

MgB₂ 超导薄膜的变温拉曼光谱研究

李艳丽¹, 伍岳¹, 张新月^{1,2}, 孔祥东^{1,2*}, 高召顺^{1,2}, 韩立^{1,2}

1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 MgB₂ 作为迄今为止超导转变温度最高的合金超导体, 由于其具有结构简单、相干长度长、晶界间不存在弱连接、上临界场很高、电-声散射时间短等特点, MgB₂ 超导薄膜在电子学领域有着广阔的应用前景。拉曼光谱是研究电-声子相互作用和超导能带的一种有效方法, 且已广泛用于分析 MgB₂ 材料的电子、声子特征以及超导体能带结构, 研究表明, 样品质量、晶粒尺寸以及测试条件对 MgB₂ 拉曼峰的峰位和峰形影响很大, 其中拉曼光谱随温度的变化也是一个研究重点, 但目前关于 MgB₂ 变温拉曼光谱的研究, 测试的温度范围相对较小, 局限在 83 K 到室温区域或是转变温度附近。研究了大范围温度区间内 MgB₂ 薄膜的拉曼光谱变化, 采用混合物理化学沉积法在(0001)SiC 衬底上制备了 MgB₂ 多晶薄膜, 薄膜的晶粒尺寸约为 300 nm, 超导转变温度为 39.3 K, 对其在 10~293 K 之间的拉曼光谱进行了测试, 测量的波数范围为 20~1 200 cm⁻¹。变温拉曼光谱的测试结果显示, 在高频 620 cm⁻¹ 附近以及低频 80 和 110 cm⁻¹ 附近存在 MgB₂ 的拉曼峰。经分析, 低频区域出现的两个拉曼峰的频率与超导能隙宽度相对应, 表明 MgB₂ 的双能隙特性。考虑到 MgB₂ 中四种声子模式的拉曼活性, 高频 620 cm⁻¹ 附近的拉曼峰应是由 E_{2g} 振动模所贡献的, 且随着测试温度的降低, 该拉曼峰的峰位未发生明显的偏移, 但半高宽显著变小, 从 293 K 时的 380.7 cm⁻¹ 减小到 10 K 时的 155.7 cm⁻¹, 分析表明 E_{2g} 声子与电子系统的非线性耦合所引起的非简谐效应可能是拉曼峰半高宽线性变小的主要原因。

关键词 MgB₂; 薄膜; 变温; 拉曼光谱

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3451-05

引言

MgB₂ 是迄今为止人们发现的超导转变温度最高的合金超导体(T_c~39 K), 由于其具有结构简单、相干长度长(ξ~5 nm)、晶界间不存在弱连接、上临界场很高(薄膜的 H_{c2}~40 T)、电-声散射时间短(3 ps)等优势, MgB₂ 超导薄膜在电子学领域有着广阔的应用前景^[1], 如 MgB₂ 薄膜制备超导热电子混频器(hot electron bolometers, HEB)、超导单光子探测器(superconducting single-photon detectors, SSPD)等。

拉曼光谱是一种重要的分析和研究工具, 已广泛应用于医学、材料等领域, 它也是研究电-声子相互作用和能带结构的一种有效方法。理论分析发现, MgB₂ 中有四种声子模式^[2]: 两个沿 c 轴方向振动的简并模式 A_{2u} 和 B_{1g}, 两个沿晶内 x 或 y 方向振动的双重简并模式 E_{1u} 和 E_{2g}。在 E_{2g} 模式中,

Mg 原子静止不动, B 原子沿 x 或 y 方向作运动, 包含吸引和排斥两种运动, 该振动模式带来的结果就是 σ 能带与 E_{2g} 声子模形成强耦合, 提高了 MgB₂ 的超导转变温度^[3]。

