SiC上的超薄外延MgB_2：依赖衬底表面极性的性质

Weibing Yang[1†*]、Leila Kasaei[2†]、Hussein Hijazi[2], Sylvie Rangan[2], Yao-wen Yeh[2], Raj K Sah[1], Jay R Paudel[1], Ke Chen[1], Alexander X. Gray[1], Philip Batson[2], Leonard C. Feldman[2],和Xiaoxing Xi[1]

[1]坦普尔大学物理系，美国宾夕法尼亚州费城，邮编19122

[2]罗格斯大学物理与天文系及表面改性实验室，美国新泽西州新不伦瑞克，邮编08901

*通讯作者

†这些作者对本研究贡献相同

摘要：热电子辐射热计、超导纳米线单光子探测器和量子应用等先进器件需要高质量的超薄超导薄膜。我们采用混合物理化学气相沉积（HPCVD），展示了可在碳终止的6H-SiC （ 0001 ）表面上制备厚度仅为 4 nm 的 MgB_2 薄膜，其超导转变温度高于 33 K，均方根粗糙度为 0.7 nm。值得注意的是，薄膜质量取决于 SiC 表面终止，其中碳终止表面优于硅终止表面。为理解导致这一差异的 MgB_2 薄膜/SiC衬底相互作用，我们采用卢瑟福背散射光谱/沟道效应、电子能量损失谱和 X 射线光电子能谱对界面结构进行了表征。MgB_2/SiC 界面结构复杂，且在两种终止面上各不相同。两种终止面上均存在大量非故意氧化层，影响 MgB_2 的生长和形貌，但其程度、互混情况及界面化学各不相同。本文报告了 MgB_2/SiC 的输运、电阻率和临界超导温度测量结果，这些结果在两种终止面上有所不同，并将界面结构差异与观测到的差异联系起来。结果表明，SiC 的碳面是沉积超薄超导 MgB_2 薄膜的优选衬底。

1. 引言

超薄镁硼（MgB_2 ）超导薄膜因其相对较高的临界温度 T_c （39 K）、较大的相干长度和较高的临界电流密度 [5,6]，在辐射热计、光子探测器和量子器件 [7-9]等应用中具有重要价值，因此备受关注 [1-4] 。采用混合物理化学气相沉积（HPCVD） [10]，已成功制备出高质量 MgB_2 薄膜，其临界温度 T_c 较高，残余电阻率较低。

然而，混合物理化学气相沉积过程中的类 Volmer–Weber 岛状生长模式不利于制备超薄、平滑的 MgB_2 薄膜 [11-14], ，因为岛状结构并合往往会导致表面粗糙。许多超导电子学应用要求薄膜超薄（~5 nm）、平滑（理想情况下均方根粗糙度为 < 1 nm）且均匀。此前，我们报道了采用低角度离子铣削将 40 nm 厚的 HPCVD MgB_2 薄膜减薄，并制备出临界温度 Tc 高达 36 K 的 5 nm 超导薄膜 [2]。Novoselov 等人报道了在硅端接的碳化硅（0001）衬底上直接生长 10 nm 厚的 HPCVD MgB_2 薄膜，其临界温度 T_c 高达 35 K [15]。最近，我们发现，在碳端接的 6H-碳化硅衬底（0001bar）上生长的超薄 MgB_2 薄膜，比在硅端接衬底上生长的薄膜平滑得多，且具有优异的电子性质和较高的临界温度 Tc [16]。

界面现象对于功能薄膜材料的设计与调控至关重要[17-20]。衬底极性是决定在极性材料上生长的材料结构、电学和磁学性质的重要参数之一。已有研究证实，SiC 的极性会显著影响石墨烯、GaN 和 AlN 薄膜等材料的生长及其性质[21-23]。本文全面表征了在具有硅终止面和碳终止面的 SiC 衬底上生长的超薄 HPCVD 镁B_2 薄膜。我们将界面特征与镁B_2 的输运、电阻率和临界超导温度测量结果相关联，并比较了在 SiC 两个主要晶面上的生长情况。一项重要发现是，镁B_2/SiC 界面存在较厚的氧化镁层，其厚度和粗糙度取决于 SiC 衬底的终止方式。与硅面相比，碳面上的氧化镁层更薄、更平滑。更平滑的氧化镁层使碳面上的镁B_2 超薄膜也更加平滑。总体而言，结果表明，碳面是沉积超薄超导镁B_2 薄膜的优选 SiC 衬底。据我们所知，这些镁B_2薄膜处于该技术的前沿，同时满足先进应用对高临界温度、厚度和均匀性的要求。本文报告的界面表征揭示了生长习性细节并提供了可能的解释，同时提出了可广泛应用于超导薄膜生长的工艺方案。

II. 实验细节

所用SiC衬底为沿(0001)或(0001bar)方向的6H多型。正如参考文献[16], 所述，双面抛光的6H-SiC(0001)衬底一面为碳终止，另一面为硅终止，因此具有不同极性的表面。生长MgB_2 薄膜的HPCVD方法细节此前已有描述 [10]。HPCVD生长条件经过优化，以最大限度降低均方根粗糙度（本研究采用流速为10 sccm的乙硼烷气体混合物，即在H_2, 中含5%的B_2H_6 ； 而我们此前的研究中采用2 sccm [16]）（见补充材料第1节 [24]）。 采用标准四点测量法[25] 表征MgB_2 薄膜的输运性质，探针分别置于边长为 5×5 mm^2 的方形样品四角。为尽量减少空气暴露，样品从HPCVD系统中取出后立即浸入液氦杜瓦中，测量电阻率随温度的变化。根据方形样品的范德堡解法，将测得的电阻换算为电阻率[26]。

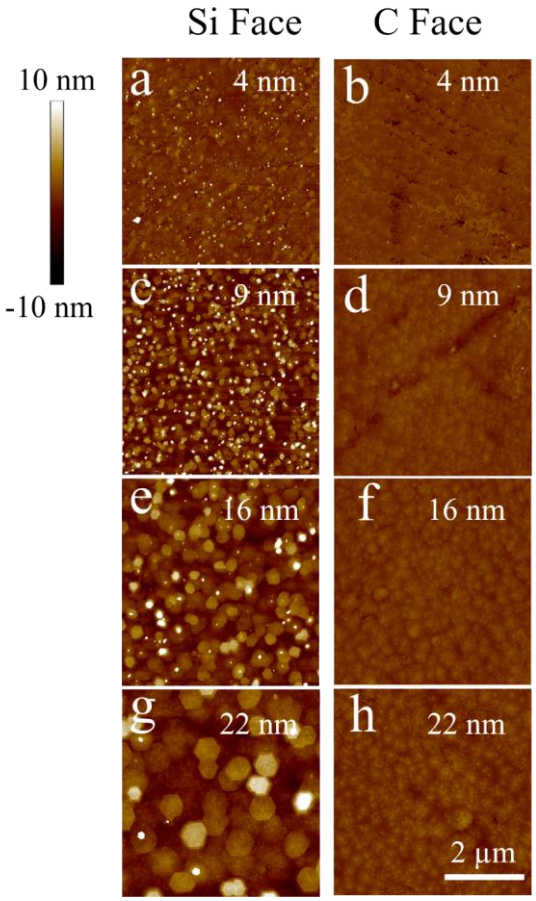

图1. (a)、(c)、(e)和(g)分别为在硅终止SiC上生长的厚度为4 nm、9 nm、16 nm和22 nm的MgB_2 薄膜的原子力显微镜图像；(b)、(d)、(f)和(h)为在与(a)、(c)、(e)和(g)相同条件下生长在C终止SiC上的相应MgB_2 薄膜。

