

混合物理化学气相沉积法制备 MgB_2 单晶纳米晶片的研究

张焱 王越 马平 冯庆荣

Study on single crystal MgB_2 nanosheets grown by hybrid physical-chemical vapor deposition

Zhang Yan Wang Yue Ma Ping Feng Qing-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 63, 237401 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.237401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

混合物理化学气相沉积法制备 MgB_2 单晶纳米晶片的研究

张焱, 王越, 马平, 冯庆荣

2014, 63(23): 237401. 全文: [PDF](#) (20357KB)

$\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上单层 FeSe 超导薄膜的分子束外延生长

王萌, 欧云波, 李坊森, 张文号, 汤辰佳, 王立莉, 薛其坤, 马旭村

2014, 63(2): 027401. 全文: [PDF](#) (4387KB)

掺杂 Y_2O_3 和 BaCeO_3 提高 MOD-YBCO 超导性能的研究

丁发柱, 古宏伟, 张腾, 王洪艳, 屈飞, 彭星煜, 周微微

2013, 62(13): 137401. 全文: [PDF](#) (9962KB)

$\text{MgO}(111)$ 衬底 MgB_2 超薄膜的制备和性质研究

潘杰云, 张辰, 何法, 冯庆荣

2013, 62(12): 127401. 全文: [PDF](#) (1493KB)

钛离子辐照对 MgB_2 超导薄膜的载流能力和磁通钉扎能力的影响

王银博, 薛驰, 冯庆荣

2012, 61(19): 197401. 全文: [PDF](#) (2701KB)

混合物理化学气相沉积法制备 MgB_2 单晶纳米晶片的研究*

张焱[†] 王越 马平 冯庆荣[‡]

(北京大学物理学院应用超导研究中心, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2014年4月28日收到; 2014年7月28日收到修改稿)

利用混合物理化学气相沉积法在石墨衬底上制备出了晶形为六角结构、厚度不同、径向尺寸不一的 MgB_2 单晶纳米晶片. 利用纳米定向转移技术将此晶片转移到了碳支持膜铜网上, 以便对其精细结构等物性进行表征. 电输运测量和磁性测量结果都表明晶片具有超导电性: $T_{\text{onset}} = 38 \text{ K}$, $T_c(0) = 33 \text{ K}$. 扫描电子显微镜图像表明, 晶片表面平整、厚度分布在几个纳米到 200 nm 之间, 宽度从几微米到上百微米; 高分辨透射电镜图像显示出晶片具有周期性晶格条纹. 选区电子衍射数据与 MgB_2 已有的单晶衍射数据相符. 这些测量结果证实了其确为高质量单晶 MgB_2 超导纳米晶片. 本文不仅提出了一种全新的制备单晶 MgB_2 的方法, 也观察到了纳米尺度 MgB_2 单晶的零电阻现象, 为后续的磁通钉扎、纳米力学性能等领域的深入研究提供了合适的素材.

关键词: 单晶 MgB_2 , 超导纳米晶片, 零电阻, 混合物理化学气相沉积法

PACS: 74.78.-w, 74.78.Na, 74.70.Ad

DOI: 10.7498/aps.63.237401

1 引言

自从2001年报道了 MgB_2 是具有 $T_c = 39 \text{ K}$ 的超导体之后, 就引起了人们对二元金属间化合物的重新关注, 并对它的潜在应用前景进行了深入研究. 研究^[1]表明, MgB_2 具有 AlB_2 型六角晶体结构, 超导转变温度 T_c 接近 Bardeen-Cooper-Schrieffer 理论的极限^[2], 相干长度大 ($\sim 5 \text{ nm}$)^[3], 临界电流密度高 ($J_c \sim 1.8 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[4], 适量掺杂后上临界场可升高到 60 T^[5], 具有双能隙结构^[6, 7]等特点. 迄今为止, 已经报道了各种具有纳米结构形式的 MgB_2 材料, 如超导超薄膜^[8–11]、超导磁带^[12]、纳米线^[13–17]、纳米螺旋^[18]等. 我们课题组通过混合物理化学气相沉积 (HPCVD) 方法也制备出了多种类型的纳米 MgB_2 材料, 如纳米晶须^[19]、六角晶柱^[20]、单晶纳米线^[21]、纳米超薄

膜^[8–11]等. 然而, 至今尚未见制备出纳米厚度、较大尺寸的 MgB_2 单晶纳米晶片的报道. 而且, 已报道的大多数具有纳米结构的 MgB_2 材料的超导性能测量中, 除了纳米超导薄膜之外, 其他 MgB_2 纳米材料的超导性质的最终确认大都是利用超导体的完全抗磁性测量证实的, 所以通过电输运测量方法测量超导零电阻现象进而确认纳米 MgB_2 材料的超导性能仍然是个挑战. 本文不仅提出利用 HPCVD 方法制备 MgB_2 单晶晶片的全新方法, 而且制得的 MgB_2 单晶片可以利用纳米定向转移技术进行提取转移. 更重要的是, 我们成功地利用四引线法确认了 MgB_2 的超导单晶片的超导特性, 并与磁性测量结果相互进行了印证. MgB_2 超导纳米晶片是新发现的 MgB_2 的一种全新的低维纳米形态, 这为纳米工程领域带来了新的机遇, 为 MgB_2 纳米超导电子学器件的发展开辟了新的思路.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CD601004, 2011CB605904, 2011CBA00104)、国家自然科学基金 (批准号: 51177160, 11074008) 和国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0630311) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhang_yan@pku.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: qrfeng@pku.edu.cn

