

Pb/石墨烯复合薄膜的制备和超导电性

朱星竹¹ 华苗¹ 陈永亮² 陈全芳²

1 西南交通大学物理与科学技术学院, 四川成都, 610031;

2 西南交通大学电气工程学院, 四川成都, 610031;

摘要: 近年来, 二维材料/超导复合体系在量子器件领域展现出重要应用前景。本文采用磁控溅射技术在石墨烯与硅基底上制备了铅复合薄膜, 系统研究了石墨烯与沉积参数对薄膜结构及超导电性的调控机制。测试结果表明, 石墨烯基底可诱导 Pb 薄膜沿(111)晶向择优生长, 形成晶体学一致性更高的薄膜结构; 而硅基底上薄膜则呈现多晶特征。随着沉积时间增加, 薄膜形貌从岛状结构向连续网络演化。电输运测量证实, 石墨烯基底上薄膜具有更优的正常态导电性, 但其超导转变存在宽化现象, 这归因于弱连接效应。

关键词: 石墨烯; Pb; 磁控溅射; 超导电性

DOI: 10.69979/3041-0673.26.03.023

超导薄膜在量子计算与低功耗电子器件中具有重要应用前景^[1]。铅(Pb)作为典型超导材料(块体 $T_c \approx 7.2$ K), 其纳米薄膜的制备与性能调控一直是研究热点^[2]。随着薄膜厚度接近相干长度, 界面效应与维度效应显著影响超导特性, 这为器件性能调控提供了新思路。二维材料特别是石墨烯的出现, 为超导薄膜研究开辟了新途径。石墨烯具有独特的二维晶格结构和优异电学性能, 与超导材料形成的异质结展现出丰富的物理现象^[3]。理论研究表明, 石墨烯可能对外延生长的超导薄膜产生取向引导作用, 然而其表面惰性易导致金属薄膜呈岛状生长, 制约了超导性能的提升^[4]。磁控溅射技术是制备超导薄膜的成熟工艺。目前, 尽管石墨烯-超导复合体系已有初步研究, 但石墨烯衬底对 Pb 薄膜晶体结构、形貌演变及超导性能的调控机制尚不明确, 特别是在不同沉积参数下石墨烯的模板效应与超导转变特性的关联仍需深入探索。本文系统研究石墨烯衬底上 Pb 薄膜的生长机理与超导特性, 旨在揭示二维材料/超导复合体系的界面效应与性能调控规律, 为新型超导器件的开发提供理论依据。

本研究采用直流磁控溅射技术, 在石墨烯和硅衬底上分别制备了系列 Pb 复合薄膜, 通过引入 Cu 中间层改善界面结合质量。重点研究沉积时间(200-500 s)和基底类型对 Pb 薄膜晶体结构、微观形貌和超导性能的调控规律。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和电输运测量等手段, 系统分析石墨烯基底的外延模板效应及其对超导转变行为的影响机制, 为高性能超导复合薄膜的可控制备提供实验依据。

1 实验

本文采用直流磁控溅射技术在化学气相沉积(CVD)法制备的单层石墨烯(Gr)和硅(Si)衬底上沉积了不同厚度的 Pb 薄膜, 同时为改善石墨烯与金属铅的界面

结合性能, 在二者之间引入铜粘附层, 采用溅射工艺调控其呈均匀分散、非致密且不完全覆盖的分布状态。实验前, 将石墨烯与硅片切割为 $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的基片, 硅衬底经氮气吹扫去除表面大颗粒杂质后, 使用氧等离子清洗机处理 30 s, 随后将全部基片装入真空室。溅射前, 通过扩散泵与机械泵组合将腔内本底真空抽至 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。随后在纯氩气氛(99.999%)中对高纯 Cu 靶(99.99%)和 Pb 靶(99.99%)进行预溅射 60 s, 以去除表面氧化层。正式沉积在 $6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 氩气压力下进行, 靶基距为 80 mm, 衬底保持室温。Cu 中间层沉积时间为 45 s, Pb 层沉积时间在 100~500 s 范围内调节, 溅射功率固定为 200 W。样品晶体结构使用 Empyrean 型 X 射线衍射仪进行表征, 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。采用钨灯丝扫描电子显微镜观察样品表面形貌。电输运性能在 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统(PPMS-9)上测量, 分析其电阻-温度关系及超导转变行为。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