采用原子力显微镜（AFM）、扫描透射电子显微镜（STEM）、X射线光电子能谱（XPS）和卢瑟福背散射光谱法（RBS）表征薄膜及界面。AFM测量使用Veeco原子力显微镜进行。成像和电子能量损失谱测量使用罗格斯大学的Nion UltraSTEM显微镜完成，工作电压为60 kV，汇聚半角和收集半角分别为35和16.5 mrad。XPS测量使用Thermo K-alpha系统进行，并采用Al-Kα 辐射进行电荷补偿，整体能量分辨率为0.7 eV。在这些条件下，表面碳氢化合物的结合能为284.7 eV。RBS测量使用General Ionex串列加速器，以1.6 MeV He^{++} 离子进行，散射角为130°。样品大致垂直于离子束放置。镁的估算深度分辨率为~ 25nm。沿6H-SiC衬底的(0001)方向进行离子束沟道效应测量；通过随机改变入射角采集非沟道（随机）谱。使用SIMNRA 7.01软件进行非沟道RBS谱分析[27]。

III. 结果

表1. C-SiC和Si-SiC上MgB_2 薄膜的均方根粗糙度、T_{c0}、残余电阻率ρ_0和$\Delta\rho$ 。

薄膜厚度（nm）		4	9	16	22
碳面	均方根粗糙度（nm）	0.7	0.6	0.5	0.7
	T_{c0} （K）	33.6	37.5	39.4	39.8
	ρ_0 (μΩ·cm)	14.9	4.9	1.9	1.3
	$\Delta\rho$ (μΩ·cm)	14.2	10.6	8.3	7.5
硅面	均方根粗糙度 (nm)	1.7	3.2	2.9	2.7
	T_{c0} (K)	35.4	37.8	39.2	40.6
	ρ_0 (μΩ·cm)	24.7	5.3	2.3	1.4
	$\Delta\rho$ (μΩ·cm)	24.3	10.6	8.1	7.7

i. 沉积速率和表面粗糙度

如补充信息中[24] 详细所述，基本生长方法是将液态镁与乙硼烷气体流结合，形成 MgB_2。在先前的工作中[16], ，我们在 HPCVD 沉积过程中使用了流量为 1 sccm 和 2 sccm 的乙硼烷气体混合物，在碳化硅衬底的碳面上生长出厚度为 5.7 nm 的 MgB_2 薄膜，其均方根粗糙度为 1.2 nm，T_c 为 34.3 K。通过近期对乙硼烷气体混合物流量进行的系统优化，我们发现，10 sccm 的流量能获得最低的粗糙度和最佳的超导性能。图 1 展示了在硅面和碳面上生长的名义厚度分别为 4 nm、9 nm、16 nm 和 22 nm 的 MgB_2 薄膜的 AFM 图像。相同厚度但终止面不同的薄膜在同一沉积过程中生长，以确保生长条件相同。对于所有厚度，碳面上的薄膜都比硅面上的薄膜更平滑。硅面上的薄膜可见团簇，而碳面上的薄膜则没有。能量色散X射线光谱（EDS）分析表明，这些团簇是 MgB_2 晶粒。此外，硅面上的薄膜呈现较高且未完全连通的岛状结构，而碳面上的薄膜连通性则好得多。在硅面上，随着沉积厚度增加，MgB_2 岛状结构变大，这是岛状生长的典型特征。碳面上名义厚度相同的薄膜表面平滑得多，也没有硅面薄膜中常见的六边形 MgB_2晶粒。表1汇总了图 1 中 MgB_2 薄膜的均方根粗糙度：碳面上的数值为 0.5 nm–0.7 nm，硅面上的数值为 2–3 nm。与文献[16] 中的结果相比，这一结果有了显著改善，并表明在碳面上生长的 MgB_2 薄膜可能比硅面上的薄膜更平滑。由晶粒组成且晶粒尺寸与薄膜总厚度相当的薄膜，直观上会更粗糙。

ii. 电子性质 图2显示相应的

图1中MgB_2薄膜的电阻率-温度（ρ -T）曲线。随着薄膜厚度减小，硅面和碳面上的薄膜的T_c 降低，残余电阻率ρ_0升高。硅面上MgB_2 薄膜的临界温度略高于碳面上的薄膜，这可能是由于……之间的双轴拉伸应变

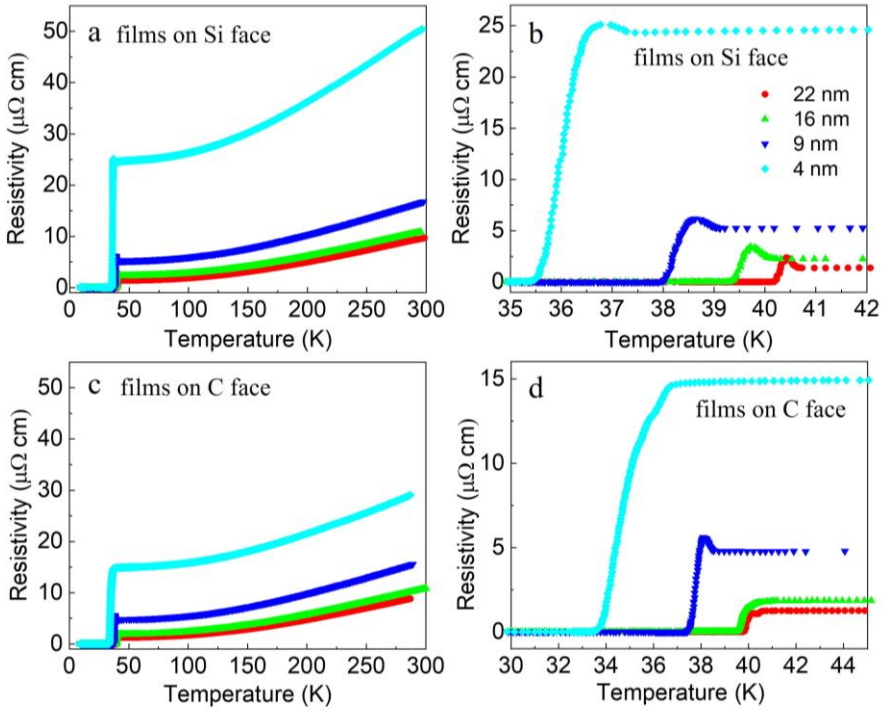

图2. 硅面（a 和 b）及碳面（c 和 d）上 MgB_2 薄膜的电阻率-温度曲线。

MgB_2 晶粒，因为与碳面相比，硅面上的MgB_2 生长模式更接近岛状生长模式[28]。结果汇总于表1。虽然T_c 的数值与我们此前的报告相似[16], ，但当前薄膜的ρ_0 数值要低得多。除最薄的薄膜外，两种衬底终止面上的结果相似。硅面上4纳米薄膜的残余电阻率远高于碳面上的薄膜。