2 实验方法

石墨是很好的导电和导热材料, 其本身的晶体结构与 MgB_2 近似, 同样是六角晶格结构, 和 MgB_2 的晶格失配度约为 8%. HPCVD 法是目前公认的一种有效地制备高质量 MgB_2 薄膜的方法, 它能够作为 MgB_2 的生长提供充足的 Mg 蒸气压 [5,22]. 因此, 我们选择用 HPCVD 法在直径为 4 mm、高为 2 mm 的石墨基底上生长 MgB_2 晶片.

选择 5% 浓度的乙硼烷 (B_2H_6) 气体作为硼源, 高纯的氢气 (H_2) 作为背景气体, 纯度为 99.9% 的镁 (Mg) 条作为镁源. 首先, 把镁条切成 6 段, 总重约为 7 g, 以紧密环绕排列的方式放置在不锈钢制的样品台四周, 石墨基底放置在样品台中间 (图 1(a)), 通过钨灯丝对衬底和镁块加热. 在整个加热反应过程中, H_2 作为背景气体, 在 300 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL/min}$) 的流量下, 反应室背景压强控制在 5 kPa, 反应腔内流动的 H_2 可以减少氧化镁的生成. 当加热台温度达到约 600 °C 时, 6 块紧密排列的 Mg 块开始融化 (图 1(b)), 继续加热使温度达到 650 °C, 在光学观察窗口开始看到有 Mg 蒸气在样品表面翻动, 为 MgB_2 的反应提供了足够高的 Mg 蒸气, 同时通入 3 sccm 的 5% 浓度的乙硼烷, 并恒温保持 4 min. 之后降温, 经约 1 h 冷却到室温.

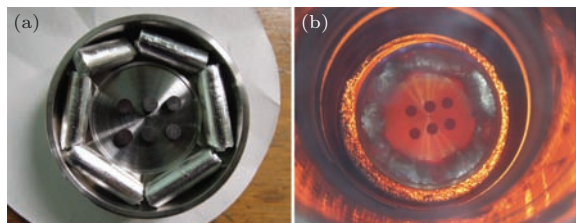


图 1 (a) 不锈钢样品台放入反应室前的图像, 中心黑色圆片为石墨衬底; (b) 不锈钢样品台在反应室内加热过程中的图像

反应完成后, 使用纳米定向转移技术选择一些在石墨衬底上生长的六角形状的晶片转移到带有标记的碳支持膜铜网表面作为透射电子显微镜 (TEM) 待观测样品, 一些晶片定向转移到带有标记的 SiO_2/Si 衬底作为电输运待测量样品. 利用电子束曝光系统在已经转移到 SiO_2/Si 衬底的晶片表面制作出所需的电极图形, 再使用电子束蒸发方法在晶片上蒸镀上 10 nm 厚的钛 (Ti) 和 120 nm 厚的金 (Au).

MgB_2 晶片样品的形貌观察和晶片样品初步

筛选是用美国 FEI 公司生产的 nanoSEM430 型高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行的. 利用 Philip 公司 X'pert 衍射仪采集样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 单晶样品的高分辨图像和电子衍射图像是通过美国 FEI 公司的高分辨 TEM (TECNAI T20) 取得的, 用日本 Olympus 生产的显微操作台从石墨衬底上定向转移和提取晶片样品. MgB_2 单晶样品的电输运测量所需要的金属电极是利用 FEI 公司生产的电子束/聚焦离子束双束曝光系统 (Strata DB235) 和国产电子束蒸发仪 (DE2300) 共同配合完成. 单晶样品的超导转变温度的测量分别使用美国 Quantum Design 公司生产的磁学性质测量系统 (MPMS XL-7) 和美国 Quantum Design 公司生产的多功能物理性质测量系统 (PPMS-9).

3 实验结果与讨论

图 2 显示了在石墨衬底上晶片的 SEM 形貌图. 从图 2(a) 可以观察到石墨衬底上有长为 40 μm , 宽为 30 μm 的大尺寸晶片, 晶片表面比较平整, 晶片呈六角结构, 表现出生长的晶片具有单晶晶片的特性. 由于本实验是使用 HPCVD 方法进行的, 生长条件和 MgB_2 纳米材料 [20,21] 的生长条件基本一致, 所以从形貌上可以初步判断该晶片为 MgB_2 . 从图 2(a) 所示的 SEM 图可以看到, 晶片的左下方有部分区域呈现透明状, 可以观察到晶片下方的样品形貌, 这表明电子束已经完全穿过表层大晶片, 到达其下方的样品表面, 使下方样品在 SEM 中成像. 本次生长的晶片厚度远小于电子束在样品上的穿透扩散深度, 通过电子束的加速电压也可以估算出晶片的厚度处于纳米尺度 [23]. 在衬底的其他位置还观察到了长、宽尺寸不一的 MgB_2 晶片. 由于生长的 MgB_2 晶片在衬底上大量存在, 故在此不易把晶片形貌进行一一呈现. 图 2(b), (c) 和 (d) 是图 2(a) 不同位置处的局部放大图. 图 2(b) 所示为有些尺寸的晶片会平行于衬底表面交错排列. 而有些尺寸的晶片会垂直于衬底交错排列, 甚至脱离开衬底, 形成独立支撑的结构, 如图 2(c) 所示, 其中插图部分显示了图 2(c) 中的一个超薄晶片的局部放大图, 这个晶片长和宽均在 250 nm 左右, 而厚度只有几纳米, 呈现为透明薄片, 可以透过该晶片看到下层晶片. 这种厚度和径向尺寸不同的 MgB_2 晶片在石墨衬底的不同位置处都有生长. 图 2(d) 体现

