

# 制备温度对 $MgB_2$ 薄膜超导电性的影响<sup>\*</sup>

王淑芳<sup>†</sup> 朱亚彬 张 芹 周岳亮 陈正豪 吕惠宾 杨国桢

(中国科学院物理研究所光物理开放实验室, 北京 100080)

(2002 年 4 月 27 日收到, 2002 年 5 月 28 日收到修改稿)

报道了用两步法制备  $MgB_2$  超导薄膜. 首先利用脉冲激光沉积技术制备 B 膜, 然后在 Mg 蒸气环境下对 B 膜进行后退火处理, 通过扩散反应生成  $MgB_2$  超导薄膜. 采用扫描电子显微镜、x 射线衍射、电阻测量和磁测量技术分析了前驱物 B 膜的制备温度对扩散产物  $MgB_2$  薄膜的表面形貌、晶体结构、超导转变温度和临界电流密度的影响. 结果表明, 随着 B 膜制备温度的降低,  $MgB_2$  薄膜中晶粒粒度减小、c 取向的衍射线宽化、超导转变温度升高、临界电流密度增大. 300℃ 时制备的  $MgB_2$  超导薄膜的超导起始转变温度为 39.5K, 临界电流密度为  $1.3 \times 10^7 A \cdot cm^{-2}$  (0T, 15K).

关键词:  $MgB_2$  超导薄膜, 脉冲激光沉积, 基片温度

PACC: 7400, 7475, 7460J, 81151

## 1. 引 言

2001 年 1 月, 日本青山大学的 J. Akimitsu 发现了一种超导起始转变温度高达 40K 的非铜氧化物、非  $C_{60}$  结构的金属化合物超导体  $MgB_2$ , 在超导材料的研究方面取得了突破性的进展<sup>[1]</sup>. 由此, 在全世界范围内掀起了研究  $MgB_2$  超导体的热潮<sup>[2-5]</sup>. 为了制备出均匀致密、表面平整光滑、超导性能优异的  $MgB_2$  超导薄膜, 研究人员几乎动用了所有可能的制膜方法, 主要有脉冲激光沉积法(PLD)<sup>[6,7]</sup>、磁控溅射法(magnetron sputtering)<sup>[8]</sup>、分子束外延法(MBE)<sup>[9]</sup>、真空蒸发法(evaporation in vacuum)<sup>[10,11]</sup>、化学气相沉积法(CVD)<sup>[12]</sup>和电泳法(electrophoresis)<sup>[13]</sup>. PLD 是迄今应用最广的制备  $MgB_2$  薄膜的方法, 但由于 Mg 和 B 蒸气压的巨大差别及 Mg 的极易氧化性, 原位生长  $MgB_2$  超导薄膜非常困难, 且制备出的  $MgB_2$  薄膜的超导性能相对较差<sup>[14,15]</sup>. 用两步法(PLD + 后退火处理)制备  $MgB_2$  薄膜则克服了以上缺点, 可以得到超导性能优异的  $MgB_2$  超导薄膜<sup>[16,17]</sup>.

本文报道了用两步法在白宝石基片上制备  $MgB_2$  超导薄膜, 首次采用扫描电子显微镜(SEM) x

射线衍射(XRD)、电阻测量(R-T)和磁测量(M-T)技术分析了前驱物 B 膜的制备温度对扩散产物  $MgB_2$  薄膜的表面形貌、晶体结构、超导转变温度和临界电流密度的影响. 研究结果表明, 随着 B 膜制备温度的降低, 退火后得到的  $MgB_2$  薄膜的超导转变温度上升, 临界电流密度增大, 薄膜中晶粒粒度减小, 薄膜变得更加光滑致密. 300℃ 时制备的  $MgB_2$  超导薄膜的超导起始转变温度为 39.5K, 其临界电流密度在 0T, 15K 时为  $1.3 \times 10^7 A \cdot cm^{-2}$ , 达到了目前文献报道的最高值.

## 2. 实验方法

首先利用脉冲激光沉积技术在  $Al_2O_3$ (0001) 基片上沉积 B 膜, 膜厚度约为 300nm, 沉积温度分别为 300、600 和 900℃. 基片温度由红外测温仪读出, 在 80mm × 80mm 范围内温度偏差为  $\pm 5^\circ C$ . 真空室真空度为  $4 \times 10^{-4}$  Pa, 靶与基片距离为 30mm, 激光能量密度约  $10 J \cdot cm^{-2}$ , 频率为 4Hz. 然后将 B 膜和包有钽片的  $MgB_2$  块材、金属 Mg 一同放入石英管中, 在高真空下退火 60min, 退火温度依样品的不同设置在 885—900℃ 之间.

$MgB_2$  薄膜样品的表面形貌及晶体结构分别由

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究专项基金(批准号: 1999064604)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. 电话: 010-82649299.

扫描电子显微镜和 x 射线衍射确定. 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.

### 3. 结果与讨论

利用两步法制备的  $MgB_2$  薄膜的表面质量主要

取决于扩散反应先驱物 B 膜的质量. 利用 PLD 制备 B 膜时, 随着基片温度的降低, B 膜趋于更加光滑致密. 这是因为在 B 膜生长过程中, 基片温度的降低有利于形成细小晶粒, 从而影响薄膜的结构和性质.