自从 2001 年^[4] MgB₂ 的超导性能被发现后, 研究人员就开始利用拉曼光谱分析其电子、声子特征和能带结构, 包括理论计算^[5] 以及实验测量, 如测量 C 掺杂 MgB₂ 的拉曼光谱^[6-7]、不同缓冲层厚度上 MgB₂ 薄膜的拉曼光谱^[8]、MgB₂ 拉曼光谱随压强^[9]、偏振方向^[10] 的变化等。之前的研究报道指出, MgB₂ 在 600 cm⁻¹ 附近有一宽化的拉曼峰, 但可能是样品质量、晶粒尺寸等不同, 导致报道中 MgB₂ 的拉曼峰在峰位和峰形上区别较大, 如拉曼峰位置从 580 到 630 cm⁻¹ 不等。此外, 拉曼光谱随温度的变化也是一个研究重点, 83~293 K 之间 MgB₂ 的变温拉曼光谱^[11] 发现, 位于 600 cm⁻¹ 的拉曼峰随温度降低峰位明显向高波数方向移动, 而在低频区域未见拉曼峰。超导转变温度前后的拉曼光谱^[10, 12] 发现,

收稿日期: 2020-10-30, 修订日期: 2021-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1831202)资助

作者简介: 李艳丽, 女, 1988 年生, 中国科学院电工研究所助理研究员 e-mail: liyanli@mail. iee. ac. cn

* 通讯作者 e-mail: slkongxd@mail. iee. ac. cn

620 cm^{-1} 处拉曼峰位随温度降低峰位偏移较小, 且温度低于转变温度后, 在低频区域 100 cm^{-1} 附近出现两个明显的拉曼峰。目前所见的报道中, 变温拉曼光谱测量多为 Mg 扩散法制备的 MgB_2 块体, 且测试的温度范围较小, 还未见关于 MgB_2 薄膜在大范围温度下拉曼光谱变化的研究。

本文采用混合物理化学沉积法 (hybrid physical chemical vapor deposition, HPCVD) 制备多晶 MgB_2 薄膜, 搭建变温拉曼测试系统, 测量并分析了从 10 ~ 293 K 温度区间内 MgB_2 薄膜的拉曼光谱。

1 实验部分

1.1 薄膜制备

HPCVD 方法制备 MgB_2 超导薄膜的实验装置与步骤已有详细介绍^[13], 简言之, 本实验以 4.2 kPa 的高纯 H_2 作背景气体, 为反应提供还原性的气氛, H_2 的流量为 300 sccm, 在钼制样品台中心处放置 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 的单晶 (0001) SiC 衬底, 将衬底加热到 675 $^\circ\text{C}$, 放置在样品台四周的 Mg 块熔化蒸发后, 在衬底附近形成很高的 Mg 蒸气压, 通入体积分数为 5% 的 B_2H_6 气体, B_2H_6 遇热分解后产生的 B 原子与 Mg 原子反应生成 MgB_2 沉积在衬底上。薄膜的厚度由 B_2H_6 的流量和通入时间决定, 考虑到变温拉曼测试时真空样品室的结构和样品放置的位置, 无法使用高倍数、短焦距的物镜, 为获得可测量的薄膜拉曼信号, 实验中选用较大的 B_2H_6 流量和较长的通入时间, 分别为 10 sccm 和 4 min, 以获得较厚的 MgB_2 薄膜。

1.2 薄膜测试

利用 Carl Zeiss 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) Sigma 观察薄膜的表面形貌和晶粒尺寸; 利用 Quantum Design 低温物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 测量薄膜的 R-T 曲线; 利用 Renishaw 拉曼光谱仪 Via 结合自己搭建的低温制冷系统采集薄膜的变温拉曼光谱, 其中激发波长 532 nm, 长焦物镜 20 \times , 制冷系统及样品室的结构如图 1 所示。