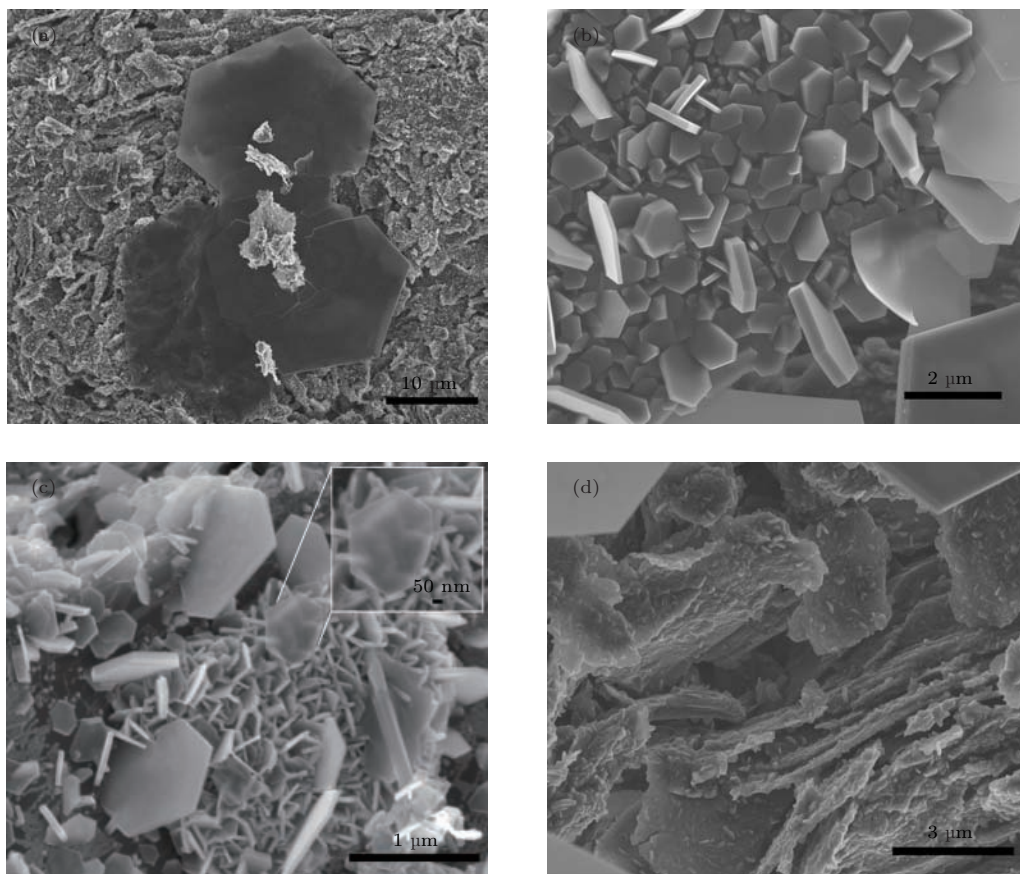


图2 石墨衬底上 MgB_2 晶片的SEM形貌图 (a) 具有典型六角结构特征的 MgB_2 纳米晶片, 该晶片长为 $40\ \mu\text{m}$, 宽为 $30\ \mu\text{m}$; (b), (c), (d) 是图2(a)的局部放大图; (b) 纳米晶片平行于衬底排列, 晶片宽度小于 $2\ \mu\text{m}$, 厚度在 $50\text{--}200\ \text{nm}$ 之间; (c) 纳米晶片垂直于衬底排列, 晶片宽度小于 $1\ \mu\text{m}$, 晶片厚度集中在 $20\ \text{nm}$; (d) 尺寸小于 $2\ \mu\text{m}$ 的晶片在衬底上形成连续的 MgB_2 薄膜

了一些尺寸更小的晶片会在衬底表面紧密连接形成一层致密的 MgB_2 薄膜. 这些现象在衬底上大量存在, 体现出晶片是自下而上的生长过程, 当 B_2H_6 分解出的 B 原子与 Mg 蒸气反应时, 首先会在衬底表面形成一层不致密的岛状分布的 MgB_2 晶核 [9], 它为晶片的生长提供了成核中心. 当生长条件合适时, MgB_2 晶片开始脱离衬底的支撑, 独立生长, 表现为自成核生长方式, 即从晶核向外生长, 小岛不断长大, 陆续连接在一起, 形成岛膜共生的状况. 其中部分 MgB_2 晶核生长得快一些, 长成了大尺寸 MgB_2 晶片, 这种生长模式实质上是气-固生长机理的一种 [9,24,25]. 由于各向异性的生长, 使得 MgB_2 单晶晶片不断横向扩展生长, 形成了独有的大尺寸 MgB_2 晶片. 在本实验中, 由于石墨衬底表面有一些起伏, 所生长的 MgB_2 晶片在衬底上又交错排列, 所以可以较容易地对 MgB_2 晶片的厚度进行测量和观察. 仔细观察发现晶片的厚度在几纳米到几百纳米之间.

