

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 73.40.Ns, 74.25.Op, 74.25.Wx, 74.62.Bf, 74.70.Ad, 74.78.Na, 85.25.Am

### Структура и свойства кислородосодержащих плёнок диборида магния ( $MgB_2$ )

Т. А. Прихна, А. П. Шаповалов, А. В. Шатерник, М. Эйстерер\*,  
В. Е. Шатерник\*\*, В. В. Ковыляев\*\*\*

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2,  
04074 Киев, Украина*

*\*Atominstytut, Vienna University of Technology,  
Stadionallee, 2,  
1020 Vienna, Austria*

*\*\*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

*\*\*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Акад. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

В работе приведены результаты исследования структуры, фазового состава, рельефа и сверхпроводящих характеристик кислородосодержащих тонких плёнок диборида магния ( $MgB_2$ ), осаждённых на диэлектрическую подложку посредством магнетронного распыления диборид-магниевого мишеней. Показана возможность формирования в процессе осаждения и отжига плёнок различной степени кристаллического совершенства и фазового состава в зависимости от условий осаждения и отжига. В плёнках возможна реализация различных комбинаций центров пиннинга вихрей Абрикосова (в местах флуктуаций критической температуры сверхпроводящего перехода ( $\delta T_c$ -тип) и в местах флуктуаций длины свободного пробега ( $\delta l$ -тип)), на возникновение и плотность которых влияют условия синтеза плёнок. Показано, что осаждённые плёнки состоят из сверхпроводящей матрицы, представляющей собой твёрдый раствор кислорода в решётке диборида магния типа  $MgB_xO_y$ ; при этом плотность сверхпроводящего критического тока плёнок может достигать значений  $1,8 \cdot 10^{11}$ – $8,2 \cdot 10^{10}$  А/м<sup>2</sup> при 10 К и  $8 \cdot 10^{10}$ – $2,8 \cdot 10^{10}$  А/м<sup>2</sup> при 20 К в полях 0–1 Тл (при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно плоскости подложки).

У роботі наведено результати дослідження структури, фазового складу, рельєфу та надпровідних характеристик кисневмісних тонких плівок ди-

бориду магнію ( $\text{MgB}_2$ ), осаджених на діелектричне підложжя шляхом магнетронного розпорощення диборид-магнійових мішеней. Показано можливість формування в ході осадження та відпалу плівок різного ступеня кристалічної досконалости та фазового складу залежно від умов осадження та відпалу. В плівках можлива реалізація різних комбінацій центрів пінінгу Абрикосових вихорів (в місцях флуктуацій критичної температури надпровідного переходу ( $\delta T_c$ -тип) та в місцях флуктуацій довжини вільного пробігу ( $\delta l$ -тип)), на появу та густину котрих впливають умови синтезу плівок. Показано, що осаджені плівки складаються з надпровідної матриці, яка являє собою твердий розчин кисню в ґратниці дибориду магнію типу  $\text{MgB}_x\text{O}_y$ ; при цьому густина надпровідного критичного струму плівок може сягати значень  $1,8 \cdot 10^{11}$ – $8,2 \cdot 10^{10}$  А/м<sup>2</sup> при 10 К і  $8 \cdot 10^{10}$ – $2,8 \cdot 10^{10}$  А/м<sup>2</sup> при 20 К в полях 0–1 Тл (при орієнтації зовнішнього магнетного поля перпендикулярно площині підложжя).

The paper presents the results of investigation of crystal structure, phase content, roughness, and superconducting characteristics of the oxygenated thin films of magnesium diboride ( $\text{MgB}_2$ ), which are deposited on the dielectric wafers by a magnetron sputtering of the magnesium diboride targets. As demonstrated, the thin films with various degree of perfection of crystal structure and phase composition can be fabricated depending on the parameters of the deposition and annealing processes. Depending on the synthesis conditions, the various types of the vortex pinning can be realized in the films, namely, the pinning at places of fluctuation of the superconducting critical temperature ( $\delta T_c$ -type) and the pinning at the places of fluctuation of the mean free path ( $\delta l$ -type). As shown, the deposited thin films consist of the superconducting matrix, which is a solid solution of the oxygen within the magnesium diboride crystal lattice such as  $\text{MgB}_x\text{O}_y$ . The density of superconducting critical currents in these films reaches values up to  $1.8 \cdot 10^{11}$ – $8.2 \cdot 10^{10}$  А/м<sup>2</sup> at 10 K and  $8 \cdot 10^{10}$ – $2.8 \cdot 10^{10}$  А/м<sup>2</sup> at 20 K in the fields of 0–1 T (if an external magnetic field is oriented in parallel for the wafer surface).

**Ключевые слова:** сверхпроводимость, пиннинг, плотность критического тока, оже-спектроскопия, тонкая плёнка, диборид магния.

*(Получено 15 декабря 2014 г.; окончат. вариант — 12 февраля 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие сверхпроводящих свойств диборида магния ( $\text{MgB}_2$ ) привлекло внимание исследователей всего мира к изучению этого соединения и материалов на его основе, синтезированных различными методами. Одной из наиболее перспективных областей практического применения материалов из диборида магния является сверхпроводниковая электроника [1–3]. Базисом для использования сверхпроводящих соединений в электронных устройствах является разработка и создание технологии получения тонких плёнок и гетероструктур на их основе, которые, как правило, осаждают на

диэлектрическую подложку.

Из-за того, что магний чрезвычайно химически активен, технологии приготовления тонких плёнок диборида магния базируются на применении методов осаждения с использованием испарения его компонент. Среди таких методов — совместное испарение компонент из резистивных испарителей [4], а также испарение одного из компонентов из резистивного испарителя, а другого с помощью электронной пушки [5], лазерное осаждение с последующим *ex situ* отжигом [6], молекулярно-лучевая эпитаксия [7], магнетронное распыление мишеней [8, 9], осаждение путём гибридного физико-химического испарения (hybrid physical-chemical vapour deposition (HPCVD)) [10–13]. Каждый метод имеет преимущества и недостатки, для сравнения в табл. 1 приведены некоторые, взятые из литературы, характеристики сверхпроводящих плёнок MgB<sub>2</sub>, полученных этими методами. Отметим, что метод HPCVD является одним из наиболее перспективных, в частности, он позволяет реализовать эпитаксиальный рост.

**ТАБЛИЦА 1.** Методы осаждения, тип подложки и сравнительные характеристики MgB<sub>2</sub> плёнок: температура перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ), плотность критического тока ( $J_c$ ), толщина плёнки.

