

Сверхпроводящие пленки MgB_2 , полученные методом магнетронного распыления

С. Н. Ермолов¹⁾, М. В. Инденбом, А. Н. Россоленко, И. К. Бдикин, Л. С. Успенская, Н. С. Степаков, В. Г. Глебовский

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17 апреля 2001 г.

Методом магнетронного распыления получены сверхпроводящие пленки MgB_2 с температурой сверхпроводящего перехода 24 К. Высокая однородность магнитных свойств пленок продемонстрирована прямым наблюдением проникновения магнитного потока в них при помощи магнитооптического метода.

PACS: 74.60.Ge, 74.70.Ad, 74.76.Db

1. Открытие сверхпроводимости в дибориде магния с критической температурой 39 К [1], анонсированное в начале января, вызвало целый взрыв работ по исследованию его свойств. Особые надежды связаны с тем, что критические токи в этом новом высокотемпературном сверхпроводнике не столь чувствительны к разориентации кристаллических зерен, как в оксидных сверхпроводниках [2,3]. Скорее в этом отношении магнитные и транспортные свойства поликристаллического MgB_2 напоминают свойства интерметаллидов Nb-Ti и Nb_3Sn , ставших основой лучших низкотемпературных сверхпроводящих кабелей. Для фундаментальных исследований природы сверхпроводимости в MgB_2 с учетом анизотропии его структуры необходимо получение монокристаллов. Однако из-за существенного различия температур возгонки летучего магния и тугоплавкого бора, давление $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па их паров достигается, соответственно, при 327 и 1797 °С, эта задача кажется практически невыполнимой. Частично помочь в разрешении проблемы могут ориентированные пленки MgB_2 , которые одновременно могут стать основой микроэлектронных применений нового сверхпроводника.

Та же “несовместимость” магния и бора и вдобавок очень высокая окислительная способность магния являются основными препятствиями на пути получения и качественных пленок MgB_2 . На фоне уже довольно большого количества работ, проведенных на массивных образцах, имеется всего несколько сообщений об успешном напылении пленок [4–15]. Практически во всех этих работах использовался метод импульсного лазерного распыления и только в отдельных случаях испарение пучком электронов. Только пленки, которые после их напыления отжигались в парах магния, удавалось приблизить

по величине критической температуры к массивному MgB_2 . При этом достаточно было получить пленку чистого бора и уже только в процессе последующего ex-situ отжига превратить ее в пленку MgB_2 подобно тому, как недавно были получены тонкие проволоки MgB_2 [3]. Однако, поскольку в процессе превращения кристаллическая решетка существенно распухает, этим методом невозможно получить хорошую структуру пленок. Гораздо более деликатное напыление пленок сразу стехиометрического состава лишь с небольшой доводкой их в процессе in-situ отжига позволяет получить образцы с критической температурой пока только около 24 К, но их поверхность значительно более ровная (см. сравнение различных методов получения и анализ механизма роста пленок MgB_2 в [13]).

Здесь следует отметить, что импульсное лазерное распыление обладает существенными недостатками: скорость напыления пленок очень ограничена, что в данном случае резко ужесточает условия на качество исходного вакуума для предотвращения окисления магния и не позволяет получать пленки большой толщины. На поверхности пленок появляются капли магния, которые могут локально нарушать их сверхпроводимость. От этих недостатков свободны методы плазменного распыления, которые более технологичны. Они позволяют напылять пленки большой площади, отвечающие стандартам микроэлектроники, и при этом добиваться гораздо большей однородности пленок. В данной работе мы сообщаем о первом, насколько нам известно, успешном получении пленок MgB_2 магнетронным распылением.

2. Композитные мишени Mg-MgB₂. Для компенсации потерь магния за счет его окисления в плазме мы использовали композитные мишени, содержащие MgB_2 и металлический магний приблизительно

¹⁾e-mail: ermolov@issp.ac.ru

в равных количествах, как это предложено в работах университета Твенте при импульсном лазерном распылении [5, 9]. Для приготовления стехиометрической керамической основы мишени порошки чистых Mg и В тщательно перемешивались в соотношении, соответствующем соединению MgB_2 , и прессовались в таблетки диаметром 32 мм при помощи обычного лабораторного пресса. Затем эти таблетки помещались в алундовый тигель вместе с пластинкой чистого магния, имеющей такой же вес. Тигель помещался в вакуумную камеру, содержащую устройство для индукционного нагрева. После предварительной откачки до давления 10^{-3} Па камера заполнялась чистым аргоном до давления в несколько атмосфер. Синтез осуществляли при температуре ~ 900 °С в течение 30 мин. В результате получались композитные таблетки с равномерным распределением причудливых ламелей чистого магния (светлые области на металлографическом шлифе поперечного среза мишени, см. рис.1b) и мелкозернистого MgB_2 (темные области). Структура мишени получалась исключительно плотной, все раковины, обычно появляющиеся при синтезе керамического MgB_2 , были заполнены магнием. Такая плотная структура очень важна для достижения хорошей теплоотдачи и предотвращения растрескивания мишеней в процессе интенсивного распыления.