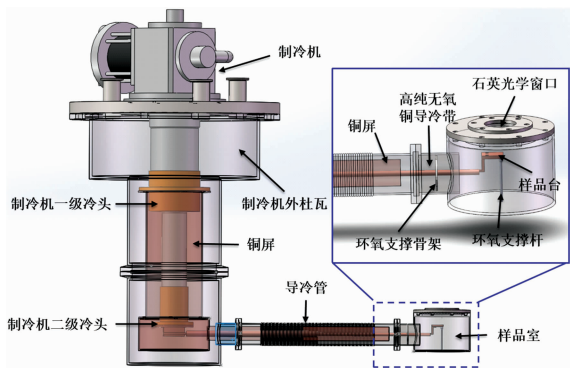


图 1 制冷系统及样品室的结构示意图

Fig. 1 Structural representation of the refrigeration system and sample chamber

2 结果与讨论

2.1 MgB_2 薄膜表征

图 2 所示为 MgB_2 薄膜的 SEM 像。从图 2 中可以明显看到六角形的 MgB_2 晶粒, 且薄膜为致密的多晶结构, 晶粒尺寸约 300 nm。HPCVD 法在 SiC 衬底上生长 MgB_2 薄膜过程已被详细研究^[14], 薄膜最初以岛状模式生长, 随着薄膜厚度增加, 逐渐连成平整的薄膜, 且晶粒与 SiC 衬底的取向相同, 为沿 c 轴的取向, 随着薄膜厚度继续增加, 位错、杂质等缺陷开始出现并不断积累, 晶粒难以维持外延生长, 逐渐出现 a-b 轴及其他取向的晶粒, 晶粒尺寸增大, 薄膜表面的平整性变差, 图 2 中观察到的多晶 MgB_2 薄膜也表明该薄膜的厚度较大。

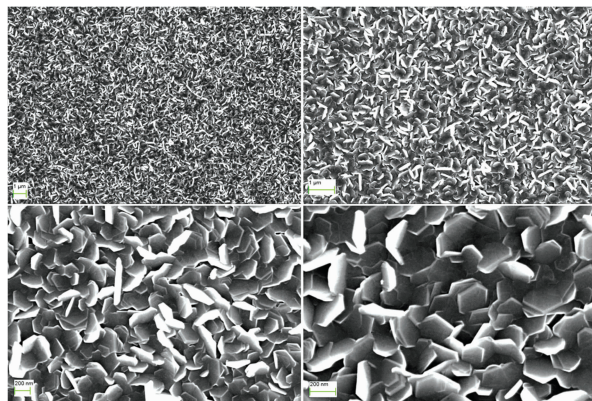


图 2 不同放大倍数下 MgB_2 薄膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of MgB_2 film at different magnifications

图 3 所示为 MgB_2 薄膜的 R-T 曲线。由图 3 可知, 薄膜的上转变温度 $T_C(\text{onset}) = 39.3 \text{ K}$, 下转变温度 $T_C(0) = 38.4 \text{ K}$ 。HPCVD 法是目前被认为制备高质量 MgB_2 薄膜最有效的方法, 外延生长 MgB_2 薄膜的 T_C 最高为 42 K^[15], 本文中 MgB_2 薄膜的超导转变温度值相对较低, 这是由于薄膜的厚度较大, 表面比较粗糙, 晶粒取向不一致, 导致晶粒间连接性不好, 虽然如此, MgB_2 薄膜的转变温度仍高于报道中 MgB_2 块体转变温度 ($\sim 38 \text{ K}$)。