图3所示为样品的XRD图, 从图3可以看到石墨衬底本身有比较强的衍射峰, 这些衍射峰的位置

和文献 [26] 结果一致. 另外由图3还可以看到 MgB_2 的 (001), (002) 和 (110) 的三个峰的强度均较弱, 表明 MgB_2 层状分布在衬底上且厚度很薄. 另外, 石墨表面起伏导致晶面不全是沿 c 轴方向生长, 从而导致 (110) 峰的出现. MgB_2 的 (001) 和 (002) 峰的存在, 表明有部分晶片是沿 c 轴方向外延生长的, 这些现象和之前的SEM图像相符合.

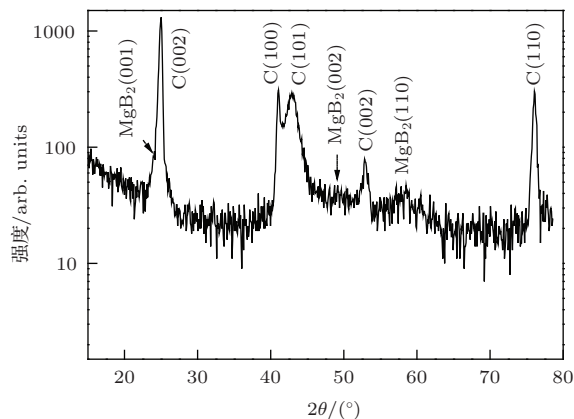


图3 样品的XRD图

表1和表2是图4(a)中标注为1, 2, 3的三个方框位置的能谱(EDS)图给出的各元素对照表. 如图4和图5所示, 通过SEM和EDS分析由两个大小近似的六角晶片组所在的区域, 得到了有关 MgB_2 纳米晶片的尺寸、厚度、元素组成等更详细的信息. 图4(a)显示了我们所关注的这两个晶片的相对位置和生长角度. 从图4(a)可以观察到两个晶片都是从石墨衬底表面延伸生长出来的, 两个晶片的六边形顶角相互交叠在一起, 表现出了端面清晰、外形完整的六角结构. 由于这两个晶片并不是沿垂直于衬底的方向生长, 所以SEM图片显示出这两个晶片看上去都产生了一定的形变. 晶片的宽度在5—8 μm , 厚度在200 nm以下. 这一点在图4(b)中得到了进一步展现. 图4(b)是利用SEM高分辨率模式对图4(a)所示的黄色方框进行了放大观察, 测得了两个晶片的厚度分别为61.6和

181.8 nm. 两个 MgB_2 晶片的截面平整, a 边和 b 边夹角为 120° , c 边与 a 边或 b 边夹角为 90° . 这表明晶片的结晶型好, 质量高, 属于六角晶系.

表1 图4(a)中不同标记点的EDS分析结果(重量比 wt%)

	B-K	C-K	O-K	Mg-K
1	65.03	8.13	1.62	25.21
2	66.09	6.28	1.77	25.87
3	64.72	5.26	1.51	28.50

表2 图4(a)中不同标记点的EDS分析结果(原子比 at%)

	B-K	C-K	O-K	Mg-K
1	76.81	8.65	1.30	13.24
2	78.27	6.69	1.41	13.62
3	77.83	5.70	1.23	15.24

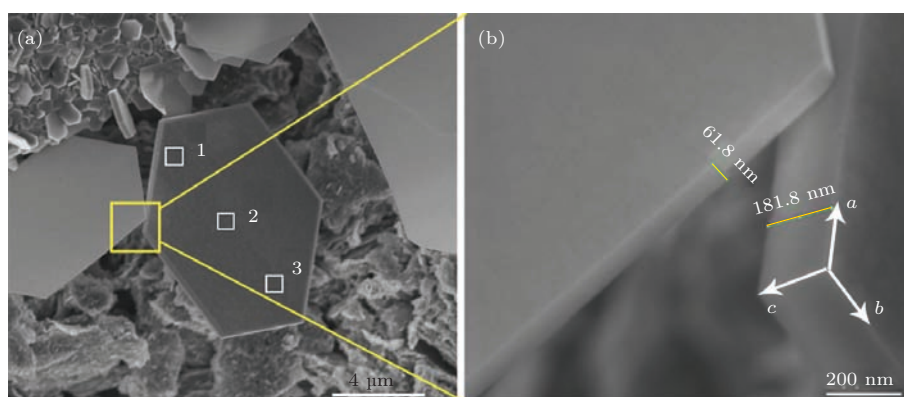


图4 (网刊彩色) (a) 在石墨衬底上标记出的具有鲜明六角结构特征的单晶 MgB_2 晶片的SEM全貌图; (b) 图(a)中黄色方框标记的高分辨SEM图像, 图像中两个六角单晶 MgB_2 晶片厚度分别为61.8和181.8 nm