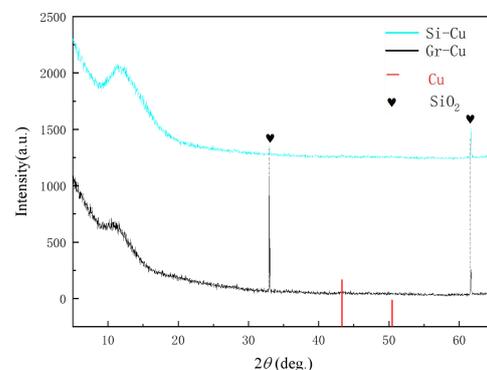


图1 Gr/Si-Cu 样品的 X 射线衍射图

图1为在石墨烯与硅基底上溅射金属 Cu 后的 X 射

线衍射图谱。结果显示,石墨烯基底样品中出现的SiO₂特征峰,源于石墨烯基底本身为SiO₂衬底,且硅基底表面存在的少量氧化层亦会贡献该特征峰信号。然而,两类样品中均未出现明显的Cu衍射峰,即在所采用的溅射条件下,Cu未形成长程有序的晶体结构,主要以非晶或纳米晶形态存在。此类非连续、非晶化的Cu层无法提供有效的导电路径,对后续Pb/石墨烯复合薄膜的电学行为影响较小。同时为下一步溅射铅金属层提供粘附层。

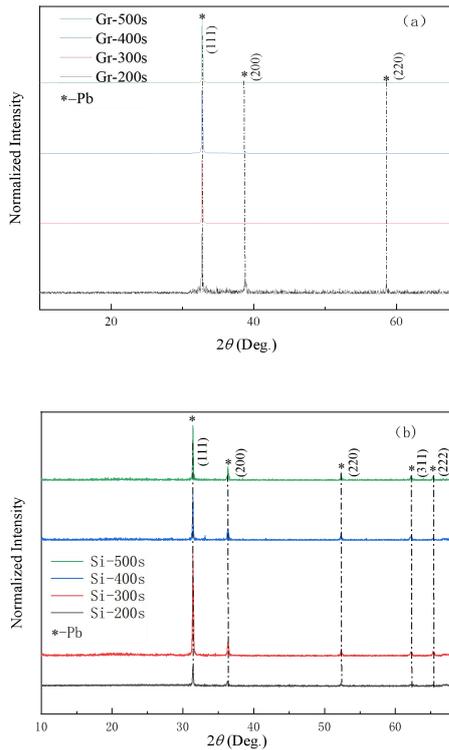


图2 不同溅射沉积时间的Pb膜的X射线衍射谱

在完成Cu中间层的溅射沉积后,我们进一步在石墨烯与硅基底上制备了不同沉积时间(200 s-500 s)的Pb薄膜,并利用XRD对其晶体结构进行了系统表征。所有样品均在 $2\theta \approx 31^\circ$ 附近出现明显的Pb(111)衍射峰,对应于面心立方(fcc)结构Pb的最强衍射晶面。随沉积时间增加,衍射峰强度逐渐增强,半高宽减小,峰形更加尖锐,薄膜的结晶性随厚度的增加而显著提高。对比不同基底的XRD图谱发现,Pb/石墨烯复合薄膜(图2a)其(111)衍射峰强度明显高于硅基底样品(图2b),其余衍射峰几乎被完全抑制,显示高度一致的(111)取向生长行为。这是由于石墨烯具有高度有序的二维晶格结构,能够为Pb原子提供外延模板,引导其沿(111)方向择优排列,从而形成晶体学一致性高的薄膜结构。相比之下,硅基底上的Pb薄膜虽也呈现清晰的(111)主峰,但(200)和(220)等次强衍射峰依然可见,说明其晶粒取向分布较为随机,呈现