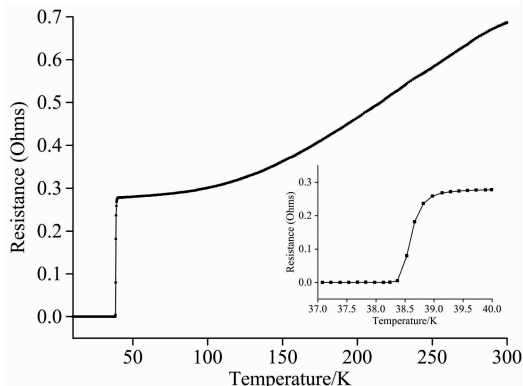


图 3 MgB_2 薄膜的 R-T 曲线

Fig. 3 R-T curve of the MgB_2 film

2.2 MgB₂ 薄膜的变温拉曼性能

图 4 所示为室温下 SiC 衬底及不同温度下 MgB₂ 薄膜的拉曼光谱图, 是将各拉曼光谱归一化后 y 轴依次偏移 0.1 所得。由图 4 可知, 由于薄膜样品的特殊性, 所测得 MgB₂ 薄膜的拉曼光谱中均包含 SiC 衬底的拉曼峰, 除与 SiC 衬底重合的拉曼峰外, 图中未出现 MgB₂ 标准的声子线, 在高频区域, 仅在中心约 620 cm⁻¹ 附近出现一宽化的振动峰, 这与其他 MgB₂ 拉曼光谱的报道相类似^[5, 9-12, 16-17], 且随着温度的降低, 该峰越来越明显。考虑到布里渊区中心的光学模中, 对应于 B 和 Mg 层相对振动的 A_{2g} 模和反向滑移振动的 E_{1g} 模是红外活性的, B 原子面外扭曲振动的 B_{1g} 模是非活性的, 只有对应 B 原子面内伸缩振动的 E_{2g} 模是拉曼活性^[11], 因此认为 620 cm⁻¹ 附近出现的拉曼峰是由 E_{2g} 模贡献的。除此之外, 在低频区域可以看到两个位于 80 和 110 cm⁻¹ 附近的两个拉曼峰, 这与报道中测量的 MgB₂ 拉曼光谱结果相类似^[10, 12, 17], 随着温度的降低, 110 cm⁻¹ 附近的拉曼峰越来越清晰。当温度低于转变温度后, 库珀对形成, 拉曼光谱会由于超导能隙的打开而发生重整化, 从而在低频区域出现拆对峰, 该峰的频率与超导能隙宽度相对应, 因此拆对峰的出现也表明 MgB₂ 的双能隙特性^[10, 12]。所不同的是, 本文中低频区域的拉曼峰似乎始终存在, 且当温度低于 150 K 时开始变得越来越清晰, 当温度低于 60 K 后, 该峰向低波数方向微小移动, 其中的原因尚不明确, 可能是由于薄膜质量导致, 或是该低频区域接近仪器可准确测量的波数极限值, 仪器的测量误差所致。

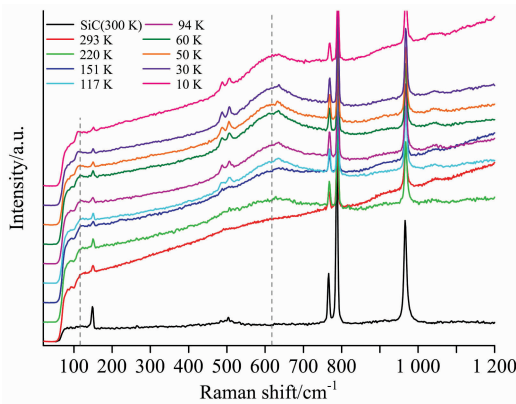


图 4 室温 SiC 衬底及变温 MgB₂ 薄膜的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of SiC substrate at room temperature and MgB₂ film at different temperatures

为了进一步分析 MgB₂ 薄膜在 620 cm⁻¹ 附近拉曼峰的变化, 对图 4 中不同温度下的拉曼光谱进行处理, 包括扣除背底和高斯峰拟合, 图 5 所示为 10 K 时对 MgB₂ 薄膜的拉曼峰所做的处理结果, 从而得到不同温度下的拉曼光谱以及 620 cm⁻¹ 附近拉曼峰的半高宽变化, 如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看到, 随着温度的降低, 拉曼峰的峰位并未出现明显的移动, 但峰形变化明显。半高宽是拉曼光谱中的一个重要参数, 它反映两个主要振动信息: 分子取向的变化和振动的非简谐性, 可归纳为如下表达式^[11]

$$F = a + bT + ce^{-E_a/T/k_B}$$

式中, F 表示半高宽, a , b 和 c 是常数, E_a 为激活能, k_B 为玻兹曼常数, T 为绝对温度。表达式中的指数项和分子取向相关, 线性项取决于振动的非简谐性。通过拟合得到 a , b 和 c 的值分别为 136.8 cm⁻¹, 0.785 1 cm⁻¹ · K⁻¹ 和 6.237 cm⁻¹。较大的斜率 b 值表明非简谐效应是引起拉曼峰半高宽线性变化的主要因素, 这种强烈的非简谐性可能源于 E_{2g} 声子与电子系统的非线性耦合^[16]。