图 1 为经 B 膜和  $Mg$  蒸气扩散反应制备的  $MgB_2$  薄膜的表面形貌图, 对应的 B 膜制备温度分别为

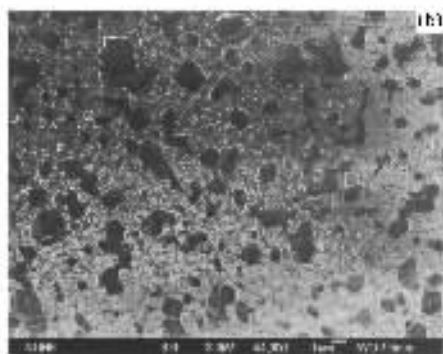


图 1  $MgB_2$  薄膜的扫描电镜照片(SEM) ((a)(b)(c)分别为 900、600 和 300°C 时制备的样品 (d)为 (b) 的局部放大图)

900、600 和 300°C. 900°C 时制备的 1#  $MgB_2$  薄膜样品的表面呈银灰色, SEM 照片显示 1# 样品由 2—3 $\mu m$  的六角形晶粒组成, 晶粒之间连接不紧密; 600°C (2# 样品) 时制备的  $MgB_2$  薄膜样品的表面呈金色, 膜面由致密的细小晶粒组成, 上面散布着大小不一的六角形大晶粒; 300°C 时制备的 3# 薄膜样品表面光滑致密, 呈褐色, SEM 照片显示膜中晶粒形状规则、排列致密, 粒度约为 50nm.

图 2 为 1#、2# 和 3#  $MgB_2$  薄膜样品的 XRD 谱图. 可以看出, 三个样品均为 c 轴取向膜. 随着温度的降低,  $MgB_2$  薄膜样品中的晶粒粒度越来越小, 而晶粒的细小可引起衍射线的宽化. 所以, 改变制备温度从 900 到 300°C, 随着温度的降低,  $MgB_2$  (001) 和

(002) 衍射线的强度越来越弱, 半高峰宽变宽.

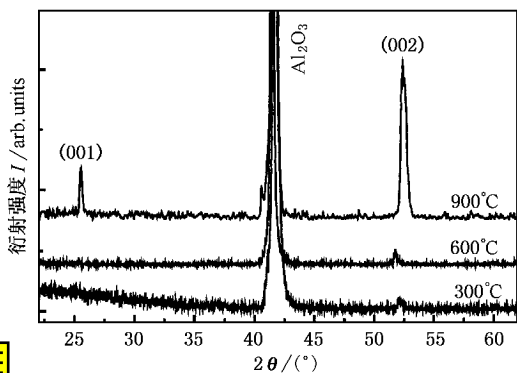


图 2  $MgB_2$  薄膜样品的 x 射线衍射谱图(XRD)

MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的超导电性采用标准四引线方法测得.图 3 为三个样品的电阻  $R$  随温度  $T$  的变化曲线 ( $R-T$ ).随着 B 膜制备温度的降低,经扩散反应得到的 MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的室温电阻减小,超导起始转变温度和零电阻温度升高,而剩余电阻率比 ( $RRR = \rho_{(300K)}/\rho_{(40K)}$ )及超导转变宽度基本上不变.从图 3 可以看出,低温下制备的 MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的起始转变温度和零电阻温度分别为 39.5 和 38.4K,达到了目前国际最好水平.

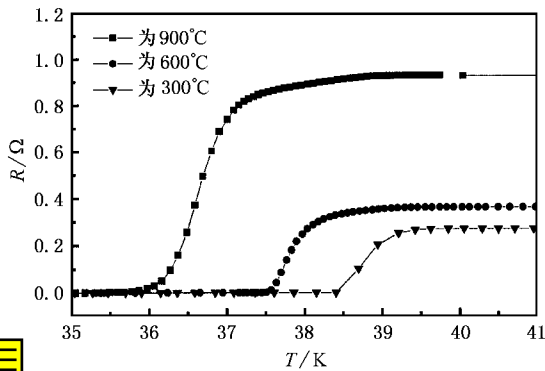


图 3 MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的电阻  $R$  随温度  $T$  变化曲线

MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的临界电流密度由磁测量的方法获得.分别在超导量子干涉仪上测量了 5, 15, 20, 30 和 35K 时三个样品的磁滞回线.取磁场方向垂直于样品表面,三个样品的尺寸均为  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times (3 \times 10^{-4})\text{mm}$ .据 Bean 模型,样品的临界电流密度可由公式  $J_c = 20\Delta M[Va(1 - a/3b)](b > a)$  求出. $\Delta M$  为磁滞回线的高度 ( $10^{-3} \text{A} \cdot \text{m}^2$ );  $a, b$  为样品的尺寸 (cm);  $V$  为样品的体积 ( $\text{cm}^3$ ),  $J_c$  的单位为  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