表1中还列出了Δρ，即从室温到略高于超导转变温度时电阻率的变化。Rowell 已指出，这一数值与室温电阻率和残余电阻率之差可用于量化 MgB_2 样品的晶粒连通性[29]，； Δρ 越大，连通性越差。图3a展示了Δρ 与薄膜厚度的关系。厚度为22纳米时，硅面和碳面上的薄膜均显示出与我们此前制备的较厚、高质量 MgB_2 薄膜相似的Δρ 值，表明晶粒连通性极佳。随着超薄膜标称厚度减小，晶粒连通性的影响越来越显著，表现为Δρ逐渐增大。厚度为4纳米时，连通性迅速恶化，导致两种晶面上的Δρ 大幅增加。硅面上的薄膜连通性远差于碳面上的薄膜。残余电阻率数据也证实了关于晶粒连通性的结论。Δρ 反映温度依赖的电子-声子散射和晶粒连通性，而ρ_0 则取决于晶粒连通性，以及电子与杂质、缺陷和表面[29]的散射。我们此前已表明[30]，对于通过 HPCVD 制备的洁净 MgB_2 薄膜，电子散射的平均自由程受薄膜厚度限制。例如，薄膜厚度从22纳米减至4纳米，会使平均自由程缩短，从而使电子散射增加5.5倍。结合晶粒连通性的降低，

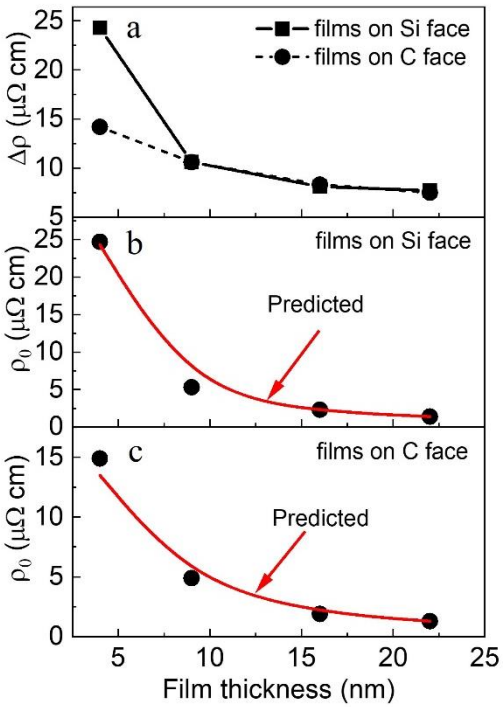

图3. 碳面和硅面上，电阻率从 300 K 到 40 K 的变化以及残余电阻率随薄膜厚度的变化。红色曲线表示随着薄膜厚度减小，电子平均自由程和晶粒连通性降低时的预期值。

根据Δρ的增幅推算，对于碳面上的薄膜，该增幅为1.9倍，因此可以利用22纳米薄膜的ρ_0值预测4纳米薄膜的ρ_0值。所得结果为$\rho_0 = 1.3 \times 5.5 \times 1.9 = 13.7\ \mu\Omega\cdot cm$，与实验测得的4纳米薄膜数值吻合良好。对所有研究薄膜采用相同方法得到的结果见图3(b)和图3(c)。

iii. 界面表征

为了解 SiC 表面终止对超薄镁硼$_2$ 薄膜性质的影响，我们研究了镁硼$_2$/碳化硅界面的界面结构与化学组成。用于界面表征的镁硼$_2$ 样品单独制备，其生长条件与上述薄膜相同，以确保本研究中镁硼$_2$ 薄膜的性质始终一致。

iii-a) RBS沟道效应与界面氧化物

通过RBS/沟道效应测量，获得了成分（“随机能谱”）和结晶度随深度变化的信息。沟道效应是指当入射束与主要晶向对准时散射产额降低；它能够提供晶体质量信息，并识别埋层的取向和成分。结果表明，对于两种SiC终止面，镁硼$_2$ 薄膜与SiC衬底之间均存在明显的界面层，其中含有镁和氧（见补充材料[24]第2节）。 表2列出了两种样品界面处的成分分析结果，样品标记为镁硼$_2$/氧化镁$_x$/SiC；其中，界面氧归属于氧化镁$_x$ 层。在实验误差范围内，界面层的成分接近氧化镁。氧化镁$_x$ 层的厚度估计为~

表2.通过 RBS 测定的 MgB_2/碳化硅原子组成

MgB_2/氧化镁$_x$/碳化硅	氧$_{interface}$/cm^2 ($\times10^{15}$)	Mg$_{interface}$/cm^2 ($\times10^{15}$)	厚度 MgO_x 界面（纳米）
硅面 （Ch-RBS）	13 ± 2	12 ± 2	2.3 ± 0.2
C面 (Ch-RBS)	6 ± 2	4 ± 2	0.9 ± 0.2

对于Si终止面为2.3 nm，对于C终止面为~ 0.9 nm。此外，氧化镁$_x$ 本身存在稳定但较弱的沟道效应，表明该氧化物具有结晶性。我们认为，镁界面峰源于界面处部分结晶的氧化镁层，其取向受氧化镁与SiC之间的晶格失配影响，随后又受到覆盖层镁硼$_2$ 和氧化镁$_x$与其失配的影响。（RBS还检测到镁硼$_2$ 覆盖层表面存在单层尺度的硅和碳表面杂质；这些杂质似乎与界面形成无关，但为求完整，特此说明。）发现存在明显的氧化物界面层是一项重要的新发现。角度依赖高能X射线光电子能谱（HAXPES）分析中观测到的化学位移表明，“埋藏氧化物”与氧化镁相符（见补充材料[24], 第3节，另见其中的参考文献[31-37] ）。

观察到 MgO_x 界面层引出了两个问题：1）由于 HPCVD 过程完全在还原环境中进行，原则上会排除氧参与薄膜生长，那么氧从何而来？2）氧化物层在决定不同终止面超薄 MgB_2 薄膜的性质方面起什么作用？为回答这些问题，我们研究了 HPCVD 过程本身的初始阶段：将衬底与镁块一同加热，但不通入 B_2H_6 气体混合物。具体而言，将 Si 终止和 C 终止碳化硅衬底置于镁蒸气中，在 740°C 下加热 1 分钟。图 4 展示了这些处理后的 Si 终止和 C 终止碳化硅衬底的 AFM 图像，以及供应商提供的原始衬底图像。对于“收到时”的材料，硅终止表面（图 4(a)）可见原子台阶，均方根粗糙度为 0.2 nm；而碳终止表面（图 4(c)）则没有明显特征，均方根粗糙度为 ~ 0.3 nm。经过“仅镁”处理后，由于暴露于空气的镁层发生氧化，样品实质上形成了氧化镁/碳化硅结构。硅终止衬底上的粗糙度远高于碳终止衬底上的粗糙度：前者的均方根粗糙度为 ~ 4 nm，后者为 ~ 0.4 nm。.. 它们均显示出富氧层

