

05;12

## Сверхпроводящие пленки с критической температурой 39 К, полученные из стехиометрических мишеней $MgB_2$

© С.И. Красносвободцев, А.В. Варлашкин, Н.П. Шабанова, А.И. Головашкин

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: varlash@sci.lebedev.ru

(Поступило в Редакцию 28 января 2003 г.)

Методом импульсного лазерного распыления стехиометрических мишеней  $MgB_2$  и последующей термической обработки аморфного вещества  $Mg-B$ , осажденного на подложки  $MgO$  (111), были синтезированы ориентированные пленки высокотемпературного сверхпроводника  $MgB_2$ . Критическая температура пленок зависела от чистоты используемых для распыления мишеней. Применяв вакуумную очистку порошка бора, удалось добиться низкого уровня загрязнения мишеней и в результате получать пленки  $MgB_2$  с критической температурой, превышающей 39 К, и резким индуктивным переходом. Отношение сопротивления при комнатной температуре к остаточному имело высокое значение (более 3), что свидетельствует о хорошем качестве пленок.

### Введение

С момента открытия сверхпроводимости в  $MgB_2$  [1], имеющем наивысшую среди бескислородных сверхпроводников критическую температуру (около 40 К), получение высококачественных пленок этого соединения, необходимых для фундаментальных исследований и практических приложений, остается одной из важнейших задач. Экспериментаторам, занимающимся синтезом пленок  $MgB_2$ , приходится сталкиваться с несколькими серьезными трудностями. Основные проблемы связаны с высокой способностью  $Mg$  к окислению и его сильной по сравнению с бором летучестью при высоких температурах. Избежать загрязнения пленки кислородом можно при использовании высоковакуумных установок и очень чистых материалов при напылении. Необходимое содержание  $Mg$  в пленке обеспечивают с помощью отжига первично осажденной аморфной пленки  $B$  или  $Mg-B$  в замкнутом объеме [2–9]. Сокращения потерь  $Mg$  добиваются и выращиванием сверхпроводящих пленок  $MgB_2$  непосредственно во время напыления при значительно более низкой по сравнению с синтезом массивных материалов температуре [9–12]. Однако сильное снижение температуры затрудняет процесс кристаллизации, что в конечном итоге сказывается на сверхпроводящих параметрах пленок. Высококачественные пленки  $MgB_2$  были получены при разложении бороводородов [13]. Обеспечить одновременно высокую температуру подложки и высокое давление паров  $Mg$  вблизи ее поверхности позволило проведение процесса при высоком, почти атмосферном давлении буферного газа. Очевидно, что для получения пленок импульсным лазерным испарением, катодным распылением, электронно-лучевым (или термическим) испарением и рядом других широко распространенных методов такое давление неприемлемо.

Таким образом, общее направление поиска оптимальных режимов синтеза пленок  $MgB_2$  указанными методами представляется более или менее ясным (высокое давление и температура осаждения). Однако на этом пути возникают частные трудности, без преодоления которых достижение хороших результатов оказывается невозможным. Одна из таких трудностей, как упоминалось выше, связана с необходимостью использования очень чистых материалов при напылении, в частности, с получением высокочистых мишеней для импульсного лазерного распыления.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований режимов синтеза пленок  $MgB_2$ , полученных с помощью импульсного лазерного распыления из мишеней  $MgB_2$  и последующей термической обработки в парах  $Mg$ .

### Эксперимент

При напылении использовались твердотельные лазеры с длиной волны  $1.06 \mu m$ , длительностью импульса 10 ns при частоте повторения 30 Hz. Плотность энергии лазерного излучения на мишени составляла  $30 J/cm^2$ . Применялось как прямое осаждение, так и двухлучевая схема [14]. Напыление проводилось в вакуумной установке с остаточным давлением  $10^{-8}$  Torr. Критическая температура пленок измерялась стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе, а однородность их сверхпроводящих свойств контролировалась измерением магнитной восприимчивости на переменном токе. Структурный анализ осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра.

Выше было отмечено, что при двухстадийном методе получения  $MgB_2$  пленок производится осаждение либо пленки аморфного  $B$ , либо аморфной пленки  $Mg-B$  с последующей их термической обработкой в парах  $Mg$ . Анализ литературных данных показывает, что  $MgB_2$

пленки, синтезированные в результате отжига пленок аморфного В, имеют более высокое качество, чем пленки, полученные из Mg–В. В частности, критическая температура последних оказывается примерно на два градуса ниже. В то же время для получения высококачественных пленок MgB<sub>2</sub> за один цикл (без дополнительной термообработки) использование стехиометрических мишеней представляется более перспективным.