Рентгеновский дифракционный спектр материала мишени (нижняя кривая на рис.1a) содержит интенсивные пики MgB_2 и Mg, а также незначительные следы MgO (использовалось излучение K_α меди $\lambda_{K\alpha} = 1.54$ Å). Параметры решетки фазы MgB_2 составили: $a = 3.092$ Å, $c = 3.521$ Å, что согласуется с литературными значениями. На рис.2 представлена температурная зависимость электросопротивления ($\times 40$), измеренная 4-точечным методом, на тонкой пластинке, вырезанной из мишени при помощи алмазного диска. Сопротивление падает с температурой практически линейно с резким сверхпроводящим переходом при $T_c(R = 0) \sim 37$ К. Отношение сопротивлений $R_{300\text{ К}}/R_{40\text{ К}} \sim 10$ свидетельствует о высокой чистоте материала. Хорошие сверхпроводящие свойства областей фазы MgB_2 подтверждены магнитооптическими наблюдениями проникновения магнитного поля в такие пластинки.

Готовые мишени Mg- MgB_2 залуживались ультразвуковым паяльником и напайвались индием на медные водоохлаждаемые держатели. Полученная структура мишеней обеспечивала их работу на предельных режимах магнетронного распыления без каких-либо следов разрушения. Те же мишени успешно использовались нами для получения пленок

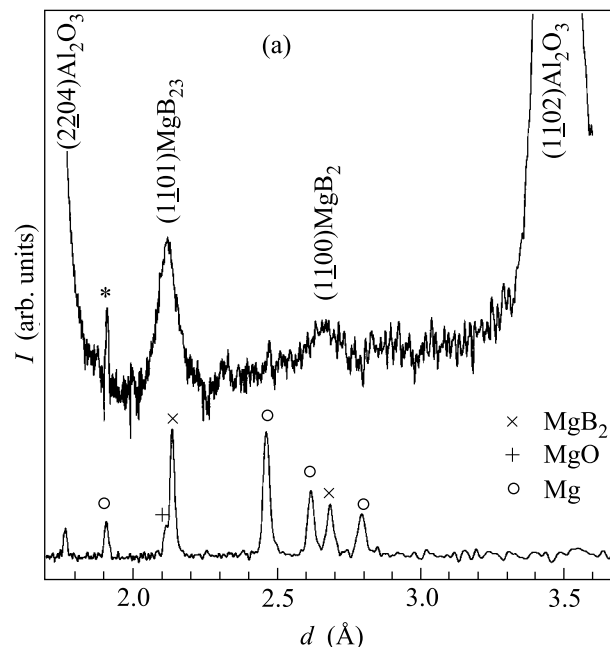


Рис.1. (а) Рентгеновские дифрактограммы $\theta-2\theta$ сканирования магнетронной мишени Mg- MgB_2 (нижняя кривая, излучение CuK_α) и пленки $MgB_2/(1102)Al_2O_3$ (верхняя кривая, излучение CrK_α). (b) фрагмент поперечного среза магнетронной мишени

MgB_2 методом импульсного лазерного распыления с результатами, аналогичными упомянутым выше результатам других групп.

3. Получение и характеристики пленок MgB_2 . Уникальность нашей установки магнетрон-