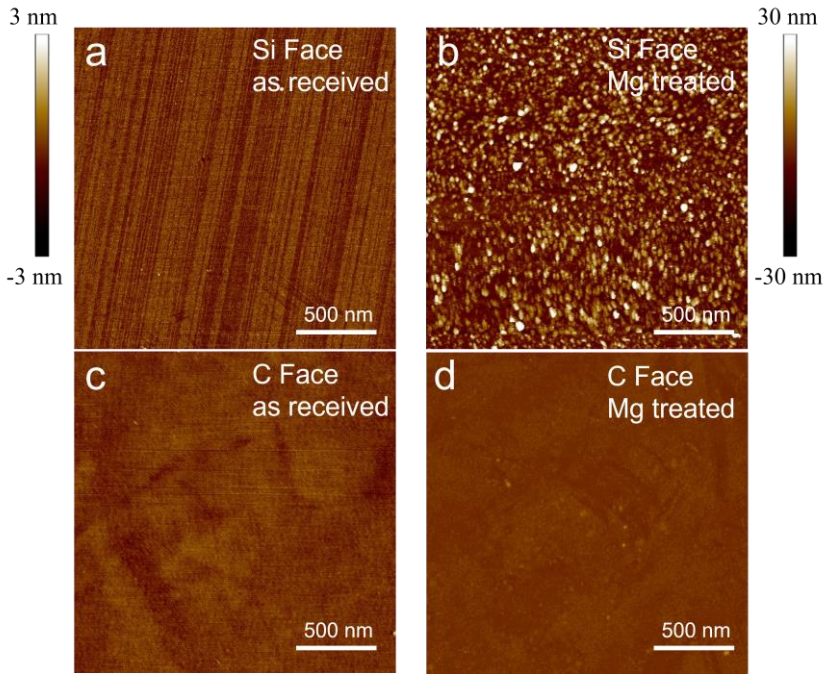

图 4。(a) 供应商提供的 Si-SiC 的原子力显微镜 (AFM) 图像；(b) Si-SiC 在镁蒸气中于 740°C 退火一分钟后的 AFM 图像；(c) 制造商提供的 C-SiC 的 AFM 扫描图；(d) 碳化硅 C 终止面在镁蒸气中于 740°C 退火一分钟后的 AFM 图像。

两种表面终止面的 Mg:O 比均为 ~ 1:1.3，并表现出较弱的沟道效应，说明氧化镁结晶度不佳或存在取向偏差。Si-SiC 上的 MgO_x 层厚于 C-SiC 上的 MgO_x 层：前者为 3.0 ± 0.2 nm（由沟道谱测得），后者为 2.1 ± 0.2 nm。请注意，这两者均厚于 MgB_2/SiC 界面处检测到的 MgO_x 层：硅面上为 2.3 ± 0.2 nm，碳面上为 0.9 ± 0.2 nm，这是由于空气暴露后进一步氧化所致。

iii-b STEM 电子能量损失谱和纳米尺度元素剖析

为了进一步考察 MgB_2 薄膜与下方 C 终止面和 Si 终止面的 SiC 衬底之间的界面，我们制备了截面样品，并利用 STEM-EELS 对其进行了研究。如图 5 的原子分辨率高角环形暗场图像所示，对于两种终止面，顶部 MgB_2 与底部 SiC 之间均存在一个中间层。两种情况下，该界面层的厚度约为 0.9 nm。不过，虽然此处未展示，但中间层在所观察的界面范围内厚度并不均匀：Si-SiC 情况下厚度从 0.9 nm 变化到 2.7 nm，C-SiC 情况下则从 0.9 nm 变化到 1.8 nm。此外，如图所示，两种情况下以虚线标出的 0 nm 至 -1 nm 之间的中间层通常呈现周期结构。由于仪器分辨率有限，加上薄层结构复杂且不完美，MgO 层的 STEM 图像分辨率并不理想，但我们仍能看出，该结构与沿 (111) 方向观察到的 MgO 十分吻合。图中叠加了 MgB_2, 、MgO 和 SiC 的原子排列，供视觉参考。请注意，由于探测器配置的缘故，图像强度与原子序数成正比；在 MgB_2 和 SiC 中观察到的原子分别是 Mg 和 Si。

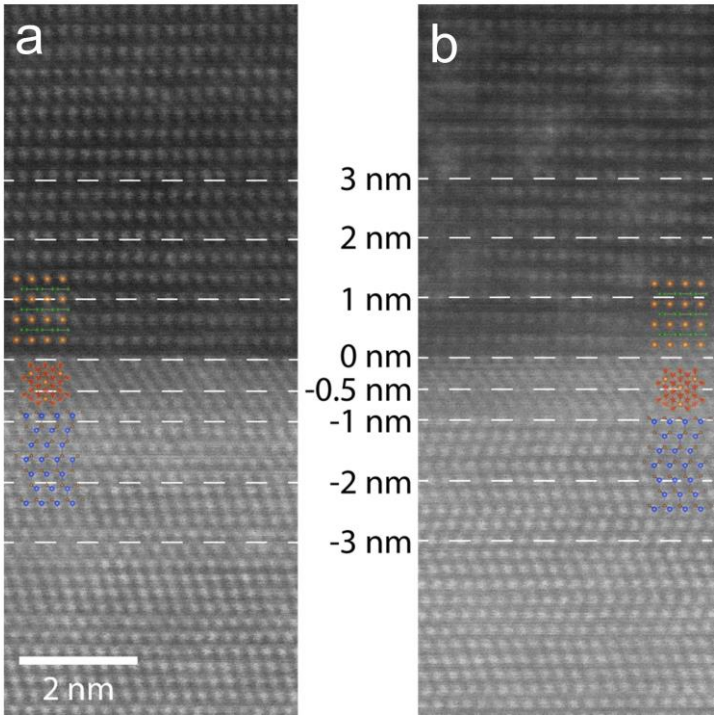

图 5. 镁硼在 (a) 碳终止的 SiC(0001) 衬底和 (b) 硅终止的 SiC(0001) 衬底上的横截面高角环形暗场扫描透射电子显微成像。

接下来，我们比较图 6 中沿界面区域采集的八个数据点处 Mg、Si、B、C 和 O 的相对化学分布。结果发现，氧主要局限于中间层中。正如预期，Si 和 C 一直分布至中间层附近的终止位置，而 B 则分布在薄膜/表面侧