Метод	$T_c$ , К	$J_c(0)$ , А/см <sup>2</sup> ( $T = 4,2$ К)	Подложка	Толщина плёнки, нм	Лит. источн.
Совместное испарение из резистивных испарителей с последующим отжигом	35,6	$5 \cdot 10^6$	Сапфир	20	[4]
Испарение из резистивного испарителя и электронной пушкой с последующим отжигом	38	$10^6$	Сапфир	300	[5]
Лазерное импульсное осаждение с отжигом	32	$10^6$	Сапфир	100	[6]
Молекулярно-лучевая эпитаксия	21	$5 \cdot 10^5$	Сапфир	10	[7]
Магнетронное распыление мишеней	33	$2 \cdot 10^6$	Сапфир	100	[9]
HPCVD	39	$3 \cdot 10^7$	SiC	100	[11]
HPCVD	34	$10^6$	Сапфир	7,5	[10]
HPCVD	38–42	$4,5 \cdot 10^7$ (при 5 К)	Сапфир	20	[12]
HPCVD с допированием углеродом	36,9	$5 \cdot 10^7$ (при 5 К)	Сапфир	100	[13]

В данной работе мы применяем магнетронный метод получения плёнок на постоянном токе (DC), распыляя мишень  $\text{MgB}_2$ , синтезированную из исходных компонентов (Mg и B) методом горячего прессования (30 МПа). Осаждение тонких плёнок  $\text{MgB}_2$  производится на холодную диэлектрическую подложку, что позволяет блокировать нежелательное реиспарение магния в процессе осаждения его на подложку. Впоследствии плёнки отжигают *in situ*. Технология магнетронного распыления относительно проста с точки зрения аппаратного исполнения и контроля параметров процесса осаждения, даёт возможность вносить в синтезируемые плёнки различные добавки в необходимых количествах и перспективна для промышленного применения. При этом в широких пределах допускается изменение скорости осаждения тонких плёнок на подложку, что, как известно, даёт возможность эффективно изменять средний размер зёрен в формирующихся плёнках и, соответственно, количество и свойства межзёренных границ, т.е. влиять на пиннинг вихрей Абрикосова и, следовательно, на величину плотности сверхпроводящего критического тока  $J_c$  в этих плёнках.

Известно, что особо чистые монокристаллические (или приближающиеся к ним) образцы диборида магния не обладают высокими сверхпроводящими характеристиками [14], такими как плотность сверхпроводящего критического тока ( $J_c$ ), верхнее критическое магнитное поле ( $H_{c2}$ ) и поле необратимости ( $H_{irr}$ ). Данные характеристики могут быть повышены путём создания в материале  $\text{MgB}_2$  (например, в тонких плёнках) определённых дефектов структуры, т.н. центров пиннинга вихрей Абрикосова. Рекордные значения величины критического магнитного поля  $H_{c2} = 70$  Тл были достигнуты в образцах плёнок  $\text{MgB}_2$ , допированных углеродом, за счёт образования регулярной структуры дефектов (параллельных полос  $\text{MgB}_2\text{C}_2$  толщиной 2–3 нм, сформированных через каждые 5–10 нм в матрице  $\text{MgB}_2$ ) [13].

В то же время важно отметить, что в процессе работы над повышением значений критических характеристик диборида магния было обнаружено, что образцы с высокими сверхпроводящими критическими параметрами содержат достаточно большое количество кислорода, что в последнее время является предметом оживлённой дискуссии в литературе [15–18]. Так, в работе [15] приводятся свидетельства в пользу того, что материал на основе диборида магния, синтезированный с применением высоких давлений, содержит включения кислорода в виде Mg–B–O нановключений либо подобного состава слоёв толщиной в несколько нанометров (в зависимости от температуры синтеза). В работе [16] сообщается о том, что наблюдается высокое содержание кислорода в материале в виде  $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$  преципитатов. В работе [17] обсуждается вопрос о повышенном содержании кислорода и вхождении его в материал в виде

включений MgO малого размера, которые выступают в роли центров пиннинга и т.п. В работе [15] и в работах других авторов обсуждается то обстоятельство, что вследствие наличия очень высокой склонности магния реагировать с кислородом (средства к кислороду), невозможно в принципе создать материал на основе диборида магния без присутствия кислорода в нем, даже, несмотря на то, что используются сверхчистые компоненты и защитная атмосфера. С другой стороны, отмечается, что появляющиеся в материале кислородосодержащие включения (или слои) могут играть положительную роль в повышении величины плотности сверхпроводящих критических токов вследствие того, что они могут служить центрами пиннинга вихрей Абрикосова, если их размеры соизмеримы с длиной когерентности в дибориде магния. В случае синтеза диборида магния методом горячего прессования [18] достигается плотность критического тока в нем  $J_c = 0,3-0,2$  MA/cm<sup>2</sup> при 20 К в полях 0–1 Тл, при этом в материале мишени присутствует большое количество включений, содержащих в том или ином виде кислород.

При исследованиях особенностей структуры массивных керамических образцов диборида магния и изучении взаимосвязи структуры и сверхпроводящих свойств полученных образцов [15, 18] особенно информативным оказалось использование метода Оже-спектроскопии с послойным анализом. Так удалось показать присутствие кислорода в самой сверхпроводящей матрице, а не только на границах зёрен. Удалось также найти взаимосвязь между дисперсностью (и её изменениями) распределения включений высших боридов, кислородизбыточных фаз и сменой механизмов пиннинга вихрей Абрикосова в исследуемом сверхпроводнике от зернограничного к точечному. Любая из перечисленных технологий синтеза плёнок позволяет варьировать их структуру в широких пределах — получать аморфные, поликристаллические (с разным размером зёрен, различной шероховатости), монокристаллические плёнки, менять толщину плёнки. Таким образом, можно экспериментально изучать влияние структуры и толщины плёнок на пиннинг в них вихрей Абрикосова.

Данная статья посвящена исследованию взаимозависимости структуры и сверхпроводящих свойств плёнок диборида магния, осаждённых из мишеней, полученных методом горячего прессования, а также исследованию типа пиннинга вихрей Абрикосова во взаимосвязи с количеством и характером вхождения кислорода в структуру данных плёнок и величиной плотности их сверхпроводящего критического тока  $J_c$ .

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Тонкие плёнки диборида магния MgB<sub>2</sub> осаждались на подложки из

лейкосапфира размером  $8 \times 8 \times 0,2$  мм<sup>3</sup> ориентации (0001) в атмосфере аргона Ar при давлении около 1 Па путём магнетронного распыления мишеней из диборида магния MgB<sub>2</sub>. Мишени были изготовлены методом горячего прессования (при давлении 30 МПа, температуре 800°C в течение 1 часа из смеси аморфного бора и магниевой стружки, взятых в соотношении 1:2 (магний и бор смешивали и измельчали в высокоскоростном планетарном активаторе)). Как показали рентгенографические исследования с использованием метода Ритвельда, доля включений фазы MgO в мишени из диборида магния MgB<sub>2</sub> достигала 24 ат.% на 76 ат.% MgB<sub>2</sub>, при этом плотность критического тока мишени в нулевом магнитном поле в интервале температур 10–33 К варьировалась от  $5 \cdot 10^5$  до  $6 \cdot 10^4$  А/см<sup>2</sup> соответственно.