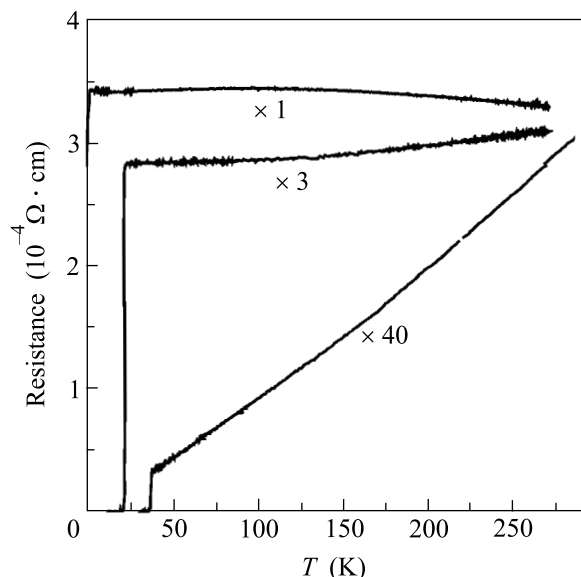


Рис.2. Температурные зависимости электросопротивления: ($\times 1$) – пленки MgB_2 , напыленной на подложку сапфира ($1\bar{1}02$) при температуре 100°C , ($\times 3$) – аналогичной пленки, подвергнувшейся кратковременному отжигу in-situ при 600°C в конце напыления, ($\times 40$) – материала композитной мишени Mg-MgB_2 . Метки на кривых показывают коэффициент, на который умножено сопротивление для представления кривых на одном графике

ного распыления, разработанной специально для лабораторных целей, заключается в возможности использования миниатюрных мишеней диаметром 32 мм, которые нам удалось приготовить. Как правило, существующие промышленные установки магнетронного распыления предназначены для работы с мишенями большого диаметра – 76 мм и более, изготовление которых является значительно более сложной задачей и на исследовательском этапе нецелесообразно. Возможность работы с маленькими мишенями обеспечена в нашей установке включением в конструкцию магнетрона сильных постоянных магнитов SmCo_5 . Установка создана на базе вакуумного поста ВУП-5, укомплектованного турбомолекулярным насосом ВМН-500 с азотной криопанелью. Предельный вакуум, который достигается в рабочем объеме, составляет $5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Распыление таблетки Mg-MgB_2 осуществлялось в атмосфере высокочистого аргона (99.998%) при давлении 3 Па. Постоянное напряжение на мишени было ~ 410 В, ток разряда 350 мА. Это соответствовало высокой плотности мощности на активной части мишени ~ 120 Вт/см². Скорость напыления пленки

при этом составила ~ 0.04 мкм/мин. Следует отметить, что созданное при такой большой удельной мощности облако плазмы служило дополнительной защитой против окисления магния. Использовались стандартные подложки из монокристаллического сапфира с ориентацией поверхности ($1\bar{1}02$). Несмотря на большое отличие параметров решетки сапфира ($R3c$, $a = 4.76$ Å, $c = 12.99$ Å) и MgB_2 ($R6mm$, $a = 3.09$ Å, $c = 3.52$ Å), согласно первым сообщениям, пленки MgB_2 на монокристаллических подложках сапфира являются одними из лучших. Подложки приклеивались к столику нагревателя при помощи проводящего серебряного клея для обеспечения хорошего теплового контакта со столиком. Температура столика контролировалась при помощи термопары.

Наилучшие пленки получены, когда температура подложек в процессе напыления составляла 200°C и лишь на финальной стадии повышалась до 600°C на несколько секунд. При этом заключительном in-situ отжиге плазменный разряд не выключался. Обратное охлаждение пленки до 200°C осуществлялось в течение 3.5 мин.

Рентгеновские дифракционные спектры такой пленки в геометрии $\theta-2\theta$ сканирования снимались на автоматизированном рентгеновском аппарате ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором (верхняя кривая на рис.1а). Использовалось излучение хрома ($\lambda_{K\alpha} = 2.285$ Å), которое более эффективно для исследуемых тонких пленок из-за малой поглощающей способности входящих в них элементов (Mg, B). Сильно уширенные дифракционные рефлексы ($1\bar{1}00$) и ($1\bar{1}01$) пленки MgB_2 хорошо видны на фоне интенсивных пиков ($1\bar{1}02$) и ($2\bar{2}04$) дифракции от подложки Al_2O_3 . Узкий пик, отмеченный звездочкой, соответствует или остаткам чистого магния, или является пиком ($2\bar{2}04$) Al_2O_3 на линии K_β , которая не полностью отрезана монохроматором. Сильное уширение пиков MgB_2 указывает на мелкозернистость пленки. Они находятся на тех же местах, что и соответствующие пики кристаллического MgB_2 , представленные на нижнем спектре, то есть параметры кристаллической решетки пленки не отличаются сильно от их объемных значений и могут быть оценены как $a = 3.07$ Å, $c = 3.49$ Å. По уширению пика ($1\bar{1}01$) пленки можно оценить средний размер зерен $D = d^2/(B - B_0) = 110$ Å, где $d = 2.12$ Å – соответствующее межплоскостное расстояние, $B = 0.06$ Å – полуширина пика, $B_0 = 0.02$ Å – поправка на аппаратное уширение линий. Эта оценка близка к аналогичным оценкам размера зерен, подтвержденным прямыми электронномикроскопическими наблюдениями [6].