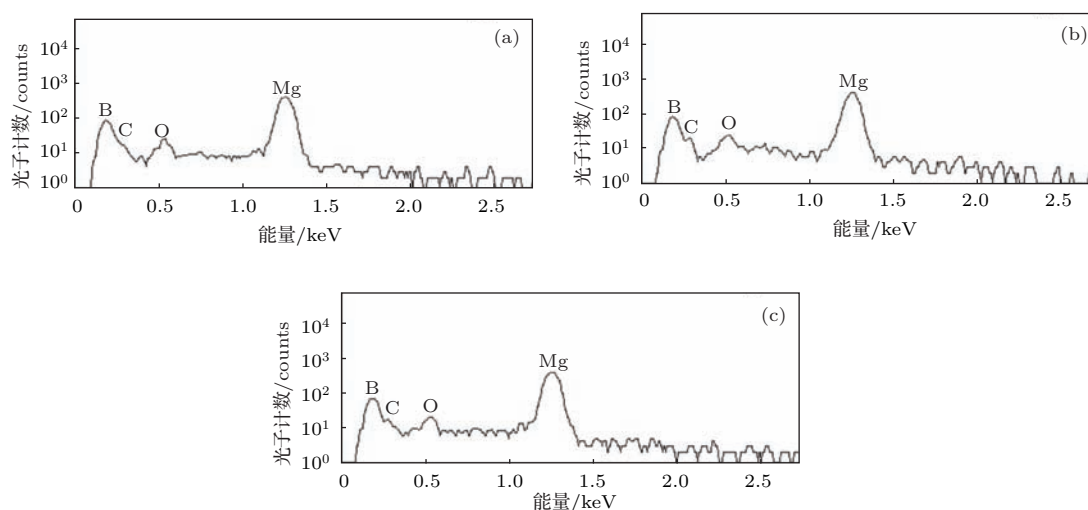


图5 (a), (b), (c) 分别为图4(a)中标号为1, 2, 3处的EDS

为了进一步确认该晶片是 MgB_2 , 利用 SEM 上附带的 EDS 对晶片的成分进行了定性分析, 结果呈现在图 5 中. 在图 4(a) 所示的 181.8 nm 厚的晶片上选择了编号为 1, 2, 3 的三个不同位置, 分别对三个白色方框进行了 EDS 分析. 图 5(a), (b), (c) 所示的三个位置的 EDS 图都表明了该晶片主要由 Mg, B 两种元素构成, 包含有少量的 O 和 C, 这从一个侧面表明了这个晶片可能为 MgB_2 . 后续的高分辨电镜的观测证实了 EDS 的分析结果. 1, 2, 3 三个区域的 EDS 数据给出的 Mg 和 B 的原子比与重量比基本一致, 说明晶片中元素分布均匀. C 元素峰主要来源于石墨衬底, O 元素的存在主要是由于样品暴露于环境空气时晶片表面吸附或晶片部分被氧化.

图 6 是一系列 MgB_2 单晶纳米晶片的 TEM 图

像, 包括所选区域的电子衍射图和高分辨 TEM 形貌图. 首先利用纳米操作平台将三个 MgB_2 纳米晶片从石墨衬底上转移到带有标记的碳支持膜铜网表面^[27], 如图 6(c) 所示. 图 6(a) 所示的 TEM 图像对应的是图 6(d) 中黄色圆圈内的所标记的晶片, 该晶片宽度在 30 μm 左右. 从图 6(a) 可以看出, 所观测的晶片并不是由单个六角形晶片组成, 而是由多个晶片叠加而成, 这反映部分 MgB_2 晶片在其生长过程中主要是沿着 ab 面生长, 且 ab 面内的生长速度大于 c 方向的生长速度. 但在 c 方向的生长过程中, 出现不同区域晶片生长速率不一的现象. 这里多个晶片重叠在一起是由 MgB_2 晶片的岛状生长模式造成的. MgB_2 晶片形成初期, 大量的 MgB_2 微晶以岛状方式生成, 小岛数量比较多, 这些小岛的生长快慢不一, 导致晶片出现重叠现象.