Распыление данных мишеней выполнялось с помощью DC-магнетрона (магнетрона на постоянном токе) в результате чего происходило осаждение диборида магния на вышеупомянутые подложки, температура подложек могла меняться от комнатной до 800°C. Затем (после напыления на холодную подложку) плёнки отжигали *in situ*. Среднее расстояние от мишени до магнетрона составляло 25 мм. С точки зрения эксплуатационных характеристик используемая мишень демонстрировала стабильность и надёжность в работе, в отличие от случая распыления магнетроном порошкообразного MgB<sub>2</sub> (или смеси порошков магния и бора). При распылении горячепрессованной мишени плазма зажигалась примерно при напряжениях пробоя плазмы (до 1 кВ), в процессе распыления устанавливалось рабочее напряжение порядка 350 В при используемых токах до 0,5 А. При этом плазма горела ровно и стабильно без скачков и срывов. Вследствие того, что материал используемой мишени имел высокую теплопроводность, применялось водяное охлаждение, мишень нагревалась незначительно (температура на поверхности мишени не превышала 100°C). Для выхода на режим квазистехиометрического распыления выполняли, так называемую, «тренировку» мишени в течение не более 0,5 часа для компенсации её поверхностного слоя.

В соответствии с фазовой диаграммой системы Mg–B, приведённой в работе [19], фаза MgB<sub>2</sub> образуется при достаточно высоких температурах, при которых Mg интенсивно сублимирует, в том числе и с подложки в процессе осаждения. Поэтому плёнки осаждались на подложки, имеющие комнатную температуру, с последующим кратковременным (5 мин.) отжигом в атмосфере аргона при давлении  $P = 10$  Па и температуре  $T = 600$ – $650$ °C (плёнки типа I). Для модификации структуры с целью изучения механизмов пиннинга, полученные MgB<sub>2</sub>-плёнки дополнительно отжигали при  $T = 720$ – $750$ °C в течение 7 мин. в парах магния при давлении  $P = 100$  Па (плёнки типа II) и в вакууме при давлении  $P = 0,1$  Па

(плёнки типа III).

Структура образцов изучалась с помощью рентгеновского дифрактометра «STADIP» фирмы «Stoe» (ФРГ) с использованием медного излучения  $CuK_\alpha$ . Диапазон углов, в которых выполняли съёмку рентгенограмм, составлял  $20-90^\circ$ . Для усреднения интенсивности отражения рентгеновского излучения от монокристаллической подложки и плёнки в процессе съёмки подложку с плёнкой вращали вокруг оси, перпендикулярной плоскости подложки. Изучение плёнок с помощью оже-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микрорентгено-спектрального анализа выполняли с помощью установки JAMP-9500F. Оже-спектрометр JAMP-9500F сочетает в одном устройстве оже- и СЭМ-анализаторы и позволяет: (1) использовать в процессе исследования микроанализаторы СЭМ и Оже; (2) протравливать исследуемую поверхность размером  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  ионами Ar непосредственно в процессе исследования, т.е. не вынимая образец из вакуумной камеры анализатора; (3) оже-анализатор обеспечивает высокую локальность экспериментального определения состава небольших объёмов материала: площадью в диаметре вплоть до 10 нм и порядка 1 нм в глубину.

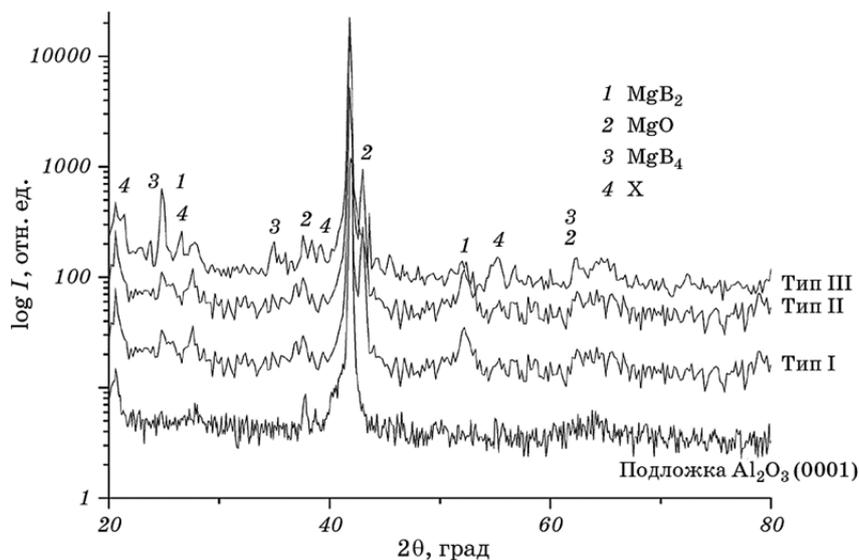
Плотность критического тока плёнок изучали с помощью вибрационного магнетометра VSM фирмы Oxford Instruments 3001 с использованием теоретической модели Бина при двух взаимно перпендикулярных ориентациях магнитного поля относительно плёнки — параллельно и перпендикулярно подложке с плёнкой.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из основных вопросов настоящего исследования было изучение взаимосвязи структурных и сверхпроводящих свойств синтезированных плёнок диборида магния. Исследования структуры плёнок типов I–III методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и оже-спектроскопии приведены на рис. 1–3.

На всех рентгенограммах плёнок наряду с рефлексами подложки было зафиксировано присутствие фаз  $MgB_2$  и  $MgO$ , о чем свидетельствуют рефлексы (001), (002)  $MgB_2$  и (111), (220)  $MgO$ . На рентгенограмме плёнки типа III интенсивность рефлекса (002) при  $2\theta = 51,8^\circ$  несколько снизилась, и рефлекс немного расширился по сравнению с тем же рефлексом плёнок типов I и II. Кроме этого на рентгенограмме плёнки III присутствует ряд дополнительных рефлексов 3, 4 (рис. 1), что свидетельствует о разложении фазы  $MgB_2$ , возможно, с образованием высших боридов и оксидов магния ( $MgB_4$ ,  $MgB_7$ ,  $MgB_{12}$ ,  $MgB_{17}$ ,  $MgB_{20}$ ,  $Mg_3B_2O_6$ ).

Вид поперечного сечения плёнки диборида магния  $MgB_2$  на сап-



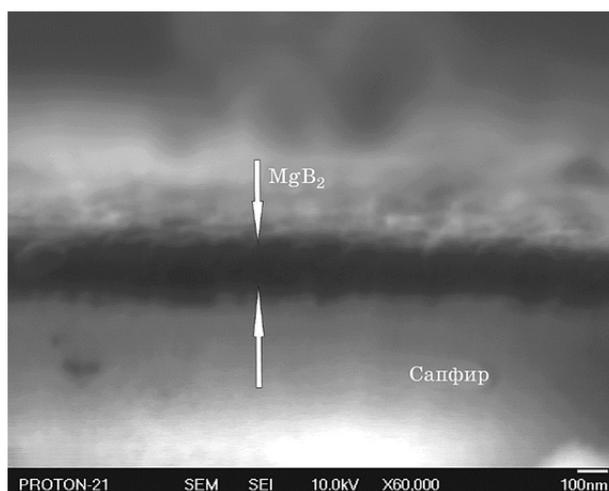
**Рис. 1.** Результаты рентгеновской дифракции тонких плёнок (типов I–III) диборида магния  $\text{MgB}_2$ , осаждённых на подложку из сапфира с ориентацией (001).