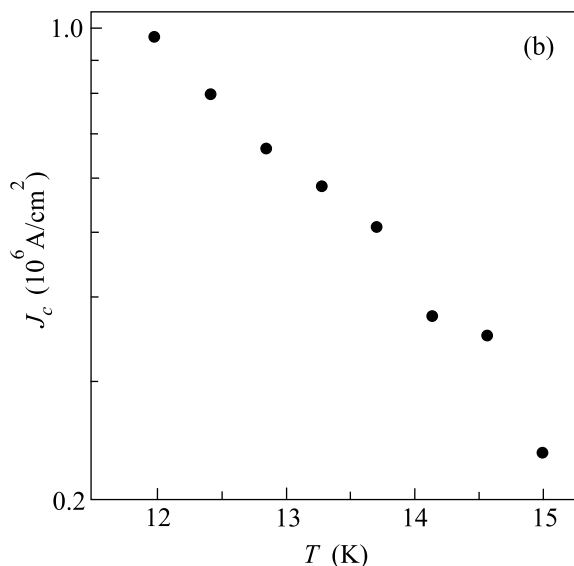


Рис.3. (а) Наблюдение проникновения перпендикулярного магнитного поля в отожженную пленку MgB_2 , $H = 60$ Э, $T = 12$ К (стрелка 1 отмечает край образца, стрелка 2 – фронт проникновения магнитного поля); (b) зависимость критического тока этой пленки от температуры, построенная по совокупности таких наблюдений

Электросопротивление пленок измерялось обычным четырехточечным методом при рабочем токе 10 мкА. Контакты изготавливались методом ультразвукового лужения индием. Попытки использования обычной серебряной пасты не давали удовлетворительных результатов, по-видимому, из-за наличия слоя окисла на поверхности пленок. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$

описываемой выше пленки представлена кривой ($\times 3$) на рис.2. Оно оказывается практически постоянным во всем температурном интервале вплоть до начала сверхпроводящего перехода при 23.7 К. Полученная величина превышает ρ кристаллического MgB_2 при 40 К более чем в 100 раз (см. на рис.2 кривую ($\times 40$) для мишени и данные работы [16]) и соответствует ρ полученных в работе [6] пленок с малым содержанием кислорода. Для полноты картины на рис.2 показано также $\rho(T)$ пленки, не подвергавшейся финальному in-situ отжигу (верхняя кривая с меткой ($\times 1$)), с началом сверхпроводящего перехода только при 3.6 К и гораздо большей величиной ρ , соответствующей полученной в работе [6] пленке с повышенным содержанием кислорода. Независимость сопротивления от температуры свидетельствует о малости длины свободного пробега электронов в полученных пленках, что очень важно для увеличения H_{c2} и расширения диапазона высокополевой сверхпроводимости [6].

Однородность и критические токи пленки, подвергавшейся in-situ отжигу, исследовались при помощи наблюдения проникновения в нее перпендикулярного магнитного поля магнитооптическим методом [17, 18]. Такие исследования необходимы для установления макроскопического характера распределения сверхпроводящих токов в образце и впервые использовались для анализа пленок MgB_2 в работе [6]. Наблюдаемая картина (рис. 3а) типична для сверхпроводников 2 рода и полностью повторяет хорошо изученное в последнее время проникновение магнитного поля в тонкие пленки высокотемпературных сверхпроводников [19, 20]. Следует обратить внимание на проникновение поля от верхнего (на рисунке) края образца, который проявляется как светлая полоса за счет концентрации магнитного поля. Проникающий поток виден как светлая область с градиентом яркости от края к темной мейсснеровской области в центре образца (большая яркость соответствует более высокому значению перпендикулярного поля в образце). Наблюдаемые там зубья плоскостных доменов в индикаторной пленке не должны быть спутаны с неоднородностями магнитного поля в сверхпроводнике. Значение критической плотности тока j_c , определенное по полю проникновения на 0.9 ширины образца $Hr \simeq j_c h$, где толщина пленки $h = 1$ мкм, составило 10^6 А/см 2 при температуре 12 К, и быстро падает более чем в 5 раз к 15 К (рис.3б). Нужно отметить исключительно ровный фронт магнитного потока на рис.3а, что свидетельствует о высокой однородности сверхпроводящих параметров и микроструктуры нашей пленки. Этот результат контрастирует с недавним сообщением о

аналогичных наблюдениях проникновения магнитного поля в пленку MgB_2 , полученную импульсным лазерным распылением [21]. Обнаруженные там неоднородности распределения магнитного потока с характерными параболическими усами на дефектах типичны для пленок с каплями, присущими лазерному распылению (см., например, наблюдения на пленках $YBa_2Cu_3O_7$ [20]).

