

* 研究简讯 *

MgB₂ 超导膜：几种制备方法和样品性质表征*王淑芳¹ 周岳亮² 朱亚彬² 陈正豪² 吕惠宾² 杨国桢²

1. 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002;

2. 光物理开放实验室, 北京凝聚态物理国家实验室 & 中国科学院物理研究所, 北京 100080

摘要 分别利用化学气相沉积、脉冲激光沉积和电泳技术在氧化物单晶基片 MgO(111) 和 c-Al₂O₃ 上制备了 MgB₂ 超导薄膜和厚膜。所制备的样品均为 c 轴取向生长或 c 轴织构生长。三种方法制备的样品的零电阻转变温度分别为 38, 38.4 和 39 K。薄膜的临界电流密度在 15 K, 0 T 时高达 10⁷ A/cm², 达到了目前国际报道的最好水平。薄膜的微波表面电阻 R_s 在 10 K, 18 GHz 下约为 100 μΩ, 可以和高质量的 YBCO 薄膜的 R_s 值相比拟。

关键词 MgB₂ 超导膜 化学气相沉积 脉冲激光沉积 电泳

2001年1月10日, 日本青山学院秋光纯教授宣布, 他的研究小组发现金属间化合物二硼化镁(MgB₂)具有超导电性, 超导转变温度高达 39 K^[1], 比传统的过渡金属化合物二元超导体如 A15 结构的 Nb₃Ge (T_c = 23 K) 和 B1 结构的 NbN (T_c = 17.3 K) 的临界温度高约两倍, 是继铜氧化物超导体和 C₆₀ 等超导体之后发现的具有较高超导转变温度的超导材料。

MgB₂ 超导电性的发现立即引起了科研人员的高度重视, 这是因为自发现氧化物高温超导体后, 人们忽略了在简单化合物中寻找较高临界温度超导体和对金属间化合物的研究。MgB₂ 超导体的发现使冷落了近 30 年的简单化合物超导体研究升温。另外, 从应用的角度考虑, MgB₂ 超导体低廉的原材料价格、大的相干长度和较高的载流能力使其在实际应用中具有巨大的潜力。

MgB₂ 超导电性发现以后, 世界各国科研小组立即投入了极大的人力和物力开始制备 MgB₂ 超导膜。因为较之以 MgB₂ 块材、单晶和线(带)材来说, 膜材料在基础研究和电子应用领域更具有潜在的价

值^[2]。为了制备出均匀致密、表面平整光滑、超导性能优异的 MgB₂ 超导膜, 研究人员几乎动用了所有可能的制膜方法, 包括脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, 简称 PLD)技术^[3, 4]、化学气相沉积(chemical vapor deposition, 简称 CVD)技术^[5, 6]、磁控溅射技术^[7]、分子束外延技术^[8]、蒸发技术^[9]、离子束注入技术^[10]和电泳技术(electrophoresis, 简称 EP)^[11]。

本文报道了我们实验小组在 MgB₂ 超导膜制备方面的进展。我们分别利用 CVD, PLD 和 EP 技术在 MgO(111) 和 c-Al₂O₃ 单晶基片上制备了 MgB₂ 超导膜, 并对膜的晶体结构、超导转变温度、临界电流密度和微波表面电阻进行了测量。

1 实验方法

MgB₂ 超导薄膜的制备是采用两步法完成的。首先利用 CVD, PLD 和 EP 技术分别在氧化物单晶基片 MgO(111) 和 c-Al₂O₃ 上制备前驱物 B 膜, 具体的实验方法分别参见文献[4, 6, 11]。然后将制

2005-01-31 收稿, 2005-03-08 收修改稿

* 国家重点基础研究发展规划资助(批准号: 199061604)

E-mail: wsf@aphy. iphy. ac. cn

备好的 B 膜和高纯 Mg (99.99%) 一同封入抽真空的石英管内, 镁块用钽片包住以防止与石英管反应, 再将石英管放入管式炉中, 在 890—900 °C 下退火 40—60 min, 得到超导的 MgB₂ 膜, 其膜厚分别约为 0.6, 0.6 和 40 μm.

MgB₂ 膜样品的晶体结构由 x 射线衍射 (XRD) 确定, 超导电性由标准四引线法进行测量, 临界电流密度由磁测量获得, 微波表面电阻采用蓝宝石介质谐振器测量得到.