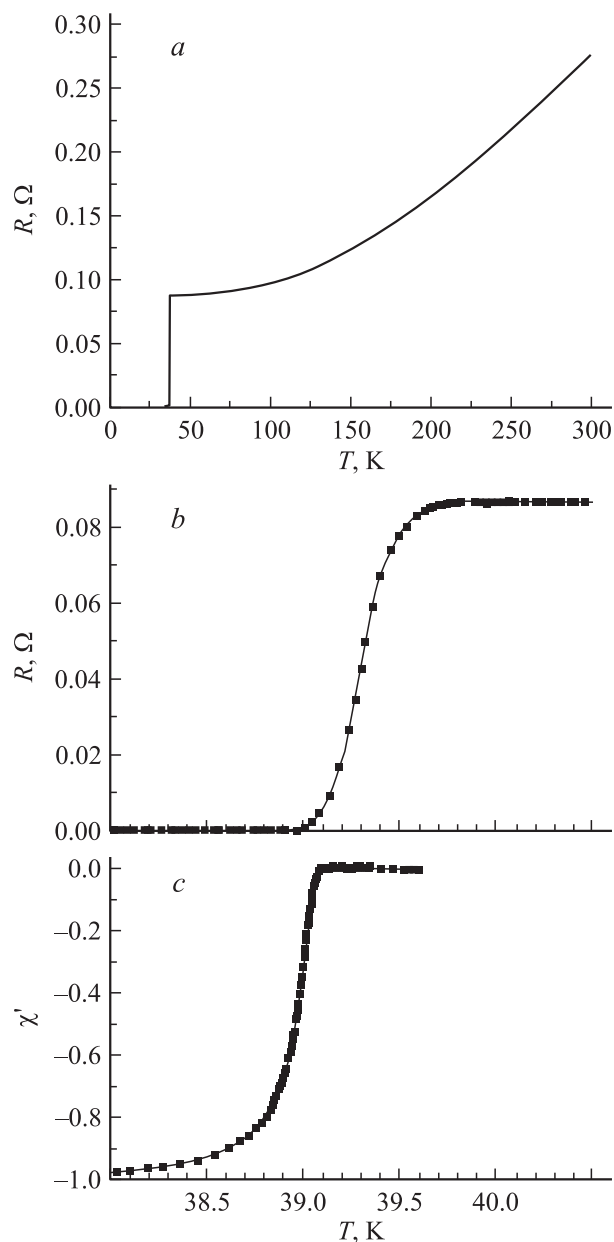
Как показали наши эксперименты, главной причиной снижения критической температуры пленок, синтезированных из аморфной пленки Mg–В, является ее загрязнение примесями из мишени.

Пленки осаждались на монокристаллические подложки MgO (100) и (111) при комнатной температуре в вакууме. Для термообработки пленки с кусочками Mg (99.9%) помещались в ниобиевые капсулы. Отжиг проводился в отпаянных кварцевых ампулах в атмосфере Ar при температуре 900°C в течение 15–60 min. При использовании мишеней, приготовленных из порошка MgB<sub>2</sub> фирмы „Alfa Aesar“ с добавкой порошка В (99.9%) для связки, вакуум во время напыления падал до 10<sup>-5</sup> Торр. Критическая температура таких пленок после термообработки составляла 33–34 К, отношение сопротивления при комнатной температуре к остаточному (*RRR*) было от 1 до 1.5, хотя ширина индуктивного и резистивного перехода ( $\Delta T_c$ ) не превышала 1 К. Мишени, приготовленные по стандартной технологии из В (99.9%), позволили проводить напыление в вакууме 5 · 10<sup>-6</sup> Торр. Критическая температура пленок увеличилась до 37 К, до 2.5 возросло *RRR*. Для дальнейшего улучшения чистоты мишеней мы использовали вакуумную очистку порошка В, а также прогрев мишени в высоком вакууме перед последней ее термообработкой в парах Mg. При распылении таких мишеней нам удалось проводить осаждение аморфной пленки Mg–В в вакууме 4 · 10<sup>-7</sup> Торр, а в результате отжига воспроизводимо получать пленки MgB<sub>2</sub> с  $T_c > 30$  К. На рис. 1, *a* и *b* показаны температурная зависимость сопротивления и кривая сверхпроводящего перехода пленки толщиной около 1000 Å на подложке MgO (111). Переход заканчивался при  $T = 39$  К, ширина перехода  $\Delta T_c = 0.4$  К. Отношение сопротивлений *RRR* для такой пленки составляло 3.2. Достаточно резким для пленки такой толщины был переход, измеренный по магнитной восприимчивости (рис. 1, *c*).