4. Таким образом, с использованием уникальной лабораторной установки магнетронного напыления и новых композитных мишеней $Mg-MgB_2$ удалось получить качественные пленки MgB_2 на монокристаллических сапфировых подложках. По своим сверхпроводящим характеристикам пленки соответствовали лучшим пленкам MgB_2 , полученным *in-situ* при помощи импульсного лазерного распыления. То, что сравнительно низкая критическая температура наших пленок была такой же, как и у других *in-situ* пленок, примерно 24 К, позволяет предположить наличие единого механизма, лимитирующего ее во всех таких пленках независимо от способа их получения. Возможно, существенным фактором здесь является обнаруженная малая величина зерен, которая, как видно из постоянства $\rho(T)$ выше T_c , меньше длины свободного пробега электронов. Основным достоинством наших пленок является присущая методу плазменного напыления их высокая однородность, которая подтверждена наблюдением проникновения в них магнитного потока магнитооптическим методом.

Авторы выражают признательность В. В. Кольшеву за проведение работ по синтезу мишеней, В. Н. Шилову за техническую помощь при напылении пленок, И. И. Зверьковой и Г. Е. Абросимовой за помощь в рентгеновских исследованиях, и В. А. Обознову за участие в резистивных измерениях. Авторы благодарят проф. В. В. Рязанова за помощь в организации работы и обсуждении ее результатов.

Работа поддержана Госпрограммой РФ “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Высокотемпературная сверхпроводимость”.

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature* **410**, 63 (2001).
2. D. C. Larbalestier, M. O. Rikel, L. D. Cooley et al., *Nature* **410**, 186 (2001); также cond-mat/0102216.
3. P. C. Canfield, D. K. Finnemore, S. L. Bud'ko et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2423 (2001); также cond-mat/0102289.
4. W. N. Kang, H.-J. Kim, E.-M. Choi et al., cond-mat/0103179 (2001); *Science on-line* 12 Apr. 2001; 10.1126/science.1060822 (cond-mat/0104266).
5. A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders et al., cond-mat/0103198; *Physica C* **353**, 1 (2201).
6. C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi et al., cond-mat/0103425 (submitted to *Nature*).
7. H. M. Christen, H. Y. Zhai, C. Cantoni et al., cond-mat/0103478 (submitted to *Physica C*).
8. S. R. Shindle, S. B. Ogale, R. L. Greene et al., cond-mat/0103542.
9. D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brinkman et al., cond-mat/0103543.
10. M. Paranthaman, C. Cantoni, H. Y. Zhai et al., cond-mat/0103569 (submitted to *Appl. Phys. Lett.*).
11. G. Grassano, W. Ramadan, V. Ferrando et al., cond-mat/0103572.
12. H. Y. Zhai, H. M. Christen, L. Zhang et al., cond-mat/0103588 (submitted to *Appl. Phys. Lett.*).
13. H. Y. Zhai, H. M. Christen, L. Zhang et al., cond-mat/0103618 (submitted to *Appl. Phys. Lett.*).
14. S. H. Moon, J. H. Yun, H. N. Lee et al., cond-mat/0104230.
15. A. V. Pronin, A. Pimenov, A. Loidl, and S. I. Krasnovobodtsev, cond-mat/0104291.
16. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, I. I. Zver'kova, and M. P. Kulakov, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 601 (2201); также cond-mat/0104323.
17. L. A. Dorosinskii, M. V. Indenbom, V. I. Nikitenko et al., *Physica C* **203**, 149 (1992).
18. M. R. Koblischka and R. J. Wijngaarden, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 199 (1995).
19. E. H. Brandt, M. V. Indenbom, A. Forkl, *Europhys. Lett.* **22**, 735 (1993).
20. Th. Schuster, M. V. Indenbom, M. R. Koblischka et al., *Phys. Rev.* **B49**, 3443 (1994).
21. T. H. Johansen, M. Baziljevich, D. V. Shantsev et al., cond-mat/0104113 (submitted to *Nature*).