2 实验结果

2.1 晶体结构分析

图 1 分别给出了利用 CVD、PLD 和 EP 技术制备的三个 MgB₂ 样品的 XRD 测试结果. 在图 1(b) 中, 除了基片 c-Al₂O₃ 的特征峰和 MgB₂ (00*l*) 衍射峰外, 没有观测到其他衍射峰, 这表明我们利用 PLD 技术在 c-Al₂O₃ 基片上制备的 MgB₂ 薄膜沿 *c* 轴取向生长. 而在图 1(a) 和图 1(c) 中, 除了基片 MgO (111) 和 c-Al₂O₃ 的特征峰和 MgB₂ (00*l*) 衍射峰外, 还有一个强度非常小的 MgB₂ (101) 衍射峰. 我们定义 *c* 轴取向因子:

$$t = \left[\frac{I_{\text{film}}(002)}{I_{\text{film}}(101)} \right] \left[\frac{I_{\text{powder}}(101)}{I_{\text{powder}}(002)} \right],$$

其中 $I_{\text{film}}(002)$, $I_{\text{film}}(101)$ 代表 MgB₂ 膜 (002) 和 (101) 衍射峰的强度, $I_{\text{powder}}(002)$, $I_{\text{powder}}(101)$ 代表 MgB₂ 粉末 (002) 和 (101) 的衍射峰强度. 我们在这两个样品上得到的 *c* 轴取向因子 *t* 分别为 78 和 88, 这说明我们利用 CVD 技术和 EP 技术在 MgO(111) 和 c-Al₂O₃ 基片上制备的 MgB₂ 膜沿 *c* 轴高度织构生长. 图 1(c) 中的 MgO 杂峰是由于样品在退火过程中表面残余的金属 Mg 氧化所致.

2.2 超导转变温度测量

我们采用标准四引线方法测量了上述三个样品零磁场下的超导转变温度, 测试电流均为 0.5 mA. 图 2 是三个样品的电阻随温度的变化曲线. 可以看出, 利用 CVD、PLD 和 EP 技术制备的三个样品的零电阻转变温度分别为 38, 38.4 和 39 K, 对应的转变宽度为 0.1, 0.3 和 0.6 K. 高的转变温度和窄的转变

变宽度表明我们利用这三种方法制备的 MgB₂ 膜样品的超导电性都非常好.

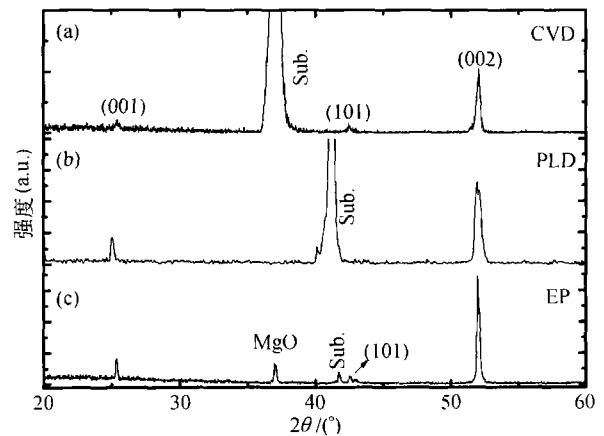


图 1 MgB₂ 膜样品的 XRD 谱图

- (a) 利用 CVD 技术在 MgO (111) 上制备的薄膜样品;
 (b) 利用 PLD 技术在 c-Al₂O₃ 上制备的薄膜样品;
 (c) 利用 EP 技术在 c-Al₂O₃ 上制备的厚膜样品

值得注意的是, 我们制备的 MgB₂ 膜样品的残余电阻比 RRR ($RRR = R(300 \text{ K}) / R(40 \text{ K})$) 均小于 3, 远小于块材和线材的 20—25^[12, 13]. 通常认为, MgB₂ 样品的 RRR 值越大, 其质量越好, 低的 RRR 可能源于样品中存在的微应力、杂质或缺陷^[14]. 但最近的一项研究表明 MgB₂ 样品的 RRR 和其质量之间不存在必然的联系, 例如对于某些高质量的单晶样品来说, 其 RRR 的值也仅在 5 左右^[15]. 该研究组认为 MgB₂ 样品高的 RRR 可能是由于样品中残留的单质 Mg 所致^[16].