фировой подложке, представленный на рис. 2, даёт возможность приблизительно оценить среднюю толщину плёнки (около 140 нм) и её шероховатость (порядка 5–10 нм).

Изображения микроструктуры поверхности плёнок типов I, II и III, полученные с помощью растрового электронного микроскопа до и после послойного травления их ионами аргона, приведены на рис. 3. На рисунках 3, а и 3, ж отображено исходное состояние поверхностей, а на рис. 3, б, г, д, з в режиме SEI отображено состояние поверхности после травления в камере оже-анализатора. На рис. 3, в, е и рис. 3, и приведены изображения трёх типов плёнок после травления в режиме фазового контраста (COMPO) при одинаковом увеличении (в 20000 раз).

При наличии существенной разницы в значениях коэффициентов распыления отдельных компонентов материала плёнки, в поверхностном слое плёнки часто происходит отклонение химического состава от стехиометрического. А также одновременно может иметь место и диффузия легко распыляемого компонента (Mg) из глубины плёнки к поверхности (т.н. восходящая диффузия), которая частично может компенсировать неоднородность химического состава, возникающую при напылении плёнки.

Из анализа изображений на рис. 3, б, г, д, ж следует, что плёнка типа III (отожжённая в вакууме) после травления обладает наибольшей шероховатостью по сравнению с плёнками типа I

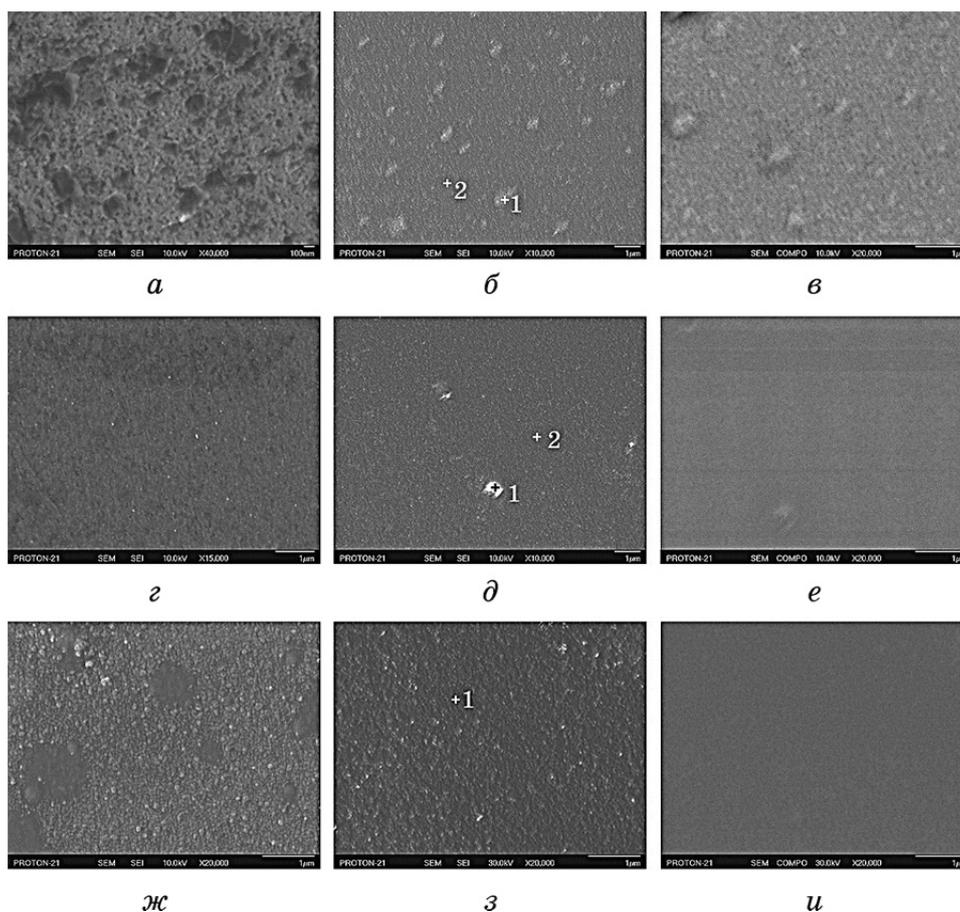


**Рис. 2.** Изображение поперечного сечения плёнки диборида магния  $MgB_2$  на сапфировой подложке, полученное с помощью СЭМ в режиме SEI.

(отожжённая в Ar) и II (отожжённая в парах Mg). На наш взгляд наиболее приемлемым объяснением различного растравливания поверхности плёнок является разная степень совершенства межзёрренных границ, т.е. толщина дефектного (отличающегося по составу и упорядочению) слоя (5–20 нм) между зёрнами или кристаллитами плёнки диборида магния.

Таким образом, разница рельефов, возникающая на поверхности плёнок в результате травления (рис. 3, б, г, з), может быть объяснена различной толщиной дефектных слоёв или толщиной разупорядоченного слоя на границах между зёрнами плёнок, отожжённых в различных условиях, или, так называемой, различной степенью размытости границ между зёрнами. Этим, вероятно, можно объяснить и различие в зависимостях плотности критического тока от внешнего магнитного поля (рис. 4–6), а также изменение типа пиннинга (рис. 8, 9). Как известно, в дибориде магния границы зёрен являются наиболее значимыми центрами пиннинга, и поэтому состояние границ зёрен является определяющим для сверхпроводящих свойств рассматриваемых плёнок.

Анализируя результаты оже-анализа (табл. 2) можно сделать вывод о присутствии достаточно большого количества кислорода в структуре плёнок и описать их состав как  $MgB_xO_y$ . К сожалению, мы не можем говорить о точной стехиометрии в той или иной анализируемой точке (или небольшой области) ввиду отсутствия надёжных эталонов, однако, можно достоверно сравнивать относительное количество того, либо иного элемента. Следует отметить, что оже-метод является очень чувствительным к присутствию лёг-



**Рис. 3.** Изображения, полученные с помощью СЭМ поверхности плёнок диборида магния типа I (*a–в*), типа II (*z–e*), типа III (*ж–и*), в режиме SEI — (*a*), (*б*), (*z*), (*д*), (*ж*), (*з*) и в режиме COMPO — (*в*), (*е*), (*и*); до травления в камере Оже-анализатора — (*a*) и (*ж*), остальные после травления (в Ar). Крестиками и точками 1 и 2 обозначены места, где выполнялся количественный Оже-анализ, результаты которого приведены в табл. 2.