出典型的多晶特征。这主要是由于硅基底表面存在非晶态SiO₂层,无法提供明确的晶体学引导,导致Pb晶粒在成核与生长过程中取向多样化。上述结果充分表明,基底表面的结构有序性是调控Pb薄膜晶体学取向的关键因素,石墨烯的模板效应显著促进了(111)取向的优先生长。为进一步关联其超导性能,所有样品的电输运性质随后在PPMS-9中进行了测量。

2.2 薄膜微观形貌分析

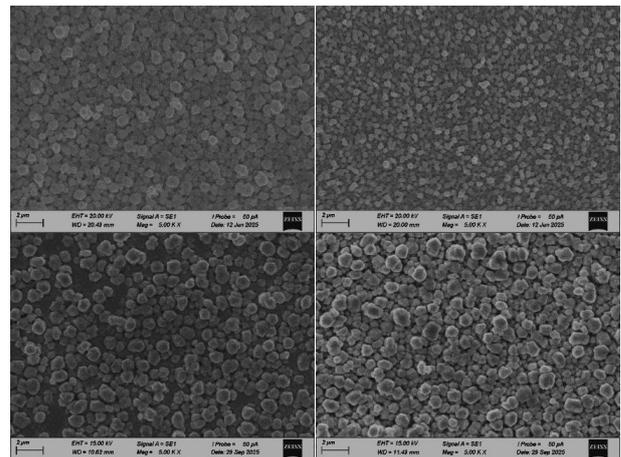


图3 不同沉积时间的Gr/Si-Pb样品表面形貌图

图5(a-c)为在硅基底上沉积200 s、400 s和500 s的表面形貌,揭示了Pb薄膜随沉积时间增加的演化过程;图5(d)为在Gr基底上沉积500 s的形貌,与同条件下硅基底样品进行对比分析。在硅基底上,Pb薄膜呈现出典型的岛状生长模式(Volmer-Weber模式)。当沉积时间为200 s时,薄膜由高密度、细小的纳米岛组成,均匀覆盖基底但彼此分离,形成不连续膜结构。这是因为Pb与硅基底较差的浸润性,促使Pb原子以三维岛状方式成核。随着沉积时间增加至400 s,为降低体系总表面能,发生显著的结构弛豫与粗化过程,导致岛屿平均尺寸增大、数目密度降低。当沉积时间进一步延长至500 s,岛屿间通过形成“颈部”连接而相互贯通,形成半连续网状结构,标志着薄膜已达到几何渗透阈值,为电子传输提供了连续通道。对比500 s沉积条件下两种基底的形貌,可观察到明显差异。Pb/石墨烯复合薄膜的平均晶粒尺寸更大,分布相对稀疏,颗粒尺寸差异显著,局部出现团聚现象,颗粒间间隙明显。这种形貌差异主要归因于两类基底表面性质的差异:石墨烯表面惰性高、形核位点少,Pb原子表面迁移能力强,利于晶粒长大和粗化;而硅基底表面能较高,提供更多形核位点,导致高形核密度,抑制晶粒后期迁移与生长,从而形成细小致密的颗粒结构。SEM分析结果表明,基底类型和沉积时间共同调控Pb薄膜的微观形貌演化,进而影响其电输运行为,为后续理解薄膜性能提供了关键的微观结构依据。

2.3 电输运性质分析

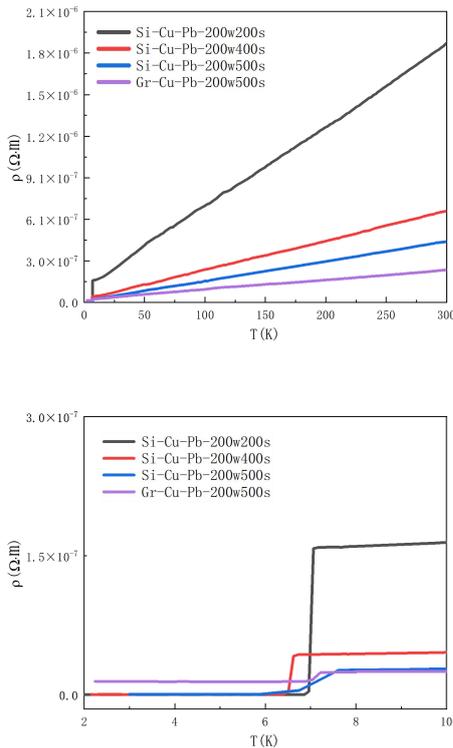


图4 (a) 不同沉积时间下 Si/Gr-Cu 复合薄膜的电阻率随温度变化关系 (上); (b) 低温区域放大图 (下)