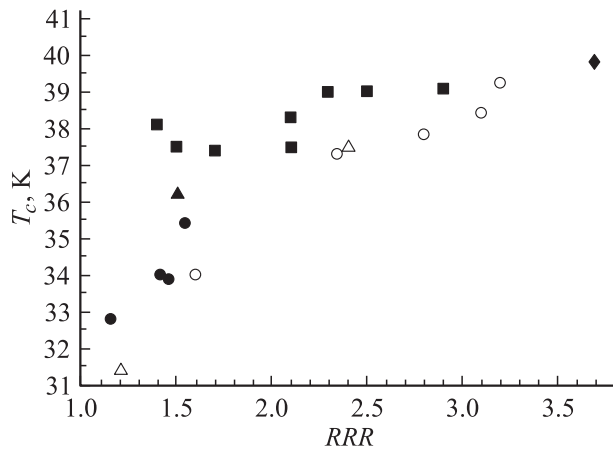
Как показал рентгеновский анализ пленки, выращенные на MgO (111), были хорошо текстурированы осью *c* в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. На дифрактограмме  $\theta$ – $2\theta$  сканирования присутствовали только пики отражения от плоскостей (000*l*).

Результаты данной работы, а также анализ литературных данных позволяют сделать простой вывод. Для получения пленок MgB<sub>2</sub> с высокой критической температурой необходимо предъявлять жесткие требования к чистоте условий синтеза. Очень важна чистота мишени. Однако одного этого условия недостаточно. Боль-

шое значение имеют температурные режимы синтеза (в одностадийном процессе соотношение температуры и давления буферного газа), а также выбор материала и ориентации подложки. Именно от подложки зачастую зависит общая дефектность пленки. На рис. 2 представлены корреляция критической температуры и отношения сопротивлений *RRR* для MgB<sub>2</sub> пленок, выращенных на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентацией (1102) и (0001), а также MgO с ориентацией (100) и (111). Обращает на себя внимание тот факт, что при одинаковой критической температуре *RRR* у пленок на сапфире существен-



**Рис. 1.** *a* —сверхпроводящие и транспортные свойства пленки MgB<sub>2</sub>, выращенной на подложке MgO (111); *b* — температурная зависимость сопротивления, *c* — сверхпроводящий переход. Температурная зависимость магнитной восприимчивости на переменном токе.



**Рис. 2.** Корреляция критической температуры  $T_c$  и отношения  $RRR$  сопротивления при комнатной температуре к остаточному для пленок  $MgB_2$ , выращенных на подложках  $Al_2O_3$  (заполненные символы) и  $MgO$  (открытые символы). ● и ○ — данные настоящей работы, ■ — данные работ [2,8], ▲ и △ — данные работы [9], ◆ — данные работы [13].

но ниже, чем у пленок на окиси магния. На наш взгляд, данный факт нельзя объяснить погрешностью измерений или различиями в режимах синтеза пленок у различных авторов. Более низкое значение  $RRR$  у пленок  $MgB_2$ , выращенных на сапфире, по видимому, связано с влиянием подложки, а именно с химическим взаимодействием  $Mg$  и  $Al_2O_3$  [13,15], и обусловлено качеством межзеренных границ.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что нам удалось преодолеть проблему загрязнения пленок  $MgB_2$  при их двухстадийном синтезе из массивных образцов  $MgB_2$ . На подложках  $MgO$  (111) были получены текстурированные пленки с критической температурой выше 39 К и высоким значением отношения сопротивления при комнатной температуре к остаточному. Достигнутый результат важен с точки зрения перспектив выращивания пленок  $MgB_2$  методом импульсного лазерного распыления за один цикл, без применения дополнительной термической обработки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17353) и Госконтракта (№ 40.0121.1.11.46) „Управляемая сверхпроводимость“.

## Список литературы

- [1] Nagamatsu J., Nakagava N., Muranaka T. et al. // Nature. 2001. Vol. 410. P. 63–64.
- [2] Kang W.N., Kim H.-J., Choi E.-M. et al. // Science. 2001. Vol. 292. P. 1521–1523.
- [3] Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H. et al. // Nature. 2001. Vol. 411. P. 558–560.
- [4] Paranthaman M., Cantoni C., Zhai H.Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. N 23. P. 3669–3671.

- [5] Moon S.H., Yun J.H., Lee H.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 15. P. 2429–2431.
- [6] Zhai H.Y., Christen H.M., Zhang L. et al. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16. P. 2759–2762.
- [7] Plecenik A., Satrapinsky L., Kus P. et al. // cond-mat/0105612.
- [8] Kang W.N., Choi E.-M., Kim H.-J. et al. // cond-mat/0209226.
- [9] Ferrando V., Amoruso S., Bellingeri E. et al. // cond-mat/0210048.
- [10] Ueda K., Naito M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2046–2048.
- [11] Grassano G., Ramadan W., Ferrando V. et al. // Superconductor Sci. and Tech. 2001. Vol. 14. N 9. P. 762–764.
- [12] Ueda K., Naito M. // cond-mat/0203181.
- [13] Zeng X., Pogrebnyakov A., Kotcharov A. et al. // Nature Materials. 2002. Vol. 1. P. 35–38.
- [14] Golovashkin A.I., Ekimov E.V., Krasnosvobodtsev S.I. et al. // Physica C. 1989. Vol. 162–164. P. 715–716.
- [15] Tian W., Pan Q., Bu S.S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. N 4. P. 685–687.