ких элементов, к которым относятся кислород, бор и углерод. Так как анализируется тонкий поверхностный слой, электронный пучок микроскопа не достигает подложки, как и в случае обычного микрорентгеноспектрального анализа, и элементы подложки, на которую напылена плёнка, не присутствуют в спектре.

Контраст, имеющий место на рисунке 3, связан, с одной стороны, с поверхностным рельефом, а с другой, — с различной концентрацией кислорода в центре зёрен и на межзёренных границах, а также с присутствием мелких включений с различным фазовым составом.

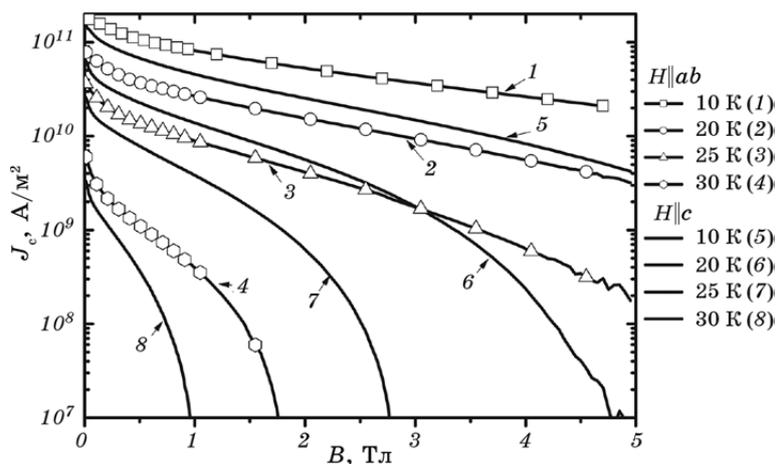
**ТАБЛИЦА 2.** Результаты количественного оже-анализа плёнок после травления. Места анализа обозначены на рис. 3.

Тип плёнки	Тип поля	Относительная концентрация элементов, ат. %			
		V	C	O	Mg
Тип I	Точка 1 (серое поле) рис. 3, б	58,3	10,8	16,6	14,3
	Точка 2 (светлое включение) рис. 3, б	47,9	7,1	31,6	13,4
Тип II	Точка 1 (светлое включение) рис. 3, д	12,6	3,7	51,5	32,2
	Точка 2 (серое поле) рис. 3, д	55,2	6,1	26,6	12,1
Тип III	Точка 1 (серое поле) рис. 3, з	67,6	7,8	12,1	12,5

Анализ изображений поверхности плёнок в режиме фазового контраста (СОМРО) не даёт возможности прояснить ситуацию. Поскольку, с одной стороны, зерна чрезвычайно мелкие, а при больших увеличениях (в 20000–60000 раз) разрешающая способность в данном режиме недостаточна. А с другой — вхождение кислорода в структуру MgV<sub>2</sub> не приводит к существенному изменению  $Z$ , и поэтому плёнки в режиме СОМРО выглядят практически однородными (рис. 3, в, е, и).

Сравнивая изображения на рисунках 3, б, г, д и з (после травления в камере оже-анализатора) можно сделать вывод о том, что в плёнках типа II и III рельеф наиболее чётко выражен, т.е. травление по границам зёрен происходит наиболее интенсивно, что, вероятно, вызвано уменьшением толщины разупорядоченного межзёрненного слоя в результате повторных отжигов, как в вакууме, так и в парах Mg. Вероятно, имеет место сегрегация кислорода, о чём свидетельствует присутствие большого количества мелких более светлых включений с чёткой границей раздела (рис. 3, д, з) в повторно отожжённых плёнках — типа II и III.

Результаты выполненного послойного анализа химического состава плёнок методом оже-спектроскопии, полученные в результате многократного травления, показали, что вблизи поверхности плёнки сильно обогащены кислородом по сравнению с материалом той же плёнки, который находится в глубине. Это объясняется поверхностным окислением в результате хранения плёнок на воздухе (рис. 3, а, ж). Стравливание поверхностного окислённого слоя происходит за несколько циклов. При этом сильно меняется соотношение между Mg, V и O после каждого процесса травления, а затем до-

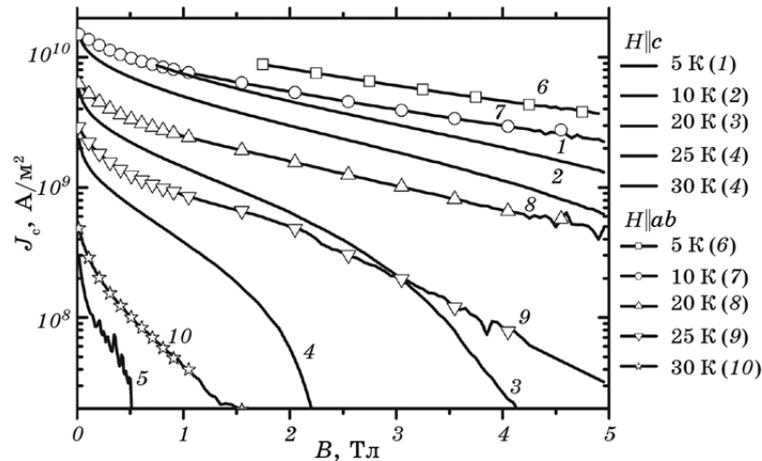


**Рис. 4.** Результаты исследований зависимости плотности сверхпроводящего критического тока от приложенного внешнего магнитного поля  $J_c(B)$  при разных температурах тонкой плёнки диборида магния  $MgB_2$  типа I, осаждённой на подложку из сапфира с ориентацией (0001) при двух взаимно перпендикулярных направлениях магнитного поля  $B$ .

стигаются некоторые соотношения между этими компонентами, которые остаются практически неизменными при дальнейшем многократном травлении, в том числе и количество кислорода. Полученные результаты указывают на то, что, по-видимому, осаждённые плёнки состоят из сверхпроводящей матрицы, представляющей собой твёрдый раствор кислорода в решётке диборида магния типа  $MgB_xO_y$  с дисперсными включениями кислородизбыточных фаз состава  $MgB_xO_{y+\delta}$ . Материал имеет мелкозернистую структуру, причём под воздействием отжигов (в Ar и вакууме) можно влиять на относительный размер областей разупорядочения между зёрнами и на размеры зёрен, а, следовательно, на плотность критического тока и на пиннинг.

Важной особенностью диборида магния является то, что длина когерентности  $\xi$  достигает порядка 3–12 нм. Это означает, что появление любого включения в нём или областей разупорядочения (такого же порядка или больше) может приводить к возникновению локальных флуктуаций (уменьшений) длины свободного пробега ( $\delta l$ -тип) или критической температуры сверхпроводящего перехода ( $\delta T_c$ -тип). Как следствие, в этом месте понижается свободная энергия вихря Абрикосова и возникает пиннинг вихрей Абрикосова — пиннинг  $\delta l$ - или  $\delta T_c$ -типа соответственно. Определения и детальные описания этих типов пиннинга даны в обзоре [20].