图 4 为三个样品在温度为 15, 20, 30K 时的临界电流密度  $J_c$  随外场的分布曲线.5K 时,三个样品的磁滞回线均有很强磁通跳跃现象,无法根据 Bean 公式较准确的估算出样品的  $J_c$  值.从图 4 可以看

出 900°C 时制备的 MgB<sub>2</sub> 薄膜样品由于晶粒之间结合不够紧密,使得样品的临界电流密度偏低,在 0 T, 15K 时约为  $1.5 \times 10^6 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .随着 B 膜制备温度的降低,经扩散反应得到的 MgB<sub>2</sub> 薄膜变得越来越致密,临界电流密度大大提高,300°C 时制备的 MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的临界电流密度高达  $1.3 \times 10^7 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  (15K, 0T) 达到或超过了目前文献报道的最好值<sup>[18,19]</sup>.当外场增加到 1.5 T 时,3# 样品的临界电流密度仍维持在  $10^6 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  (15K),已经达到了实用要求.

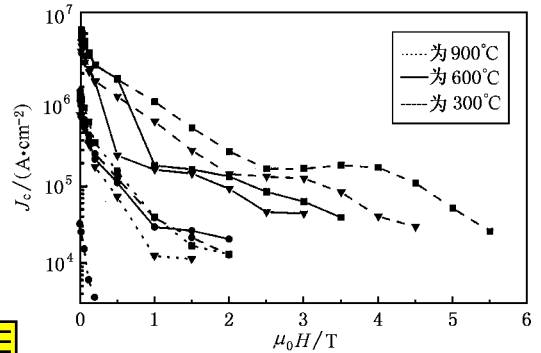


图 4 MgB<sub>2</sub> 薄膜样品的临界电流密度  $J_c$  随外场  $H$  的变化曲线 “■”, “▼”, “●” 分别代表在 15, 20 和 30K 时的测量值

## 4. 结 论

利用脉冲激光沉积加后退火处理技术在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 基片上成功地制备出了  $c$  轴取向的 MgB<sub>2</sub> 超导薄膜.研究了前驱物 B 膜的制备温度对扩散反应产物 MgB<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌、晶体结构及超导电性的影响.实验结果发现,随着 B 膜制备温度的提高,得到的 MgB<sub>2</sub> 膜中的晶粒粒度增大,膜的  $c$  轴取向程度提高.但与此同时,薄膜的超导电性下降.300°C 时制备的 MgB<sub>2</sub> 薄膜的超导电性最为优异:其超导起始转变温度为 39.5K,在 0T, 15K 时薄膜的临界电流密度高达  $1.3 \times 10^7 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

[1] Jun Nagamatsu et al 2001 *Nature* **410** 63

[2] Jin S et al 2001 *Nature* **411** 563

[3] Bugoslavsky Y et al 2001 *Nature* **411** 561

Zhang S Y et al 2001 *Chin. Phys.* **10** 335

Zhao Z W et al 2001 *Chin. Phys.* **10** 340

[6] Berenov A et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4001

[7] Brinkman A et al 2001 *Physica C* **353** 1

[8] Ermolov S N et al 2001 *JETP Lett.* **73** 557

[9] Kenji Ueda and Michio Naito 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2046

[10] Paranthaman M et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3669

- [ 11 ] Plecenik A *et al* 2001 *Preprint cond-mat/0105612*
- [ 12 ] Porgrebnaykov A V *et al* 2002 *Preprint cond-mat/0204158*
- [ 13 ] Zhu Y B *et al* 2002 *Physics C* to be accepted
- [ 14 ] Zeng X H *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1840
- [ 15 ] Blank D H A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 394
- [ 16 ] Kang W N *et al* 2001 *Science* **292** 1521
- [ 17 ] Wang S F *et al* 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 885
- [ 18 ] Moon S H *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2429
- [ 19 ] Eom C B *et al* 2001 *Nature* **411** 558

## Effect of the deposition temperature on the superconductivity of $\text{MgB}_2$ thin films<sup>\*</sup>

Wang Shu-Fang Zhu Ya-Bin Zhang Qin Zhou Yue-Liang Chen Zheng-Hao Lü Hui-Bin Yang Guo-Zhen

(*Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(Received 27 April 2002; revised manuscript received 28 May 2002)

### Abstract

Superconducting  $\text{MgB}_2$  thin films were fabricated by a two-step method. Boron thin films were deposited by pulsed laser deposition followed by an ex-situ annealing process. Scanning electron microscopy, x-ray diffraction, resistance and magnetic measurements were carried out to study the effect of the deposition temperature of B films on the superconductivity of  $\text{MgB}_2$  thin films. The  $T_c^{\text{onset}}$  and  $J_c$  of the  $\text{MgB}_2$  thin films increase with the decrease of the deposition temperature. The  $\text{MgB}_2$  thin films prepared at 300°C appear to have a  $T_c^{\text{onset}}$  of 39.5K and a  $J_c$  of  $1.3 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  at 15K in zero field.

**Keywords** : superconducting  $\text{MgB}_2$  thin films, pulsed laser deposition, substrate temperature

**PACC** : 7400, 7475, 7460J, 8115I

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Program for Basic Research of China (Grant No. 1999064604).