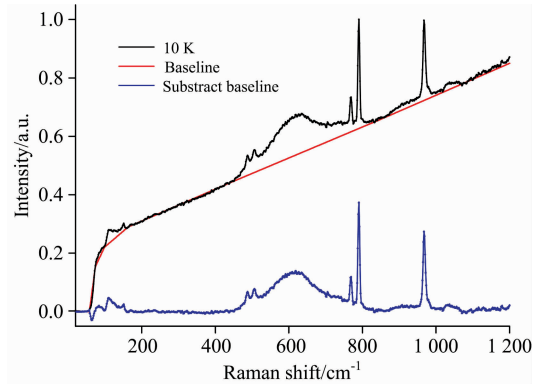


图 5 10 K 时 MgB₂ 薄膜拉曼光谱的处理结果

Fig. 5 Treatment of Raman spectrum of MgB₂ film at 10 K

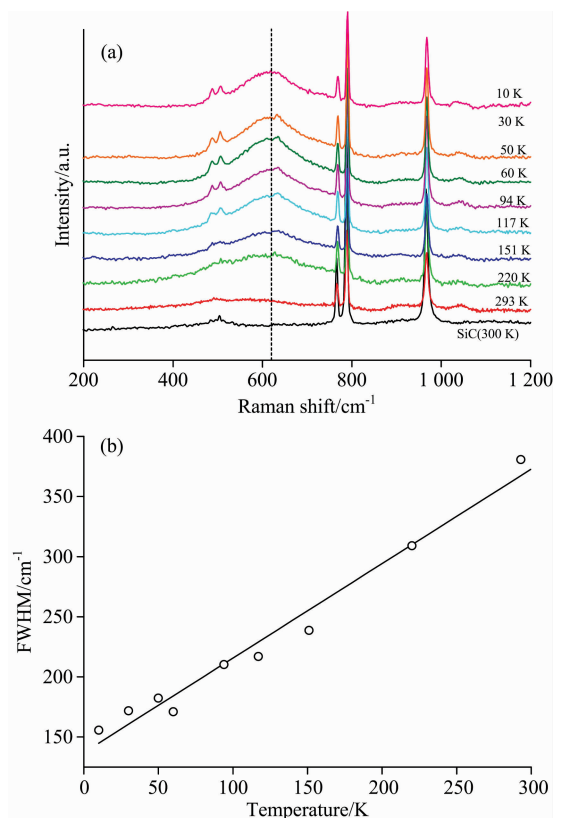


图 6 620 cm⁻¹ 处拉曼峰峰形和半高宽随温度的变化
Fig. 6 Change of position and FWHM of Raman peak at 620 cm⁻¹ with temperature

3 结 论

采用 HPCVD 法在 SiC 衬底上制备出的晶粒尺寸约为 300 nm、超导转变温度为 39.3 K 的多晶 MgB₂ 薄膜, 并搭建低温制冷系统, 测量了该薄膜在 10~293 K 温度范围之间的变温拉曼光谱, 结果显示, 在高频和低频区域均可见 MgB₂ 的拉曼峰, 其中低频区域出现的 80 和 110 cm⁻¹ 附近的拉曼

峰表明 MgB₂ 的双能隙特性, 高频 620 cm⁻¹ 附近宽化的拉曼峰是由 E_{2g} 振动模所引起的, 且随着温度的降低, 该拉曼峰的半高宽显著变小, 当温度从 293 K 降到 10 K 时, 半高宽减小了 225 cm⁻¹, 经分析, E_{2g} 声子与电子系统的非线性耦合所引起的非简谐效应可能是拉曼峰半高宽线性变小的主要原因。