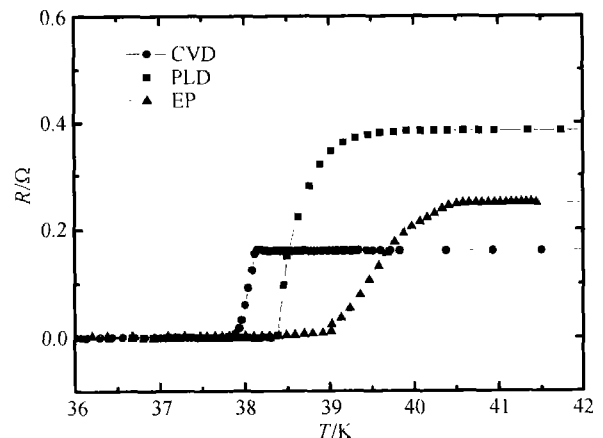


图 2 MgB₂ 膜样品的 R-T 谱图

2.3 临界电流密度测量

超导样品的临界电流密度是表征其质量的一个重要指标. 我们在 SQUID 磁强计上测量了磁场垂直于膜面时上述三个样品的磁滞回线, 然后由 Bean 公式计算了样品的临界电流密度. 图 3 为 15 K 时 CVD, PLD 和 EP 技术制备的 MgB_2 膜样品的临界电流密度 J_c 随磁场的变化关系曲线. 其中两个薄膜样品的临界电流密度在零场时均大于 10^7 A/cm², 达到了目前国际报道的最好水平. 而厚膜的临界电流密度也高达 10^5 A/cm², 已经达到了实用标准.

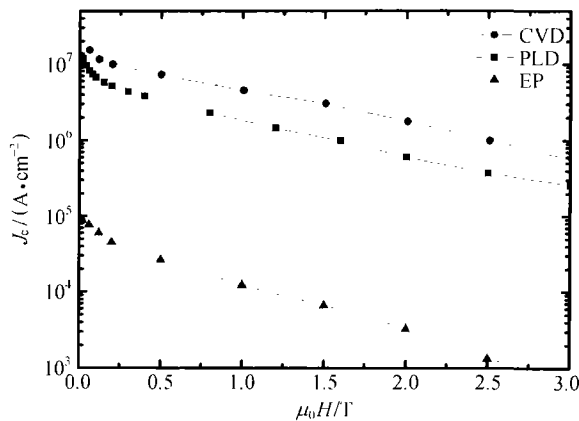


图 3 15 K 时 MgB_2 膜样品的临界电流密度随磁场的变化曲线

2.4 微波表面电阻测量

本工作采用蓝宝石介质谐振器测量 R_s , 具体实验装置见文献 [17]. R_s 的测量是以微波谐振器 Q 值的测量为基础的, 将待测样品放在蓝宝石介质盘下方, 通过测量 Q 值的变化, 然后推算出待测样品的 R_s . 谐振腔工作在 TE_{016} 模式, 工作频率为 18 GHz. 图 4 为利用 CVD 技术制备的 MgB_2 薄膜样品在超导转变区微波表面电阻 R_s 随温度变化的曲线. 10 K 时, 样品的微波表面电阻仅为 $100 \mu\Omega$ (18 GHz), 可以和优质的 YBCO 超导薄膜的 R_s 值相比拟, 预示着 MgB_2 薄膜在微波领域具有诱人的应用前景.