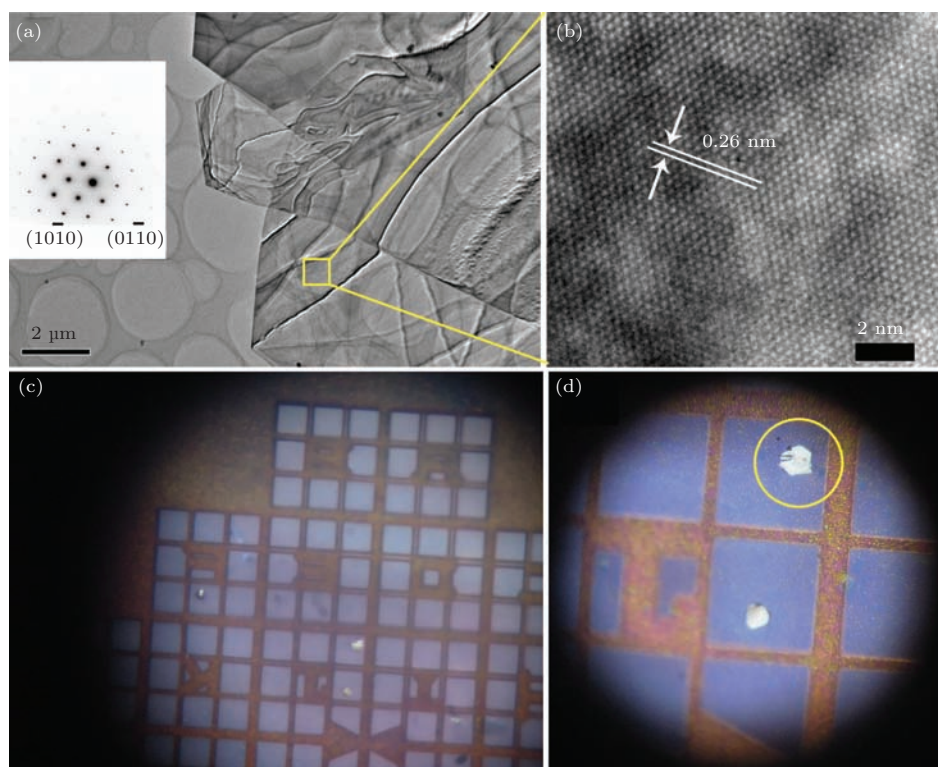


图 6 (网刊彩色) (a) 单晶 MgB_2 纳米晶片的 TEM 全局图, 插图为该晶片选区电子衍射 SAED 图; (b) 图 (a) 中黄色方框内的高分辨 TEM 图像; (c), (d) 定向转移到带有标记的碳支持膜铜网上的单个单晶 MgB_2 纳米晶片的光学显微镜图像

为了更精细地表征晶片的细微结构, 我们选择了图 6(a) 的黄色方框区域进行高分辨 TEM (HRTEM) 图像观察, 结果如图 6(b) 所示. 在该区域晶片呈现出了周期性的晶格排列, 说明晶片的部分区域结晶性是很好的, 极少部分区域呈现出由缺陷导致的晶格形变或无序. 由图 6(b) 可知晶格间距大约为 0.26 nm, 这和 MgB_2 的 (01 $\bar{1}$ 0) 晶

面间距相符合. 图 6(a) 的左侧插图为 TEM 的选区电子衍射 (SAED) 图像, 该图像显示晶体具有六角结构, 产生的衍射峰明显, 且没有其他杂峰出现. 从 SAED 图可以算出面内晶格常数 $a = 3.13 \text{ \AA}$, 而 MgB_2 的晶格常数 $a = 3.086 \text{ \AA}$, 两者相差不到 2%, 在 SAED 数据误差 5% 的允许范围之内. 利用 TEM 对目标晶片的精细结构观察结果佐证了该晶

片为单晶 MgB_2 晶片.

零电阻和迈斯纳效应是超导体的两个典型特征和基本判据, 到目前为止, 除了纳米厚度的 MgB_2 超导薄膜^[8-11], 其他纳米结构形态的 MgB_2 样品超导性能大都是由磁化强度测量观察迈斯纳效应给出^[13-21]. 在我们课题组稍早前的研究中, 曾经对 MgB_2 纳米线的电输运超导性能测量做过一些尝试^[21], 但并没有得到令人满意的超导电性的结果. 因此, 在纳米结构形态的 MgB_2 材料中利用电性测量观察零电阻现象以判断超导性能仍然面临着挑战.

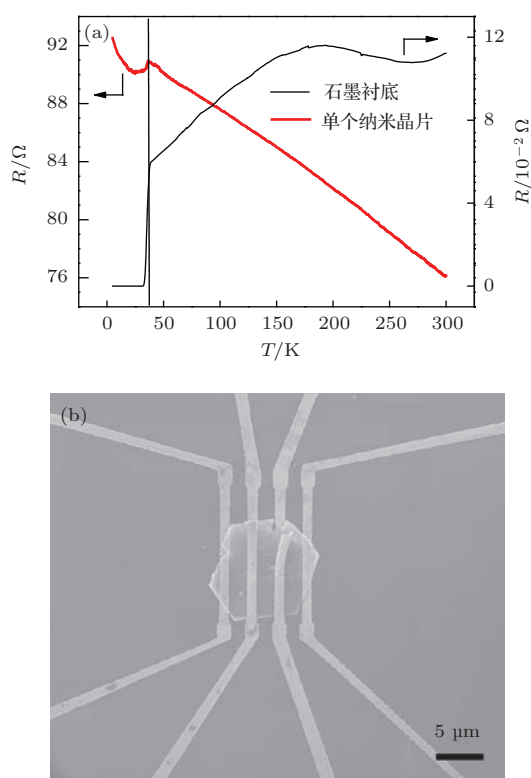


图7 (网刊彩色) (a) 单个具有六角外形的 MgB_2 纳米晶片 RT 曲线和生长有 MgB_2 纳米晶片的石墨衬底 RT 曲线; (b) 进行 RT 测量的单个具有六角外形 MgB_2 纳米晶片的 SEM 形貌图, 该晶片上方已做出 RT 测量所需的金属电极

