ (001) 织构特征与制备温度变化关系相吻合。

MgB₂/Mo 多层膜中超导薄膜的超导输运性能采用标准的四引线法测量获得, 并利用 Vander Paul 方法计算了电阻率。图 3 显示了不同温度下制备的超导薄膜试样的 ρ - T 曲线, 插图 of 超导转变温度附近区域的放大, 其它超导性质参数测量和拟合值见表 2。剩余电阻率的 90% 和 10% 定为超导转变温度 (T_{conset}) 和零电阻温度 (T_{c0}) 以及温度 $T=300$ 和 40 K 时电阻率。670 °C 制备 MgB₂ 薄膜的 T_{conset} (39.21 K) 和 ΔT (0.56 K), 随沉积温度升高到 730 °C 时 T_{conset} 提高到 39.73 K, T_{c0} 提高到 39.53 K, $\rho_{40\text{K}}$ 为 0.77 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 而 ΔT 减小到 0.20

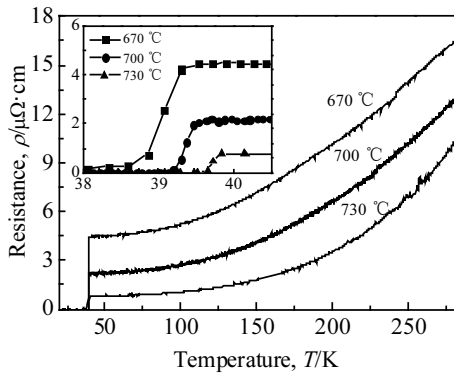


图 3 不同沉积温度下生长 MgB₂ 薄膜的 ρ - T 曲线

Fig.3 Resistance versus temperature curves of MgB₂ films prepared at various deposition temperatures

表 2 不同沉积温度下生长 MgB₂ 薄膜的超导参数

Table 2 Superconducting parameters of MgB₂ films prepared at various deposition temperatures

$T/\text{°C}$	$T_{\text{conset}}/\text{K}$	T_{c0}/K	$\Delta T/\text{K}$	$\rho_{300\text{K}}\sim\rho_{40\text{K}}/\mu\Omega\cdot\text{cm}$	RRR	l/nm
670	39.21	38.65	0.56	17.05~4.84	3.5	5.3
700	39.50	39.16	0.34	14.18~2.26	6.2	11.2
730	39.73	39.53	0.20	10.68~0.77	13.9	33.1

K, 说明薄膜超导相的均一性得到了进一步的提升; 另一方面剩余电阻比率 $RRR=\rho_{300\text{K}}/\rho_{40\text{K}}$ 由 670 °C 的 3.5 增加到 13.9, 增幅达到了 297%。相比于王淑芳等人^[15]在 Ta 基底上制备 MgB₂ 厚膜的 $RRR=1.9$ 和王大友等^[10,11]应用 HPCVD 法不锈钢衬底上制备 MgB₂ 膜的 $RRR=1.7$ 要大得多, 主要是所制备超导膜含非超导相和氧化物杂质相引起超导能隙 π 带变脏, 造成剩余电阻比率 RRR 值变小, 超导转变温度降低。利用公式 $l=mv_F/e^2np_0$, 以及平面内费米速度 $v_F=4.8\times 10^7\text{ cm/s}$, 载流子密度 $n=6.7\times 10^{22}\text{ e/cm}^3$ (每个原胞 2 个电子) 以及电子质量 m , 得到了在制备温度 730 °C 生长的 MgB₂ 薄膜的电子自由程 l (33.1 nm), 明显大于 MgB₂ 块材样品中电子的相干长度 5 nm^[3], 表明样品处于干净极限。根据 Rowell 等人^[28]从实验规律总结推算临界电流密度值的经验公式: $J_c\propto 1/\rho_{300\sim 50\text{K}}$, 我们估算出超导薄膜临界电流密度为 $10^6\sim 10^7\text{ A/cm}^2$, 与 PIT 多芯 MgB₂ 线材相比大了 2~3 个数量级^[17,18], 在 高能物理、电力运输、核磁共振成像仪 (MRI) 和有关空间项目等应用方面, 我们所报道的工作具有实质性的借鉴作用。基于约瑟夫森结区临界电流密度 J_c 与势垒层厚度 d 的关系公式: $J_c\approx J_0e^{-d/\zeta_d}$ (J_0 为超导薄膜的临界电流密度, ζ_d 是绝缘层中超导体的相干长度), 只要获得 MgB₂/Mo/MgB₂ 多层膜的金属介质层厚度 d 小于 1.5

倍 MgB_2 的 ζ_d (5~7 nm) 的厚度, 就能达到或者超过目前铌基 SIC 临界电流密度 20 kA/cm^2 的水平^[7,10], 基于该项工艺制作的快速单磁通量子(RSFQ)逻辑器件开启频率可以达到 1 THz, 而其工作环境温度可在 20 K 以上, 这对于 MgB_2 薄膜材料在超导电子技术应用具有十分重要的意义。

3 结 论

1) 整个制作流程中 MgB_2/Mo 多层膜膜层之间各自保持着良好的物质稳定性, 随着后续 MgB_2 沉积温度的提高, 各膜层结晶程度进一步提高, 晶粒尺寸不断增大。