Результаты экспериментального исследования зависимости плотности сверхпроводящего критического тока от величины при-



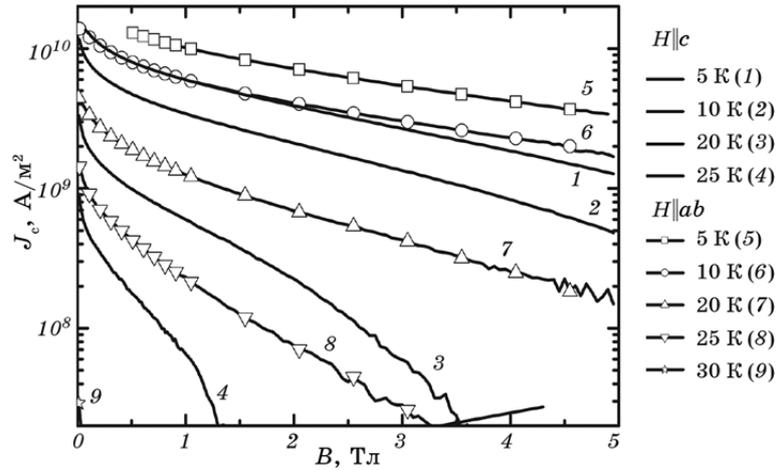
**Рис. 5.** Результаты исследований зависимости плотности сверхпроводящего критического тока от приложенного внешнего магнитного поля  $J_c(B)$  при разных температурах тонкой плёнки диборида магния  $\text{MgB}_2$  типа II, осаждённой на подложку из сапфира с ориентацией (0001) с последующим отжигом в парах магния.

ложенного внешнего магнитного поля и температуры представлены на рис. 4–6. Видно (см. рис. 4), что плотность критического сверхпроводящего тока плёнки типа I (т.е. плёнки после *in situ* отжига) в нулевом магнитном поле ( $B||c$ ) составляет  $1,8 \cdot 10^{11}$  А/м<sup>2</sup> (или  $1,8 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup>) при температуре 10 К.

Видно, что в больших магнитных полях плёнки типа III имеют существенно меньшие значения плотности критического тока по сравнению с плёнками типа II. При этом  $J_c$  у плёнок этих типов (II и III) уменьшилась практически на порядок по сравнению с плёнками типа I (см. рис. 5, 6).

В модели коллективного пиннинга вихрей Абрикосова [21] на фазовой сводной диаграмме механизмов пиннинга вихрей различают следующие области. Область режима пиннинга одиночных вихрей сменяется областью режима пиннинга малых пучков вихрей при поле  $B_{\text{SB}}$  (small bundle-pinning regime). Следующая точка смены областей режимов находится при поле  $B_{\text{LB}}$  (large bundle-pinning regime — пиннинг больших пучков вихрей). Изменения вида зависимости при ещё больших полях могут быть отнесены на счёт появления больших термических флуктуаций [22] при поле  $B_{\text{th}}$  (thermal fluctuation regime).

Итак, в работе [21] показано, что при приложенных полях меньших  $B < B_{\text{SB}}$  механизм одиночного пиннинга вихрей управляет поведением решётки вихрей Абрикосова в исследуемом сверхпроводнике.



**Рис. 6.** Результаты исследований зависимости плотности сверхпроводящего критического тока от приложенного внешнего магнитного поля  $J_c(B)$  при разных температурах тонкой плёнки диборида магния  $MgB_2$  типа III, осаждённой на подложку из сапфира с ориентацией (0001) с последующим отжигом в вакууме.

При этом

$$B_{SB} \propto J_{SV} B_{c2}, \quad (1)$$

где  $J_{SV}$  — плотность критического сверхпроводящего тока в режиме пиннинга одиночных вихрей. При более высоких приложенных полях ( $B > B_{SB}$ )  $J_c(B)$  спадает быстро по экспоненциальному закону:

$$J_c(B) \approx J_c(0) \exp[-(B/B_0)^{3/2}], \quad (2)$$

здесь  $B_0$  — это некий параметр нормировки порядка  $B_{SB}$ .

Согласно работе [23], плотность критического сверхпроводящего тока имеет разную степенную зависимость при разных механизмах пиннинга. Так для случая  $\delta T_c$ -механизма пиннинга  $J_{SV}(T)$  записывается в виде:

$$J_{SV} \propto (1 - t^2)^{7/6} (1 + t^2)^{5/6}, \quad (3)$$

а для случая  $\delta l$ -механизма пиннинга в таком виде:

$$J_{SV} \propto (1 - t^2)^{5/2} (1 + t^2)^{-1/2} \quad (4)$$

(здесь  $t = T/T_c$ ). В результате подстановки этих двух формул в формулу (1) в работе [23] получена формула для температурной зави-

симости точки перегиба  $B_{SB}$ :

$$B_{SB}(T) = B_{SB}(0) \left( \frac{1-t^2}{1+t^2} \right)^{\nu}, \quad (5)$$

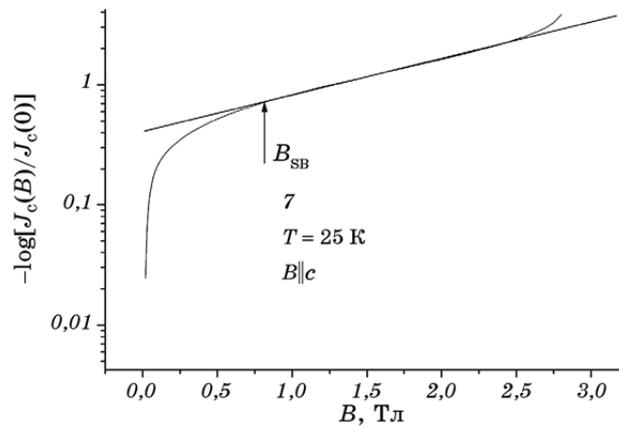
здесь  $\nu = 2/3$  и  $\nu = 2$  для случая  $\delta T_c$ - и  $\delta l$ -механизмов пиннинга соответственно. Согласно формуле (5), в случае  $\delta l$ -механизма пиннинга зависимость  $B_{SB}(T)$  является выпуклой вниз, а в случае  $\delta T_c$ -механизма — выпуклой вверх. Также показано [23], что в реальных сверхпроводящих материалах эти два механизма присутствуют одновременно, вследствие чего  $B_{SB}(T)$  задаётся следующей формулой:

$$B_{SB}(T) = P_1 B_{SB}^{T_c} + P_2 B_{SB}^l, \quad (6)$$

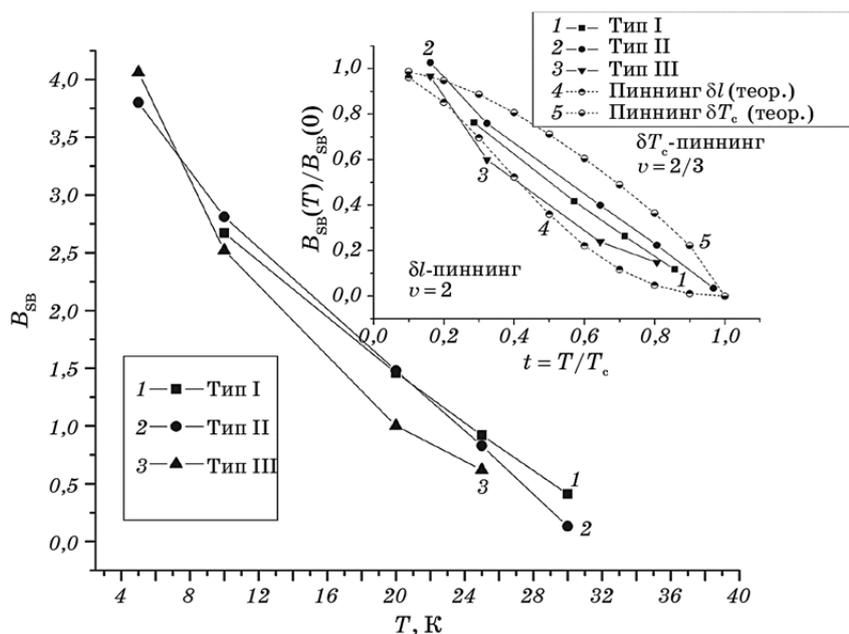
здесь  $P_1 + P_2 = 1$ ,  $P_1, P_2$  — это подгоночные параметры, определяющие парциальный «вес» вклада пиннинга того или другого типа.

Для того чтобы провести такого типа анализ наших экспериментальных кривых, аналогично тому как это сделано в работе [23], мы строили наши зависимости  $J_c(B)$  в двойном логарифмическом масштабе. Типичная кривая в таких координатах приведена на рис. 7. По этим перестроенным кривым определялось положение точки перегиба на кривых  $B_{SB}$ , а затем строились экспериментальные зависимости  $B_{SB}(T)$ . Результаты построения приведены на рис. 8 и 9, там же на вставке приведены соответствующие теоретические кривые для случаев  $\delta T_c$ - и  $\delta l$ -механизмов пиннинга.

Из рисунка 8 видно, что для плёнок типа III превалирующим ти-



**Рис. 7.** Одна из экспериментальных зависимостей  $J_c(B)$ , измеренная при температуре  $T = 25$  К в приложенном магнитном поле  $B$ , параллельном оси  $c$ , т.е. перпендикулярно плоскости плёнки и подложки. Кривая построена в двойном логарифмическом масштабе.

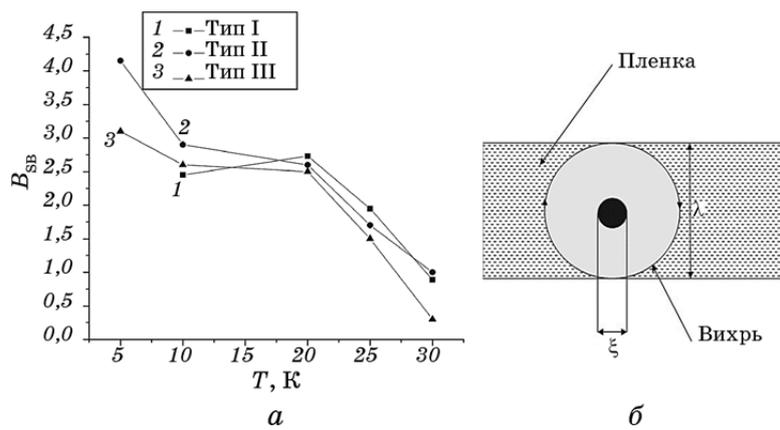


**Рис. 8.** Зависимости  $B_{SB}(T)$  для трёх типов плёнок, построенные по экспериментальным кривым  $J_c(B)$  в полях  $B$ , направленных перпендикулярно плоскости плёнки ( $B \parallel c$ ). На вставке приведены соответствующие теоретические кривые для случаев  $\delta T_c$ - и  $\delta l$ -механизмов пиннинга.

пом пиннинга (при  $B \parallel c$ ) является пиннинг  $\delta l$ -типа (на флуктуациях длины свободного пробега  $l$ ). Для плёнок типа II и типа I характерно одновременное сосуществование (примерно в равных долях) обоих типов пиннинга  $\delta T_c$ - и  $\delta l$ -типов.

По результатам анализа типов пиннинга, преобладающих в исследуемых плёнках, можно сделать следующее заключение. Для плёнок, имеющих самые высокие значения плотности сверхпроводящего критического тока  $J_c$  (плёнки типа I) характерна следующая комбинация параметров: 1) сосуществуют пиннинг  $\delta T_c$ - и  $\delta l$ -типов одновременно с примерно одинаковыми парциальными вкладами; 2) плёнки являются мелкозернистыми; 3) плёнки содержат большое количество границ зёрен, при этом границы зёрен сильно размыты, т.е. больше ширины разупорядоченной зоны (больше  $\xi$ ). Можно предположить, что флуктуации  $T_c$  тоже расположены в зонах разупорядоченности границ зёрен. При этом изменение какого-либо из параметров этой комбинации ведёт к снижению величины плотности критического сверхпроводящего тока плёнок, что и произошло в плёнках типов II и III.

Из рисунка 9, а видно, что в полях, параллельных плоскости плёнок ( $B \parallel ab$ ), поведение плёнок является несколько иным. При-



**Рис. 9.** Зависимости  $B_{SB}(T)$  для трёх типов плёнок, построенные по экспериментальным кривым  $J_c(B)$  в полях  $B$ , направленных параллельно плоскости плёнки ( $B \parallel ab$ ) (а), схематически изображено то, как вихрь Абрикосова по размеру совпадает с толщиной плёнки при условии, что толщина плёнки равняется глубине проникновения магнитного поля (б).