图7(a)是一个厚度为100 nm六角形状的单晶 MgB_2 纳米晶片的电阻-温度(RT)变化曲线, 图7(b)是四引线法电输运测量的单晶 MgB_2 纳米晶片在 SEM 下的形貌图. 图7(a)中黑色曲线为利用四引线测量法直接测量得到的生长有大量单晶 MgB_2 纳米晶片的石墨衬底的 RT 变化曲线. 从图7(a)可以看到温度从室温开始降低, 电阻值随之下降, 当达到超导转变温度 $T_{\text{conset}} \approx 38$ K 时, 电阻值突然下降并在 $T \sim 33$ K 时变为零. 图7(a)中

红色曲线是单个纳米晶片的四引线法测量的 RT 曲线, 该图证实了厚度在100 nm左右的单个纳米晶片同样保留有超导特性, $T_{\text{conset}} \approx 38$ K, 和石墨衬底上测得的 T_{conset} 保持一致. 仔细观察单个纳米晶片的 RT 曲线可以看出, 其电阻值随着温度的降低而上升, 但升高幅度不大, 从300 K到50 K电阻值基本维持在一个数量级内, 变化率不到20%. 我们分析可能是由于部分晶片表面发生氧化, 氧化现象出现在晶片的生长、转移和测试过程中, 这在之前的EDS数据中同样有所体现, 并且在早先本课题组报道的 MgB_2 纳米线的测量数据中也有所体现^[21]. 另外可能的原因是由结构或者掺杂导致的^[28,29]. 另外, 由于在石墨衬底表面有大量的单晶 MgB_2 纳米晶片相互交错排列在一起, 而且由于 MgB_2 的无晶界弱连接特征, 大量存在的 MgB_2 晶片形成了很好的电气连接, 这使得整片膜样品的 RT 曲线数据可以宏观地表现出纳米晶片的 RT 曲线的变化趋势, 该数据的确与单个晶片的 RT 实验数据相符合.

图8为把生长有 MgB_2 纳米晶片的石墨衬底作为被测样品, 测量获得的磁性-温度(MT)曲线 ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$, $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$). MT 曲线同样揭示了纳米晶片的超导转变温度在38 K左右, 并可以作为晶片是否为超导体的辅助判据. 在这里磁性数据的分析只是定性分析, 故具体数据分析不再赘述.

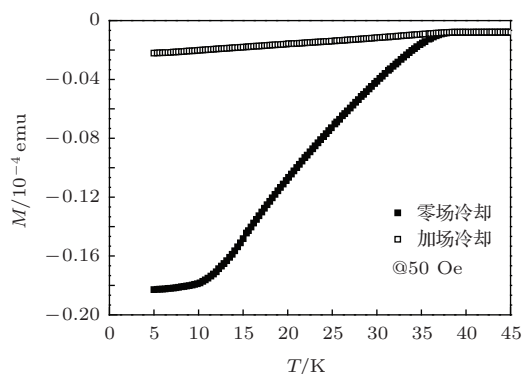


图8 生长在石墨衬底上的 MgB_2 纳米晶片的 MT 曲线

至此, 我们成功地利用电输运测量方法观察到了纳米晶片的超导电性, 并结合其他实验证据证明了在石墨衬底上生长出来的单晶纳米晶片确实是 MgB_2 超导材料, 单晶 MgB_2 纳米晶片保持了很好的超导性能, 该性能与文献^[30]结果一致.

4 结 论

本文成功地利用 HPCVD 方法制备出了单晶 MgB_2 超导晶片, 通过 SEM, EDS, HRTEM, SEAD 图像的观察以及 XRD 曲线、 MT 曲线、 RT 曲线的测量验证了单晶 MgB_2 晶片的晶态、晶型、元素组成. 其中, HRTEM 图像揭示其具有纳米结构形态, 完整的周期性晶格条纹说明样品的结晶性良好. 利用磁性和电性两种表征手段佐证了单个单晶 MgB_2 纳米晶片具有良好的超导特性: 超导转变温度 T_{Conset} 接近 39 K. 本文提出了利用 HPCVD 方法制备高质量、大尺寸 MgB_2 超导单晶的新思路. 为后续有关 MgB_2 的本征磁通钉扎性质、纳米力学性能、超导理论等的深入研究提供了材料, 也将为超导弱电器件的开发利用带来新的前景.

感谢中国科学院化学研究所张斌教授给予的帮助以及北京大学徐军老师、陈晶老师、李雪梅老师、张敬民老师提供电镜仪器方面的大力支持.