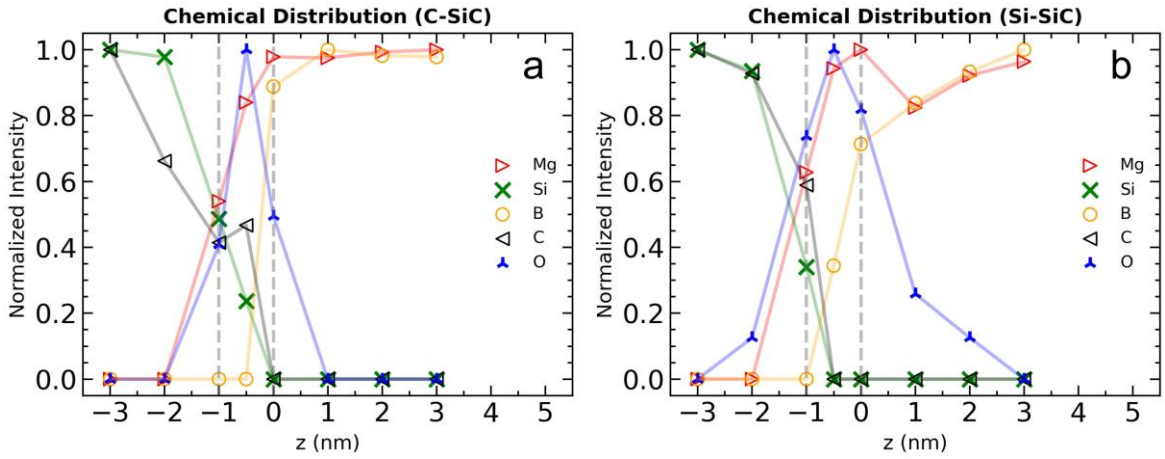

图6. 同一横截面的扫描透射电子显微镜-电子能量损失谱数据：(a) 碳终止的 SiC(0001) 衬底；(b) 硅终止的

中间层。最后发现，镁遍布整个中间层，这与氧化镁界面相符。

iii-c) XPS分析与界面化学

XPS揭示了更多有关界面化学的详细信息。图7展示了在裸SiC衬底（底部曲线）、经镁蒸气处理的SiC（中间曲线）以及生长在SiC上的7 nm厚MgB_2（顶部曲线）上测得的部分芯能级谱（Mg 1s、Si 2p、O 1s和C 1s）；测量对象包括硅终止表面和碳终止表面。所有情况下，均可通过Si 2p和C 1s芯能级检测到SiC衬底信号。图中标出了归属于芯能级谱峰的化学环境。裸SiC表面在制备后暴露于空气，其衬底Si 2p和C 1s芯能级的结合能分别为~100 eV和~282 eV，与预期值[38]吻合良好。O 1s和C 1s芯能级谱中的峰表明存在碳水化合物吸附，这两种现象均由裸SiC衬底暴露于空气所致。

对于经镁蒸气处理的碳化硅样品，O 1s 能级分裂为两个峰。较低结合能的组分归属于氧化镁，而较高结合能的组分则归属于 $Mg(OH)_x$ 和碳酸镁 [39]。特别值得关注的是，与碳化硅相关的芯能级谱显示，两种不同的碳化硅表面终止方式具有不同的结合能：对于碳面，C 1s 和 Si 2p 芯能级的结合能均比硅面低 ~1 eV。对于生长在碳化硅衬底上的 MgB_2 薄膜，暴露于空气会导致表面氧化，以及水和碳水化合物吸附。因此，其 O 1s 和 Mg 1s 谱同时受到 MgB_2 顶表面变化和界面 MgO_x 层的影响，要将这些贡献区分开来并不容易。不过，我们再次观察到，与硅面上的样品相比，碳面上的样品的 Si 2p 芯能级向较低结合能偏移了 ~1 eV（C 1s 也存在类似的能量偏移，但由于 MgB_2 层对碳化硅信号的衰减，该偏移不那么明显）。这表明，无论是对于经镁蒸气处理的碳化硅（其叠层结构实际上为 MgO/SiC），还是对于生长在碳化硅上的 MgB_2 薄膜（其叠层结构可能为 MgB_2/MgO/SiC），与 MgO/SiC 界面相关的能级排列都相似，且取决于碳化硅的表面终止方式。关于在碳化硅表面有意生长的外延 MgO 薄膜 [40,41]，已有研究报告了类似的行为：不同 MgO/SiC 界面的结合能偏移达到数 eV，并得到了原子结构不同的界面的电子结构计算结果支持。

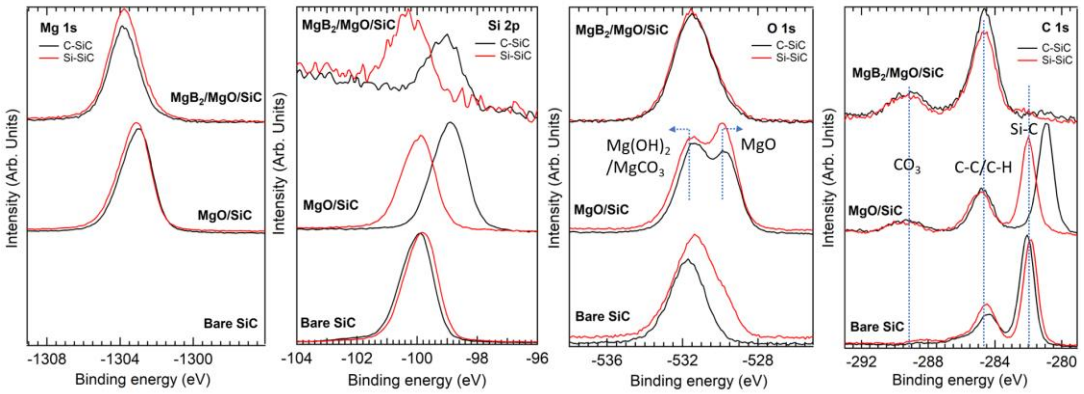

图7. 裸碳化硅、经镁蒸气处理的碳化硅，以及分别在 C 和 Si终止面碳化硅上生长的薄镁硼$_2$薄膜的 Mg 1s、Si 2p、O 1s 和 C 1s XPS能谱。

IV. 讨论

接下来，我们将探讨这些分析的具体方面，以及它们可能如何影响薄膜形貌。

- 天然氧化层的影响

从上述不同的界面分析结果可以清楚看出，在 MgB_2 薄膜与 SiC衬底的界面处存在一层埋藏的氧化镁层。这种氧化物很可能是镁与 SiC 表面存在的“天然氧化层”发生反应的产物。多位作者报道了镁与 SiO_2 的反应，并指出镁与 SiO_2 反应可能形成氧化镁，或许还会形成硅酸镁 [42, 43]。

作为薄膜的“天然氧化层”未必有明确的定义，因为所得氧化层厚度通常最多只有 1-2 nm，取决于环境因素、时间和晶面。Park等人 [44] 最近利用接触角测量表明，硅面上的天然氧化层生长程度高于碳面；这与表2中的报道一致：硅面上的氧化镁层厚度为 2.3 nm，而C面上为 0.9 nm。作为校准，我们指出，1 nm 的 SiO_2 对应 5.3×10^{15} /cm^2 的氧含量，这与极薄天然氧化层可形成纳米级氧化镁层的情况相符。此外，Nagai等人 [45] 研究了碳化硅上极薄氧化层的粗糙度与晶面的关系。研究作者表明，均方根粗糙度与氧化层厚度成正比，且两种晶面上粗糙度随薄膜厚度增加的速率相同。因此，硅面氧化层的粗糙度高于C面。根据这些报道，可以得出以下机理性结论。C面上的天然氧化层厚度小于硅面上的厚度 [44], ，这与表2中的报道一致。极薄氧化层的粗糙度与其厚度成正比[45]。简言之，氧化层粗糙度与其厚度成正比，这种粗糙度会传递到氧化镁层中，并进而反映在覆盖层 MgB_2 薄膜的均匀性上。由于C面氧化层远薄于硅面上的氧化层，C面上的整体粗糙度较低，因此形成的薄膜更加均匀。