2) 在 730 °C 条件下生长的表层 MgB_2 薄膜显示出近似 MgB_2 超导体材优良的超导特性, 其超导转变温度 T_{conset} 和零电阻温度 T_{c0} 分别为 39.73 和 39.53 K, 剩余电阻率 $\rho_{40\text{K}}$ 为 $0.77 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 表明样品处于干净极限。

参考文献 References

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T *et al.* *Nature*[J], 2001, 410(6824): 63
- [2] Larbalestier D C, Cooley L D, Rikel M O *et al.* *Nature*[J], 2001, 410(6825): 186
- [3] Choi H J, Roundy D, Sun H *et al.* *Nature*[J], 2002, 418(6899): 758
- [4] Kameda Y, Yorozu S, Hashimoto Y *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2005, 15(2): 423
- [5] Larbalestier D C, Gurevich A, Feldmann D M *et al.* *Nature*[J], 2001, 414(6861): 368
- [6] Chen K, Zhuang C G, Li Q *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2011, 21(3): 115
- [7] Liu Guoqing(刘国庆), Sun Yuyan(孙昱艳), Wang Qingyang(王庆阳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 396
- [8] Wang Yingjie(王颖杰), Yang Bo(杨波), Zuo Huifang(左慧芳) *et al.* *Jiangsu Electrical Engineering*(电力工程技术)[J], 2017, 36(4): 80
- [9] Ling J, Voccio J P, Hahn S *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2017, 30(2): 024 011
- [10] Wand Dayou(王大友), Shan Die(单迪), Yan Guo(闫果) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2017, 41(4): 445
- [11] Ke Yiqing(柯一青), Zhou Difan(周迪帆), Liu Jue(刘珏) *et al.* *Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2009, 31(2): 166
- [12] Yao Dan(姚丹), Zhuang Chenggang(庄承钢), Zhang Kai-cheng(张开成) *et al.* *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*(北京大学学报自然科学版)[J], 2006, 42(3): 357
- [13] Zhou Zhangyu(周章渝), Hou Xue(侯雪), Yang Xiaoling(杨晓玲) *et al.* *Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2016, 11(6): 65
- [14] Lee T G, Ranot M, Seong W K *et al.* *Superconductor Science & Technology*[J], 2009, 22(4): 045 006
- [15] Wang Shufang(王淑芳), Zhu Yabin(朱亚斌), Zhang Qin(张芹) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2003, 52(6): 1505
- [16] Chen Liping(陈莉萍), Ding Lili(丁莉莉), Zhuang Chenggang(庄承钢) *et al.* *Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2006, 28(1): 31
- [17] Ni Z M, Guo X, Welander P B *et al.* *Superconductor Science Technology*[J], 2017, 30: 045 009
- [18] Guo X, Feng Q, Liu K X *et al.* *18th International Conference on RF Superconductivity*[C]. Lanzhou: JACoW Publishing, 2017: 917
- [19] Yonekura K, Fujiyoshi T, Sueyoshi T *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 2012, 480: 108
- [20] Withanage W K, Xi X X, Nassiri A *et al.* *Superconductor Science Technology*[J], 2017, 30: 045 001
- [21] Kusunoki T, Yamamoto H, Kodama M *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2017, 27(4): 1
- [22] Tarutani Y, Hirano M, Kawabe U. *Proceedings of the IEEE*[J], 1989, 77(8): 1164
- [23] Abelson L A, Kerber G L. *Proceedings of the IEEE*[J], 2004, 92(10): 1517
- [24] Zhou Zhangyu(周章渝), Wang Song(王松), Yang Fashun(杨发顺) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(6): 893
- [25] Huang Wen(黄文), Zeng Huizhong(曾慧中), Zhang Ying(张鹰) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2005, 54(3): 1334
- [26] Hinks D G, Claus H, Jorgensen J D. *Nature*[J], 2001, 411(6836): 457
- [27] Xi X X, Pogrebnikov A V, Xu S Y *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 2007, 456(1-2): 22
- [28] Rowell J M, Xu S Y, Zeng X H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(1): 102

Fabrication and Superconducting Property of MgB₂/Mo Multilayer Films

Zhou Zhangyu^{1,2,3}, Xiao Han⁴, Wang Song³, Zhang Qingzhu², Wang Daiqiang⁴, Chen Yuqing¹, Fu Xinghua³

(1. Guiyang University, Guiyang 550005, China)

(2. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(3. Key Laboratory of Micro Nano Technology of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

(4. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The MgB₂/Mo multilayer films were fabricated, which the MgB₂ layers were grown by the hybrid physics-chemistry vapor deposited (HPCVD), the Mo films were prepared with magnetron sputtering (MS) technology. The surface morphology, crystal structure and superconducting properties of MgB₂/Mo multilayer were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and four-point probe method. The results show that the multilayer can maintain good stability when the crystallization degree is further improved and the grain size increases with the subsequent deposition temperature of MgB₂ films. The excellent properties are obtained in the upper MgB₂ layer prepared at 730°C, including the superconducting transition temperature (T_{conset}) and zero resistance temperature (T_{c0}) for 39.73~39.53 K and the remaining resistivity down to about 0.77 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, which indicates that the films are in the clean limit.

Key words: hybrid physics-chemistry vapor deposited (HPCVD); magnetron sputtering (MS); MgB₂/Mo multilayer films

Corresponding author: Zhou Zhangyu, Ph. D., Associate Professor, School of Electronic & Communication Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, E-mail: zzy9404@sina.com