参考文献

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Kortus J, Mazin I I, Belashchenko K D, Antropov V P, Boyer L L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4656
- [3] Finnemore D K, Ostenson J E, Bud'ko S L, Lapertot G, Canfield P C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2420
- [4] Zhuang C G, Meng S, Zhang C Y, Feng Q R, Gan Z Z, Yang H, Jia Y, Wen H H, Xi X X 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013924
- [5] Xi X X, Pogrebnyakov A V, Xu S Y, Chen K, Cui Y, Maertz E C, Zhuang C G, Li Q, Lamborn D R, Redwing J M, Liu Z K, Soukiassian A, Schlom D G, Weng X J, Dickey E C, Chen Y B, Tian W, Pan X Q, Cybart S A, Dynes R C 2007 *Physica C* **456** 22
- [6] Souma S, Machida Y, Sato T, Takahashi T, Matsui H, Wang S C, Ding H, Kaminski A, Campuzano J C, Sasaki S, Kadowaki K 2003 *Nature* **423** 65
- [7] Liu A Y, Mazin I I, Kortus J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 087005
- [8] Wang Y Z, Zhuang C G, Sun X, Huang X, Fu Q, Liao Z M, Yu D P, Feng Q R 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 125015
- [9] Sun X, Huang X, Wang Y Z, Feng Q R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087401 (in Chinese) [孙玄, 黄煦, 王亚洲, 冯庆荣 2011 物理学报 **60** 087401]
- [10] Zhang Y H, Lin Z Y, Dai Q, Li D Y, Wang Y B, Zhang Y, Wang Y, Feng Q R 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 015103
- [11] Zhang C, Wang Y, Wang D, Zhang Y, Liu Z H, Feng Q R, Gan Z Z 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 023903
- [12] Kumakura H, Matsumoto A, Fuji H, Togano K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2435
- [13] Wu Y, Messer B, Yang P 2001 *Adv. Mater.* **13** 1487
- [14] Nath M, Parkinson B A 2006 *Adv. Mater.* **18** 1865
- [15] Jha A K, Khare N 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 075017
- [16] Lai S H, Liu S C, Lan M D 2007 *J. Cryst. Growth* **304** 460
- [17] Yang Q, Sha J, Ma X Y, Wang J, Niu J, Yang D 2004 *IEEE 13th International Conference on Semiconducting and Insulating Materials* Beijing, China, 20–25 September, 2004 p164
- [18] Nath M, Parkinson B A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 113
- [19] Wang Y Z, Zhuang C G, Gao J Y, Shan X D, Zhang J M, Liao Z M, Xu H J, Yu D P, Feng Q R 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 2436
- [20] Chen W M, Liu W, Chen C P, Wang R M, Feng Q R 2011 *Cryst. Eng. Commun.* **13** 3959
- [21] Wu C S, Chang Y C, Chen W M, Chen C P, Feng Q R 2012 *Nanotechnology* **23** 465706
- [22] Zeng X H, Pogrebnyakov A V, Kotcharov A, Jones J E, Xi X X, Lysczek E M, Redwing J M, Xu S, Li Q, Lettieri J, Schlom D G, Tian W, Pan X, Liu Z K 2002 *Nat. Mater.* **1** 35
- [23] Joseph G 2003 *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3rd Ed.) (New York: Kluwer Academic Plenum Publishers) p72
- [24] Gao P X, Ding Y, Mai W J, Hughes W L, Lao C S, Wang Z L 2005 *Science* **309** 1700
- [25] Liu C, Hu Z, Wu Q, Wang X Z, Chen Y, Sang H, Zhu J M, Deng S Z, Xu N S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 1318
- [26] Sanc I 1990 *Pattern 00-041-1478 Graphite-2H Polytechna* (Czechoslovakia: Panska)
- [27] Zhu R, Zhao Q, Xu J, Liu B, Gao J Y, Zhang J M, Zhu W G, Xu H J, Sun Y H, Fu Q, Chen L, Yu D P 2012 *Cryst. Eng. Commun.* **14** 2
- [28] Wang J, Zhuang C G, Li J, Wu Z W, Li S, Chu H F, Feng Q R, Zheng D N 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 045020
- [29] Zhang C Y, Wang Y B, Hu W W, Feng Q R 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 065017
- [30] Xi X X 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 043001

Study on single crystal MgB_2 nanosheets grown by hybrid physical-chemical vapor deposition*

Zhang Yan[†] Wang Yue Ma Ping Feng Qing-Rong[‡]

(State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Applied Superconductivity Research Center,
Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 28 April 2014; revised manuscript received 28 July 2014)

Abstract

This report is focused on the MgB_2 nanosheets which have a hexagonal single crystal structure with variable thickness and different radial dimensions. The nanosheets are fabricated by hybrid physical-chemical vapor deposition for the first time, as far as we know, and meanwhile they can be site-specific transferred so as to make physical properties measurement. Results of electrical and magnetic measurements indicate that the nanosheets is superconductive with a $T_{\text{onset}} = 38$ K, $T_c(0) = 33$ K. The images of scanning electrical microscope show that the nanosheets have a nanoscale thickness and have not only a large scale in width from several microns to hundreds of microns but also a flat cleaning surface. The selected area electrical diffraction data is consistent with the early report of MgB_2 diffraction. According to those results, the single crystal nanosheets with high quality can be surely identified as MgB_2 . It suggests a new technique for MgB_2 single crystal fabrication, and a zero electrical behavior is observed in nanoscale single crystal MgB_2 . This could be a new opportunity to make a right material for the afterward research such as flux vortices, nanoscale mechanical properties.

Keywords: single crystal MgB_2 , superconducting nanosheets, zero electrical behavior, hybrid physical-chemical vapor deposition

PACS: 74.78.-w, 74.78.Na, 74.70.Ad

DOI: 10.7498/aps.63.237401

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CD601004, 2011CB605904, 2011CBA00104), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51177160, 11074008), and the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J0630311).

[†] Corresponding author. E-mail: zhang_yan@pku.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: qrfeng@pku.edu.cn