与此相关，值得注意的是，有报道称，为金属-氧化物-半导体系统在碳化硅上通过分子束外延生长氧化镁[46, 47], 具有良好的晶格匹配；也有报道称，在氧化镁上生长镁硼$_2$ 同样具有较好的晶格匹配，从而获得高质量的镁硼$_2$薄膜。因此，或可实现镁硼$_2$/氧化镁/碳化硅外延结构。不过，所得薄膜的性质可能取决于碳化硅的终止面：如果碳化硅碳面的初始（氧化）表面比硅面更平整，则预计可形成更平滑的氧化镁/镁硼$_2$ 结构。

最后，仍有一个值得探讨的问题：是否“必须”采用镁基氧化物层，才能实现更高质量的外延生长和结晶度。我们注意到，Laloe 等人在关于硅上 MgB_2 的分子束外延研究中明确提出了这一点，并特意加入镁起始层以促进生长。硅面上的“天然氧化层”或许恰好提供了形成高质量外延薄膜所需的适量氧化物。在这方面，我们注意到，实验室对经氢氟酸处理的碳化硅（推测其氧化物含量极少）进行的一些初步实验，并未获得高质量薄膜。

五、结论

研究人员对碳化硅不同表面终止面上超薄 MgB_2 薄膜的生长进行了研究，旨在寻找实现最佳超导性能和薄膜均匀性的条件。研究表明，对于我们的特定系统，在碳化硅碳终止面上以 10 sccm 的流量通入 5% 乙硼烷气体，可获得最佳生长条件。硅面与碳面上的生长存在显著差异，后者形成的薄膜质量更高。研究人员借助多种界面探测技术探究了这一差异。

RBS/沟道效应测量表明，样品由 MgB_2/MgO/SiC 堆叠结构组成，其中 MgO_x 层的厚度取决于 SiC 表面终止：硅面上为 2.3 ± 0.2 nm，碳面上为 0.9 ± 0.2 nm。高分辨率电子能量损失谱和透射电子显微镜证实了这种结构差异，表明两个表面上不同的界面组分可能会控制最终形貌。XPS分析表明，对于生长在 SiC 上的 MgB_2 薄膜以及生长在 SiC 上的 MgO 薄膜，MgO/SiC界面的能带偏移相似，但高度依赖于 SiC 表面终止。高能量掠出射角 X 射线光电子能谱证实，在 MgB_2/SiC 界面处存在一层埋藏的薄 MgOx 层。

反过来，这层 MgO 可能会决定 MgB_2 薄膜的质量：SiC衬底硅面上的 MgO_x层较厚且较粗糙，这是硅面上的超薄 MgB_2 薄膜比碳化硅 C 面上的薄膜更粗糙的原因。实现如此高质量的超导薄膜，并了解控制其生长的参数，或许是开发采用其独特电子性质的新器件及器件配置的前提。

致谢

坦普尔大学的研究由美国国家航空航天局天体物理学研究与分析计划资助，资金通过喷气推进实验室的合同提供（合同编号：1632463）。罗格斯大学的研究由表面改性实验室（LSM）资助。A.X.G.、R.K.S. 和 J.R.P. 感谢美国能源部科学办公室基础能源科学办公室材料科学与工程部通过资助项目 DE-SC0019297 提供的支持。坦普尔大学用于实验室 HAXPES 测量的静电光电子分析仪由美国陆军研究办公室国防大学研究仪器计划（DURIP）资助购置（资助编号：W911NF- 18-1-0251）。

参考文献

1. Y. Zhang, Z. Lin, Q. Dai, D. Li, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, and Q. Feng, 《超导科学与技术》24, ( )。2. N. Acharya, M. A. Wolak, T. Tan, N. Lee, A. C. Lang, M. Taheri, D. Cun[illegible] Gai[illegible] and H. G. LeDuc, 《应用物理快报》71, 1567（1997年）。4. H. S[illegible]age, M. Tatsumi, and Z. Wang, 《超导科学与技术》21, 095009（2008年）。5. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, 《自然》410, 63（2001年）。6. C. [illegible] Melbourne, M. Li, V. Manichev, F. Qin, H. Hijazi, L. C. Feldman, T. Gustafsson, B. A. Davidson, X. X. Xi and K. Chen, IEEE《应用超导学报》29, 5（2019年）。

8. D. Cunnane, J. H. Kawamura, M. A. Wolak, N. Acharya, T. Tan, X. X. Xi and B. S. Karasik, IEEE[illegible]014年）。9. H. Shibata, T. Akazaki, and Y. Tokura, 《应用物理快报》6, 023101（2013年）。10. X. Zeng, A. V. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. X[illegible] X. Pan and Z. Liu, [illegible] R. F[illegible]《应用物理学杂志》114, 023903（2013年）。12. Y. Wang, C. Zhu [illegible]《超导科学与技术》22, [illegible]. Wolak, N. Acharya, T. Tan, D. Cunnane, B. S. Karasik and X. X[illegible] Q. L[illegible]超导科学与技术》23, 055004（2010年）。15. E. Novoselov, N. Zhang, and S. Cherednichenko，IEEE《应用超导学报》27, 4（2[illegible]）。16. W. Tang, K. Chen, D. Cunnane, B. S. Karasik, X. X. X.，IEEE《应用超导学报》32, 7500204（2022年）。17. R. U. Chandrasena, W. Yang, Q. Lei, M. U. Delgado-Jaime, K.D Wijesekara, M. Golalikhani, B.A. Davidson, E. Arenholz, K. Kobayashi, M. Kobata, and F.M. De Groot, 《纳米快报》17, 2（2017年）。18. S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, and J. Jiang, 《自然·材料》12(7), 634-640（2013年）。19. S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y. B. Ou, Q. L. Wang, Z. Li and L. Wang, 《自然·材料》12(7), 605-610（2013年）。20. S. Haindl, S. Nikolaev, M. Sato, M. Sasase and I. MacLaren, 《NPG亚洲材料》13, 67（2021年）。21. M. Harada, Y. Ishikawa, T. Saito and N. Shibata, 《日本应用物理学杂志》42(5R), 2829（2003年）。22. F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad and L. Magaud, 《物理评论快报》99 (12), 126805（2007年）。23. T. Sasaki and T. Matsuoka, 《应用物理学杂志》64 (9), 4531-4535（1988年）。24. 更多关于实验方法、卢瑟福背散射/沟道效应和硬X射线光电子能谱测量的详情，请参见下文的补充材料。25. O. Philips'Gloeilampenfabrieken, 《飞利浦研究报告》13, 1（1958年）。26. M. G. Buehler, and W. R. Thurber, 《固态电子学》20, 5（1977年）。27. M. Mayer，AIP会议论文集475, 541（1999年）。28. A. V. Pogrebnyakov, J. M. Redwing, S. Raghavan, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, S. Y. Xu, Q. Li, D. A. Tenne, A. Soukiassian, X. X. Xi and M. D. Johannes, 《物理评论快报》93(14), 147006（2004年）。29. J. M. Rowell, 《超导科学与技术》16, R17（2003年）。30. X. X. Xi, 《超导科学与技术》22, 043001（2009年）。31. A. X. Gray, C. Papp, S. Ueda, B. Balke, Y. Yamashita, L. Plucinski, J. Minár, J. Braun, E.R. Ylvisaker, C. M. [illegible] Pickett, 《自然·材料》10, 759（2011年）。32. A. Jablonski an[illegible]科学与技术A辑》27, 253（2009年）。33. C. S. Fadley, 《表面科学进展》16, 275（1984年）。34. H. Li, J. Zhu, Z. Wang, Z. Song, and H. Chen, 《光学材料快报》3, 546（2013年）。35. M. Niwa, A. Yasui, E. Ikenaga, H. Honjo, S. Ikeda, T. Nakamura, and T. Endoh, 《应用物理学杂志》125, 203903（2019年）。36. G. Panaccione and K. Kobayashi, 《表面科学》606, 125（2012年）。37. W. Smekal,W. S.M.Werner, and C. J. Powell, 《表面与界面分析》37, 1059（2005年）。38. M.J. Bozack, 《表面科学谱》3, 1（1994年）。39. V. Fournier, P. Marcus, and I. Olefjord, 《表面与界面分析：致力于表面、界面和薄膜分析技术的开发与应用的国际期刊》34, 1（2002年）。40. D.J. Pingstone，博士论文，约克大学，2018年。41. B. L. Zhang, F. F. Cai, G. S. Sun, H. B. Fan, P. F. Zhang, H. Y. Wei, X. L. Liu, S. Y. Yang, Q. S. Zhu, and Z. G. Wang, 《应用物理快报》93, 072110（2008年）。