致谢: 感谢北京大学冯庆荣教授以及蔡欣炜博士为 HPCVD 系统搭建所提供的帮助。

References

- [1] Withanage W K, Penmatsa S V, Acharya N, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2018, 31: 075009.
- [2] Choi H J, Cohen M L, Louie S G. *Physica C*, 2003, 385: 66.
- [3] Choi H J, Roundy D, Sun H, et al. *Nature*, 2002, 418: 758.
- [4] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. *Nature*, 2001, 410: 63.
- [5] Alarco J A, Talbot P C, Mackinnon I D. *Physica C*, 2017, 536: 11.
- [6] Kumar D, Muralidhar M, Higuchi M, et al. *J. Alloy. Compd.*, 2017, 723: 751.
- [7] Konduru P, Singh A V, Kandasamic A, et al. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2019, 438: 42.
- [8] Putra R P, Lee Y S, Duong P, et al. *Solid State Communications*, 2021, 323: 114117.
- [9] Goncharov A F, Struzhkin V V, Gregoryanz E, et al. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 100509.
- [10] Quilty J W, Lee S, Yamamoto A, et al. *Phys. C*, 2003, 388: 131.
- [11] Shi L, Zhang H, Chen L, et al. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2004, 16: 6541.
- [12] Chen X K, Konstantinovic M J, Irwin J C, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87: 157002.
- [13] Xi X X, Pogrebnjakov A V, Xu S Y. et al. *Phys. C*, 2007, 456: 22.
- [14] Jung S G, Seong W K, Kang W N. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111: 053906.
- [15] Pogrebnjakov A V, Redwing J M, Jones J E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82: 4319.
- [16] Hlinka J, Gregora I, Pokorn J, et al. *Phys. Rev. B.*, 2001, 64: 140503.
- [17] Zeyher R. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 107002.

Study on Raman Spectra of MgB₂ Superconducting Film at Different Temperatures

LI Yan-li¹, WU Yue¹, ZHANG Xin-yue^{1, 2}, KONG Xiang-dong^{1, 2*}, GAO Zhao-shun^{1, 2}, HAN Li^{1, 2}

1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract MgB₂ superconducting film, as the alloy superconductor with the highest superconducting transition temperature so far, has a broad application prospect in the field of electronics because of its simple structure, long coherent length, no weak connection between grain boundaries, high upper critical field, short electron-phonon scattering time and so on. Raman spectroscopy is an effective method to study the electron-phonon interaction and superconducting band. Moreover, Raman spectroscopy has been used to study the electron-phonon characteristics and superconducting band structure of MgB₂. Research shows that sample quality, grain size and test conditions greatly influence the peak position and shape of the Raman peak of MgB₂. The change of Raman spectrum with temperature is also a research priority. However, the temperature range of MgB₂ variable temperature Raman spectrum is relatively small, which is limited to 83 K to room temperature or the region near the transition temperature. In this work, the Raman spectra of MgB₂ film in a large temperature range are studied. The polycrystalline MgB₂ film was prepared on (0001) SiC substrate via hybrid physical-chemical vapor deposition with grain size ~300 nm and superconducting transition temperature 39.3 K. The Raman spectra of MgB₂, from 20 to 1 200 cm⁻¹, were measured and studied in the temperature region from 10 to 293 K. The Raman spectra show that Raman peaks related to MgB₂ appear at ~620 cm⁻¹ in high-frequency region and at ~80 and ~110 cm⁻¹ in low-frequency region. The frequency of the two Raman peaks in the low-frequency region corresponds to the width of the superconducting energy gap, indicating the dual-gap

characteristics of MgB_2 . Considering the Raman activity of the four phonon modes in MgB_2 , the Raman peak at $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ in high-frequency region is contributed by the E_{2g} vibration mode. And as temperature decreases, no obvious peak position shift is observed. Nevertheless, the FWHM of the Raman peak decreases with temperature. Furthermore, the FWHM is 380.7 cm^{-1} at 293 K, and 155.7 cm^{-1} at 10 K. Analysis shows that the non-harmonic effect caused by the nonlinear coupling between E_{2g} phonon and electronic system may be the main reason for the linear decrease of the FWHM.

Keywords MgB_2 ; Film; Different temperature; Raman spectra

(Received Oct. 30, 2020; accepted Mar. 13, 2021)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。