мерно, при средних температурах (15–20 К) толщина плёнок совпадает с величиной глубины проникновения магнитного поля [24], в результате на графике рис. 9, а при этой температуре наблюдается резкая смена одного типа зависимости на другой. По-видимому, при этой температуре, один вихрь Абрикосова заполняет уже всю толщину плёнки (см. рис. 9, б), примерно равную глубине проникновения магнитного поля, и уже не может двигаться. То есть, кроме учёта взаимодействия кора вихря с дефектами структуры, необходимым становится учёт магнитного взаимодействия вихрей, которые уже заполняют всю толщину плёнки. То есть ранее применяемый анализ в рамках модели пиннинга  $\delta T_c$ - и  $\delta l$ -типов должен быть модифицирован. То, что скачок на зависимостях  $B_{SB}(T)$  в трёх плёнках при  $B \parallel ab$  произошёл примерно при одних и тех же значениях температуры, скорее всего, свидетельствует о том, что сверхпроводящая матрица плёнок всех трёх типов является примерно одинаковой с точки зрения возможности проникновения магнитного поля. Поэтому, вероятно, что и концентрации сверхпроводящих куперовских пар в них близки по величине. А отличия в зависимостях критического тока в плёнках, вероятно, обусловлены различными ситуациями на границах зёрен, что и приводит к смене в плёнках типов пиннинга.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Получены сверхпроводящие тонкие плёнки на основе диборида

магния путём осаждения на диэлектрические подложки методом магнетронного распыления диборид-магниевых мишеней (изготовленных методом горячего прессования). Значения плотности сверхпроводящего критического тока плёнок достигают  $J_c \cong 1,8 \times 10^{11} \text{ А/м}^2$  ( $1,8 \cdot 10^7 \text{ А/см}^2$ ) в нулевом магнитном поле при температуре 10 К.

2. Показано, что пиннинг вихрей Абрикосова в плёнках с высокими значениями  $J_c$  является комбинированным — пиннингом  $\delta l$ -типа и одновременно  $\delta T_c$ -типа и с большой степенью вероятности происходит на размытых разупорядоченных границах нанодисперсных зёрен  $\text{MgB}_x\text{O}_{y+\delta}$ , размеры которых превышают длину когерентности  $\xi$  в плёнке  $\text{MgB}_x\text{O}_y$ .

3. Отжиги в парах магния и в вакууме, по всей видимости, уменьшили размеры области разупорядоченности границ зёрен. Пиннинг  $\delta l$ -типа явно выражен в плёнках, отожжённых в вакууме.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. Jung, A. Ustinov, and S. Anlage, *Supercond. Sci. Technol.*, **27**, Iss. 7: 073001 (2014).
2. X. X. Xi, *Reports on Progress in Physics*, **71**, Iss. 11: 116501 (2008).
3. M. Naito and K. Ueda, *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, Iss. 7: R1 (2004).
4. H. Shimakage, M. Tatsumi, and Z. Wang, *Supercond. Sci. Technol.*, **21**, Iss. 9: 095009 (2008).
5. M. Zemlicka, P. Neilinger, M. Trgala, M. Gregor, T. Plecenik, P. Durina, and M. Grajcar, *Appl. Surf. Sci.*, **312**: 231 (2014).
6. M. Susner, M. Sumption, A. Takase, and E. Collings, *Supercond. Sci. Technol.*, **27**, Iss. 7: 075009 (2014).
7. H. Shibata, T. Maruyama, T. Akazaki, H. Takesue, T. Honjo, and Y. Tokura, *Physica C*, **468**, Iss. 15–20: 1992 (2008).
8. S. Fabretti, P. Thomas, M. Meinert, I.-M. Imort, and A. Thomas, *J. Superconduct. Novel Magnetism*, **26**, Iss. 5: 1879 (2013).
9. A. Saito, H. Shimakage, A. Kawakami, Z. Wang, K. Kuroda, H. Abe, M. Naito, W. Moon, K. Kaneko, M. Mukaida, and S. Ohshima, *Physica C*, **412–414**, Iss. 2: 1366 (2004).
10. Y. Zhang, Z. Lin, Q. Dai, D. Li, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, and Q. Feng, *Supercond. Sci. Technol.*, **24**, Iss. 1: 015013 (2011).
11. X. H. Zeng, A. V. Pogrebnnyakov, M. H. Zhu, J. E. Jones, X. X. Xi, S. Y. Xu, E. Wertz, Qi Li, J. M. Redwing, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, Zi-Kui Liu, O. Trithaveesak, and J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, **82**: 2097 (2003).
12. W. K. Seong, W. N. Kang, S. J. Oh, J. K. Jung, C. J. Kim, and J. Joo, *Physica C*, **470**, Iss. 20: 1465 (2010).
13. W. Dai, V. Ferrando, A. V. Pogrebnnyakov, R. H. T. Wilke, Ke Chen, X. Weng, J. Redwing, C. W. Bark, C.-B. Eom, Y. Zhu, P. M. Voyles, D. Rickel, J. B. Betts, C. H. Mielke, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, Qi Li, and X. X. Xi, *Supercond. Sci. Technol.*, **24**, Iss. 12: 125014 (2011).
14. J. Karpinski, N. Zhigadlo, S. Katrych, R. Puzniak, K. Rogacki, and

- R. Gonnelli, *Physica C*, **456**, Iss. 1–2: 3 (2007).
15. T. Prikhna, M. Eisterer, A. Gencer, H. W. Weber, W. Gawalek, M. Akdogan, V. Kovylaev, V. Moshchil, A. Kozyrev, M. Karpets, V. Sverdun, V. Tkach, T. Basyuk, and A. Shaternik, *J. Supercond. Novel Magnetism*, **27**: 9 (2014).
  16. Y. Zhao, Y. S. Wu, C. Kong, D. Wexler, M. Vos, M. R. Went, and S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.*, **20**, Iss. 11: 467 (2007).
  17. X. Z. Liao, A. C. Serquis, Y. T. Zhu, J. Y. Huang, L. Civale, D. E. Peterson, F. M. Mueller, and H. Xu, *J. Appl. Phys.*, **93**, Iss. 10: 6208 (2003).
  18. T. Prikhna, M. Eisterer, W. Gawalek, A. G. Mamalis, A. Kozyrev, V. Kovylaev, E. Hristoforou, H. W. Weber, J. Noudem, W. Goldacker, V. Moshchil, X. Chaud, V. Sokolovsky, A. Shaternik, J. Dellith, C. Schmidt, T. Habisreuther, D. Litzkendorf, S. Dub, A. Borimskiy, N. Sergienko, V. Sverdun, and E. Prisyazhnaya, *Mater. Sci. Forum*, **792**: 21 (2014).
  19. Z. Liu, D. Schlom, Q. Li, and X. Xi, *Appl. Phys. Lett.*, **78**: 3678 (2003).
  20. G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1125: (1994).
  21. S. Ghorbani, X. Wang, S. Dou, L. Sung-Ik, and M. Hossain, *Phys. Rev. B*, **78**, Iss. 18: 184502 (2008).
  22. T. Higuchi and S. Yoo, *Phys. Rev. B*, **59**, Iss. 2: 1514 (1999).
  23. R. Griessen, Wen Hai-hu, A. van Dalen, B. Dam, J. Rector, Y. Schnack, S. Libbrecht, E. Osquiguil, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 1910 (1994).
  24. V. A. Gasparov, M. P. Kulakov, N. S. Sidorov, I. I. Zver'kova, V. B. Filipov, A. B. Lyashenko, and Yu. B. Paderno, *JETP Lett.*, **80**, Iss. 5 : 376 (2004).