42. T. Henmi, T. Shiono, K. Matsubara, T. Kiyomura, H. Kurata, T. Wakasugi, A. Okada, and [illegible]ey, and G. Hughes, 《应用物理学杂[illegible]oo, and W. J. Lee, 《韩国电气[illegible]. K. Nagai, K. Hasunuma, and K. Yamabe, 《日本应[illegible] Goodrich, J. Parisi, Z. Cai, and K. S. Ziemer, 《应用物[illegible]用表面科学》 **254**, [illegible]. Yoshizawa, 《物理学C：[illegible]物理[illegible]

补充信息

SiC 上的超薄外延 MgB_2： 依赖衬底表面极性的性质

Weibing Yang[1†*]、Leila Kasaei[2†]、Hussein Hijazi[2], Sylvie Rangan[2], Yao-wen Yeh[2], Raj K Sah[1], Jay R Paudel[1], Ke Chen[1], Alexander X. Gray[1], Philip Batson[2], Leonard C. Feldman[2],和 Xiaoxing Xi[1]

[1]天普大学物理系，费城，宾夕法尼亚州 19122，美国

[2]罗格斯大学物理与天文学系，美国新泽西州新不伦瑞克 08901 *通讯作者

1. 外延镁硼$_2$ 薄膜的混合物理化学气相沉积。

首先用超高纯度 H_2 气体吹扫 HPCVD 反应器。随后，在 H_2 气氛中将衬底及放置在同一加热器上、靠近衬底的镁块加热至 740℃，此时镁开始蒸发。约 10 秒后，向反应器中通入 5% 的 B_2H_6 与 H_2 的混合气体，以启动生长。通过调节乙硼烷气体混合物的流量，可以控制薄膜沉积速率。本研究采用 10 sccm 的流量，这是针对具有最佳薄膜质量的超薄 MgB_2 薄膜进行参数优化后确定的。对应的沉积速率为 ~ 0.23 nm/s，该数值是通过对一系列校准实验所得的厚度—流量数据进行线性拟合确定的。随后通过沉积时间控制 MgB_2 超薄膜的厚度。沉积温度为 740 ℃。

除正文中的图3外，我们还在图S1中展示了更多样品的MgB_2 薄膜残余电阻率（ρ_0）随厚度的变化。这些数据是在未图案化的原生薄膜上测得的，旨在证明我们的沉积工艺具有良好的可重复性。新增数据点来自对采用5、10和20 sccm的5% B_2H_6 与H_2混合气体生长的MgB_2 薄膜所进行的测量。显然，B_2H_6 混合气体的流量不会改变残余电阻率随薄膜厚度变化的趋势。厚膜在硅面和碳面上的残余电阻率大致相同；但当薄膜厚度仅有几纳米时，碳面上的残余电阻率远低于硅面，表明碳面上的超薄MgB_2 具有显著更好的连通性。

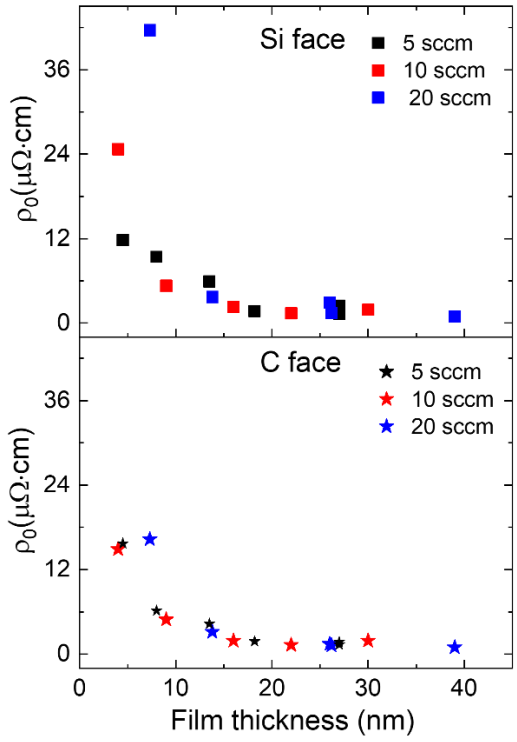

图 S4. 碳化硅的硅面和碳面上，残余电阻率随镁硼$_2$ 薄膜厚度的变化。镁硼$_2$ 薄膜采用 5、10 和 20 sccm 的气体混合物沉积，该混合物由 5% 硼$_2$氢$_6$ 和氢组成。

2. 在碳化硅的两种终止面上生长的镁硼₂ 薄膜的卢瑟福背散射比较。

图S2(a)展示了理想的80 nm MgB_2 薄膜外延生长在SiC衬底上的随机（非沟道效应）RBS能谱的SIMNRA模拟。所选的厚度和散射几何使薄膜表面与薄膜/衬底界面的信号清晰可辨。图S2(b)和图S2(c)分别展示了生长在Si终止和C终止SiC衬底上的两片80 nm MgB_2 薄膜的RBS沟道效应能谱和随机能谱。实验随机RBS谱与图S2(a)所示的SIMNRA拟合结果吻合良好。最小产额χ_{min}（沟道效应产额与随机产额之比）是在通道编号约665处、宽度为3个通道的范围内评估的，其中包含MgB_2和下方SiC的信号；其值为~5%，表明硅面和碳面上的MgB_2 薄膜均具有优异的结晶度。

强烈的沟道效应使我们能够探测 MgB_2/SiC 界面的性质，因为界面处的取向不连续性必然会导致沟道效应减弱。在图 S2(b) 和 S2(c) 中，为便于观察，沟道产额乘以了 5 倍。对于两种 SiC 终止面，MgB_2 薄膜与 SiC 衬底之间均存在一个含有镁和氧的界面层，分别标记为“镁界面”和“氧界面”。我们将该界面层鉴定为 MgO_x。界面层中沟道效应减弱，可能是部分结晶的 MgO_x 所致，和/或由 MgB_2 与 MgO_x之间的晶格失配所致。