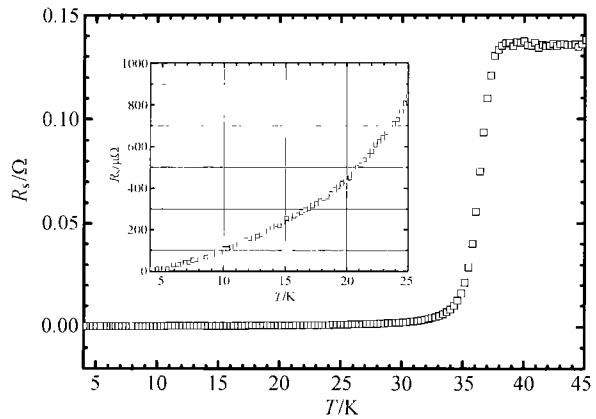


图 4 MgB_2 薄膜样品的微波表面电阻随温度的变化曲线内嵌图为 4-25 K 时曲线的放大图

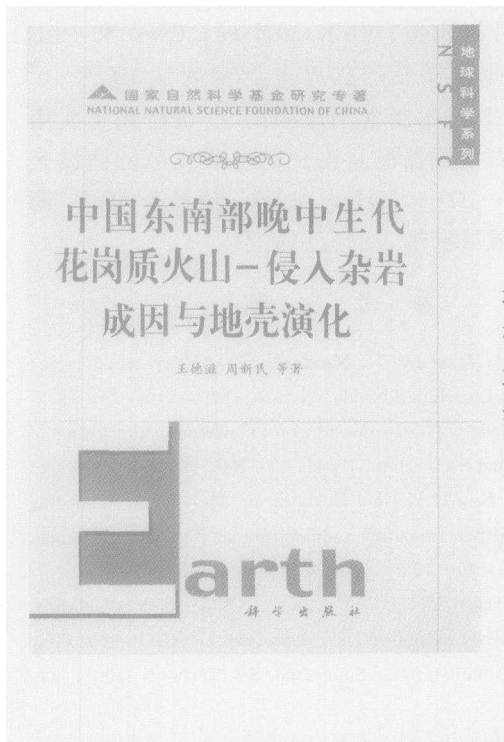
3 总结

利用 CVD, PLD 和 EP 技术分别成功地在 MgO (111) 和 $C-Al_2O_3$ 基片上制备了 MgB_2 超导膜, 三种技术制备的膜的零电阻转变温度均可以和优质的 MgB_2 体材料相比拟. 15 K, 0 T 时, CVD 和 PLD 技术制备的薄膜样品的临界电流密度 J_c 高达 10^7 A/cm², 而 EP 技术制备的厚膜的 J_c 也达到了实用标准. 蓝宝石谐振器测量得到的薄膜样品的微波表面电阻为 $100 \mu\Omega$ (18 GHz, 10 K), 预示着 MgB_2 薄膜在微波领域具有诱人的应用前景.

参 考 文 献

- 1 Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 2001, 410: 63-64
- 2 Naito M, Ueda K. MgB_2 thin films for superconducting electronics. *Supercond Sci Technol*, 2004, 17: R1-R18
- 3 Kang W N, Kim H J, Choi E M, et al. MgB_2 superconducting thin films with a transition temperature of 39 kelvin. *Science*, 2001, 292: 1521-1523
- 4 Wang S F, Dai S Y, Zhou Y L, et al. Superconducting MgB_2 thin films grown by pulsed laser deposition on Al_2O_3 (0001) and MgO (100) substrates. *Supercond Sci Technol*, 2001, 14: 885-887
- 5 Zeng X H, Pogrebnnyakov A V, Kotcharov A, et al. *In situ* epitaxial MgB_2 thin films for superconducting electronics. *Nature Materials*, 2002, 1: 35-38
- 6 Wang S F, Zhou Y L, Zhu Y B, et al. Preparation and properties of MgB_2 thin films on $LaAlO_3$ substrates by chemical vapor deposition. *Supercond Sci Technol*, 2003, 16: 748-751

- 7 Bu S D, Kim D M, Choi L H, et al. Synthesis and properties of *c*-axis oriented epitaxial MgB₂ thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1851—1853
- 8 Ueda K, Naito M. As-grown superconducting MgB₂ thin films prepared by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2046—2048
- 9 Paranthaman M, Cantoni C, Zhai H Y, et al. Superconducting MgB₂ films via precursor postprocessing approach. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3669—3671
- 10 Zhai H Y, Christen H M, White C W, et al. Buried superconducting layers comprised of magnesium diboride nanocrystals formed by ion implantation. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4786—4788
- 11 Wang S F, Zhou Y L, Zhu Y B, et al. MgB₂ double sided thick films fabricated on various metals by electrophoresis method. *Physica C*, 2003, 390: 6—10
- 12 Canfield P C, Finnemore D K, Bud'ko S L, et al. Superconductivity in dense MgB₂ wires. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 2423—2426
- 13 Finnemore D K, Ostenson J E, Bud'ko S L, et al. Thermodynamic and transport properties of superconducting Mg¹⁰B₂. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 2420—2422
- 14 Chen X H, Wang Y S, Xue Y Y, et al. Correlation between the residual resistance ratio and magnetoresistance in MgB₂. *Phys Rev B*, 2001, 65: 024502—024506
- 15 Xu M, Kitazawa H, Takano Y, et al. Anisotropy of superconductivity from MgB₂ single crystals. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2779—2781
- 16 Kim K H, Betts J B, Jaime M, et al. Mg as a main source for the diverse magnetotransport properties of MgB₂. *Phys Rev B*, 2002, 66: 020506—020509
- 17 Klein N, Dahne U, Poppe U, et al. Microwave surface resistance of epitaxial YBa₂Cu₃O₇ thin films at 18.7 GHz measured by a dielectric resonator technique. *Journal of superconductivity*, 1992, 5: 195—201



国家自然科学基金研究专著

《中国东南部晚中生代花岗质火山-侵入杂岩成因与地壳演化》

王德滋 周新民 等著

科学出版社 定价：60.00 元

本书从壳幔作用角度剖析了中国东南部晚中生代花岗岩的形成过程，总结了三类花岗质火山-侵入杂岩的时空分布规律及其与伸展构造的关系。从玄武质角砾岩筒中的辉长质麻粒岩包体，获取了玄武岩浆底侵作用的直接证据。在综合研究的基础上，建立了东南沿海晚中生代构造岩浆作用模式。论述了内陆 S 型花岗岩形成与演化的规律。

本书可供有关高等院校的师生、科研部门的研究人员和研究生阅读。