为系统研究样品的超导特性,我们开展了详细的电输运测试。所有样品均表现出明显的超导转变,且其正常态电阻行为和超导转变特征均受到沉积时间与基底类型的显著影响。图4展示了不同沉积时间下硅基底 Pb 薄膜的电阻率-温度关系。所有样品均呈现典型的金属导电行为,即电阻率随温度升高而增大。具体而言, $t=200$ s 的薄膜电阻率最高,且电阻率随温度变化的相对变化率最大; $t=400$ s 样品的电阻率及随温度变化的相对变化率介于中间; $t=500$ s 样品的电阻率最低,温度依赖性最弱。这一规律与薄膜的微观结构演化密切相关:较短的沉积时间导致薄膜不连续,增强了电子散射;而较长的沉积时间有利于形成更致密连续的薄膜结构,从而显著改善导电性能,体现了沉积时间对薄膜质量的结构优化效应。在低温区域 ($T < 6K$),三个样品均观察到电阻率急剧下降并趋近于零的超导转变,与金属 Pb 的超导特性一致。但其转变行为存在明显差异: $t=200$ s 样品转变最陡峭,正常态电阻率最高,反映了高缺陷密度对电子相干性的破坏; $t=400$ s 样品转变宽度较大,可能与颗粒团聚导致的微观不均匀性有关; $t=500$ s 样品表现出最平缓的转变和最低的正常态电阻率,表明优

化的微观结构有利于超导电子输运。

对比相同沉积时间 (500 s) 下不同基底上薄膜的电输运行为发现,硅基底薄膜的电阻率始终高于石墨烯基底样品,且随温度升高,差值逐渐增大。这表明石墨烯基底通过界面相互作用调制了电子散射机制,从而提升了导电性能。在超导转变区域,尽管两者的临界温度 ($T_c \approx 7.2$ K) 与块体 Pb 相当,但转变形态显著不同。硅基底样品呈现较尖锐的转变,而石墨烯基底样品的转变相对宽化,且在最低测试温度下存在明显的剩余电阻。这一现象源于石墨烯基底上 Pb 薄膜独特的微观结构特征 (图 5d)。其晶粒间隙较大、连续性较差,形成了大量超导弱连接。这些弱连接处的约瑟夫森耦合强度较弱,库珀对在热涨落或电流扰动下易发生分解,导致宏观量子相干态难以全局建立,从而表现为有限的剩余电阻。

3 结论

本研究采用磁控溅射技术在石墨烯与硅基底上制备了铅超导复合薄膜。结果表明,石墨烯的二维晶格结构可诱导 Pb 薄膜沿 (111) 晶向择优生长,形成晶体学一致性更高的薄膜结构;而硅基底上薄膜呈现多晶特征。随着沉积时间增加,薄膜形貌从离散岛状向连续网络演化。电输运测试显示,石墨烯基底上薄膜具有更优的正常态导电性,但超导转变存在宽化及剩余电阻,这源于其微观结构中的弱连接效应。

参考文献

- [1]Srivastava, Y.K., et al., YBa2Cu3O7 as a high-temperature superinductor. Nature Materials, 2025. 24(6): p. 883-890.
- [2]Liu, Y., et al., Anomalous quantum Griffiths singularity in ultrathin crystalline lead films. Nature Communications, 2019. 10(1).
- [3]Uzun, Y., O. Kuran, and I. Avci, Fabrication of Superconducting YBa2Cu3O7-x Thin Films on Si Wafer via YSZ/CeO2 buffer layers. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016. 30(8): p. 2335-2340.
- [4]Cortés-del Río, E., et al., Shaping Graphene Superconductivity with Nanometer Precision. Small, 2023. 20(20).

作者简介:朱星竹(2001-),女,硕士研究生,西南交通大学,主要从事半导体薄膜研究。