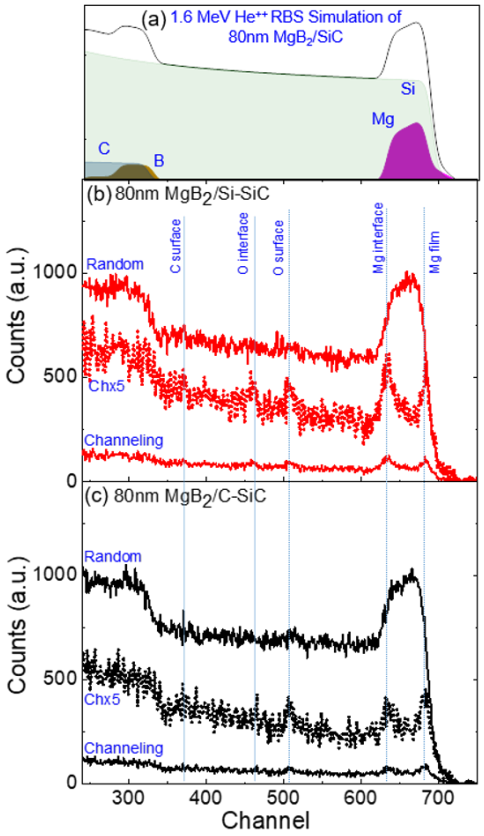

图 S2。（a）SiC 上理想 80 nm MgB_2 薄膜的模拟随机RBS谱。（b）和（c）分别为 Si 终止和碳终止的 SiC(0001) 衬底上 80 nm MgB_2 薄膜的 RBS沟道效应谱和随机能谱。图中还显示了乘以 5 倍的沟道产额，以便清晰展示。

3. SiC 衬底两种终止面上 MgB_2 薄膜的角分辨硬X射线光电子能谱

为研究与原始 MgB_2 和氧化薄膜相关的化学键合及镁物种的深度分布，我们采用

我们测量了两层名义厚度为 4 nm 的镁硼$_2$ 薄膜；它们同时并排沉积在碳终止和硅

J。

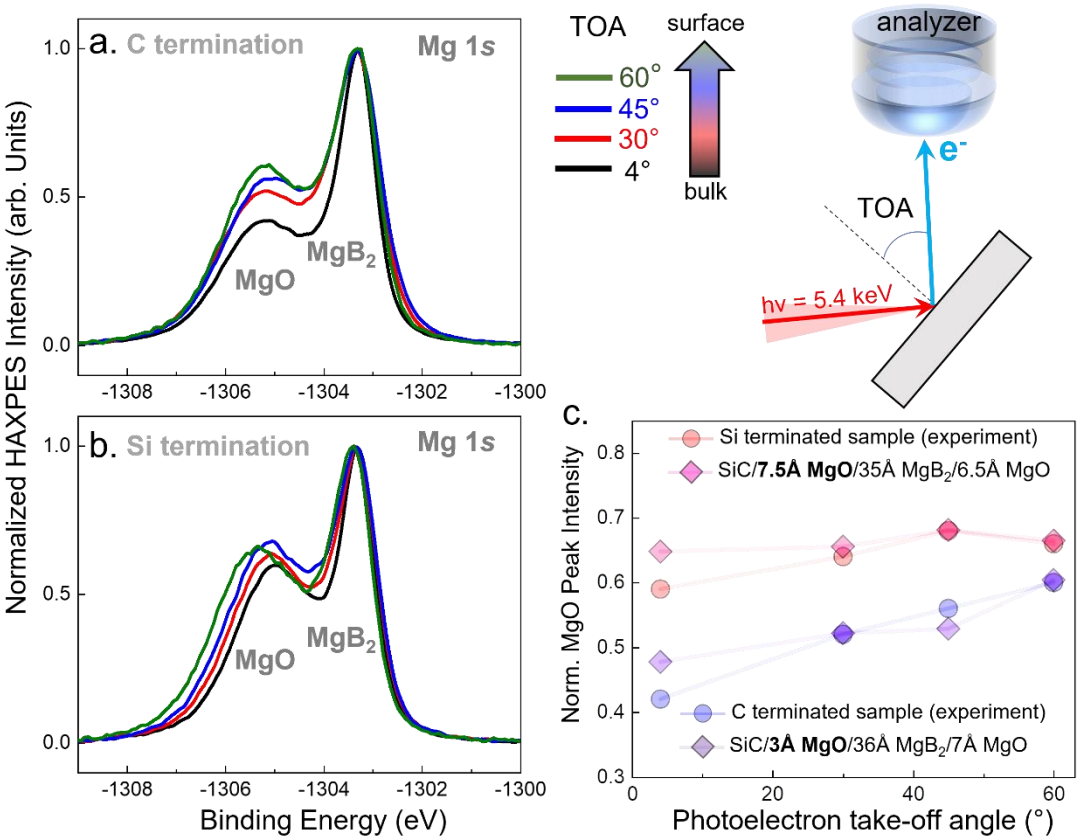

图 S3. (a) 在右侧所示实验几何构型下，于四种光电子出射角测得的生长在碳终止SiC衬底上的 MgB_2 薄膜的 Mg 1s 核能级峰。(b) 对生长在硅终止SiC衬底上的 MgB_2 薄膜进行的相同角分辨测量。(c) 高结合能氧化镁峰组分的峰强度，以主 MgB_2 峰的高度归一化（圆形标记），以及图例所示最佳拟合薄膜结构对应的模拟强度（菱形标记）。

碳终止和硅终止碳化硅衬底上薄膜的测量结果分别呈现在图 S3(a) 和 S3(b) 中。

对于生长在碳终止SiC衬底上的薄膜 [图 S3(a)]，随着表面灵敏度提高，氧化镁组

[illegible] 一致 [b]。

相反，对于生长在硅终止衬底上的薄膜 [图 S3(b)]，可以观察到两个主要差异。首先，

敏感的测量在 60° 时表现出强度略微下降的现象。图 S3(c) 中以红色圆形标记显示的这一趋势

为确认 Si 端接 SiC 衬底上样品中存在埋藏的氧化镁层，我们使用 SESSA 模拟软

由于实验几何构型存在局限（X 射线入射方向与分析器取向之间的夹角固定为

参考文献：

1. A. X. Gray 等，《自然·材料》10, 759（2011年）。2. A. Jablonski 和 C. J. Powell，《真空科学与技术A辑》27, 253（2009）。3. C. S. Fadley，《表面科学进展》16, 275（1984）。4. H. Li、J. Zhu、Z. Wang、Z. Song 和 H. Chen，《光学材料快报》3, 546（2013）。5. M. Niwa、A. Yasui、E. Ikenaga、H. Honjo、S. Ikeda、T. Nakamura 和 T. Endoh，《应用物理学杂志》125, 203903（2019）。6. G. Panaccione 和 K. Kobayashi，《表面科学》606, 125（2012）。7. W. Smekal、W. S.M.Werner 和 C. J. Powell，《表面与界面分析》**37**, 1059（2005）。