

MgB<sub>2</sub> 超导膜的厚度与其  $J_c(5K,0T)$  的关系\*陈艺灵<sup>1)</sup> 张辰<sup>1)</sup> 何法<sup>2)</sup> 王达<sup>1)</sup> 王越<sup>1)</sup> 冯庆荣<sup>1)†</sup>

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

2) (北京大学重离子物理研究所, 北京 100871)

(2013年4月8日收到; 2013年6月21日收到修改稿)

通过混合物理化学气相沉积法 (hybrid physical-chemical vapor deposition, HPCVD), 在 (0001) SiC 衬底上制得一系列从 10 nm 到 8  $\mu\text{m}$  的 MgB<sub>2</sub> 超导膜样品, 并对它们的形貌、超导转变温度  $T_c$  和临界电流密度  $J_c$  与膜厚度的关系进行了研究. 观察到  $T_c$  随膜厚度增加上升到最大值后, 尽管膜继续增厚, 但  $T_c$  值保持近乎平稳, 而  $J_c$  则先随膜厚度增加上升到最高值后, 继而则随膜的厚度的增加而下降. MgB<sub>2</sub> 膜的  $T_c(0)$  和  $T_c(\text{onset})$  值与膜厚的关系基本一致,  $T_c(0)$  在膜厚为 230 nm 处达到最大值  $T_c(0) = 41.4$  K, 而  $J_c(5K,0T)$  在膜厚为 100 nm 时达到最大值,  $J_c(5K,0T) = 2.3 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 这也说明了我们能用 HPCVD 方法制备出高质量干净 MgB<sub>2</sub> 超导膜. 本文研究的超导膜厚度变化跨度非常大, 从 10 nm 级的超薄膜到 100 nm 级的薄膜, 再到几微米的厚膜, 如此  $T_c$  和  $J_c$  对膜厚度变化的依赖就有了较完整、成体系的研究. 并且本文的工作对 MgB<sub>2</sub> 超导薄膜制备的厚度选取具有实际应用意义.

关键词: MgB<sub>2</sub> 超导膜, 混合物理化学气相沉积法, 厚度, 临界电流密度

PACS: 74.25.-q, 74.70.-b

DOI: 10.7498/aps.62.197401

## 1 引言

自从混合物理化学气相沉积法提出以来<sup>[1]</sup>, 各国科学家不仅用它制备出了接近干净极限的 MgB<sub>2</sub> 超导薄膜样品<sup>[2]</sup>, 而且用它制备出了克服了 MgB<sub>2</sub> 硬而脆的缺陷, 具有了强的韧性, 可以弯曲的诸如不锈钢<sup>[3]</sup>、铜<sup>[4]</sup>、铌<sup>[5]</sup>和钼<sup>[6]</sup>等金属衬底的 MgB<sub>2</sub> 厚膜样品; 以及 (0 001) SiC 衬底<sup>[7]</sup>和 (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底<sup>[8]</sup>MgB<sub>2</sub> 厚膜样品. 同时还用它制备出了膜厚是 10 nm, 超导转变温度  $T_c$  为 35 K,  $J_c(5K,0T)$  可以达到  $10^8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的性能十分优越的 MgO(111) 衬底 MgB<sub>2</sub> 超导超薄膜样品<sup>[9]</sup>. 迄今为止, 除了混合物理化学气相沉积法可以制备出从几个纳米到二三十微米厚的 MgB<sub>2</sub> 厚膜样品外, 还没有其他任何一种方法可以达到这么宽厚度范围的制样水平. 超导样品的载流能力是其超导性能中一个十分重要的参数, 直接关系到它的应用前景.

一个超导样品的临界电流密度大小是由多个

因素决定的. 这些因素包含有: 1) 薄膜生长相关的如制膜方法、成膜时间、成膜温度、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 流量、背景气体 H<sub>2</sub> 的压强等, 2) 与薄膜形态相关的如样品的密度、超导成分含量、晶粒尺寸、缺陷、微观结构、干净程度等, 3) 与测量条件相关的如外加磁场等多项条件. 最直接反映本征性质的是其在外加零磁场和液氮温度附近的临界电流密度  $J_c(4.2\text{—}5K,0T)$  值.

对于混合物理化学气相沉积法制备的 MgB<sub>2</sub> 超导膜样品的  $J_c(5K,0T)$  与膜厚的关系是一个值得讨论的问题. 通过这一讨论我们可以更深刻的知道影响具有外延生长的 MgB<sub>2</sub> 超导膜样品的因素. 关于不同类型超导膜的载流能力与膜厚的关系, 已有若干文献加以了讨论<sup>[10-13]</sup>. 然而因为他们用的制膜方法不同, 制膜的原料不同, 导致得出的实验结果大相径庭. 例如 Mina Hanna<sup>[10]</sup> 等与 Wang<sup>[11]</sup> 等两个科研组用两步法的 CVD 法制得的前驱硼 (B) 膜在镁气氛中通过后退火处理的程序得到的 (0001)

\* 国家重点基础研究发展计划 973 (批准号: 2006CD601004, 2011CB605904, 2011CBA00104)、国家自然科学基金 (批准号 51177160, 11074008) 和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: qrfeng@pku.edu.cn

6H-SiC 衬底  $\text{MgB}_2$  薄膜, 均表现出随着膜厚度的增加, 样品的  $J_c(5\text{K}, 0\text{T})$  的值和加场后的  $J_c$  值随之变小. 但是, Yakinci 等<sup>[12]</sup> 的科研组用独立的硼源和镁源, 经热蒸发后高温退火处理制得的一系列不同厚度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底  $\text{MgB}_2$  膜, 和 Chandra Shekhar 等<sup>[13]</sup>, 用喷雾热解法制得的一系列  $\text{MgB}_2$  膜, 均表现出随着膜的厚度的增加,  $J_c(5\text{K}, 0\text{T})$  值和加外场后的  $J_c$  值是也随之增大的状态. 上述四个科研组对  $\text{MgB}_2$  膜样品的  $J_c$  随厚度变化的这同一问题的研究, 两两得到的是截然不同的结果. 方法的不同, 膜的厚度与其载流能力的关系会不同, 那么作为可以制备出最高性能  $\text{MgB}_2$  膜的混合物理化学气相沉积法, 在 (0001)SiC 衬底上生长的  $\text{MgB}_2$  膜会如何? 是一个应该研究的问题.

本文根据我们制备的从 10 nm 到 8  $\mu\text{m}$  厚的一系列 SiC 衬底  $\text{MgB}_2$  超导膜的  $J_c$  值讨论了用混合物理化学气相沉积法制备的超薄膜、薄膜和厚膜样品的  $J_c(5\text{K}, 0\text{T})$  值和膜的厚度的关系.

## 2 实验

我们用 HPCVD 方法在 SiC 衬底上制备了一系列  $\text{MgB}_2$  超导膜样品的厚度分别为 10 nm, 40 nm, 100 nm, 130 nm, 150 nm, 200 nm, 2.5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ . 制备过程中以高纯  $\text{H}_2$  作为背景气体, 保持反应舱的压强为 5 kPa, 硼源为  $\text{B}_2\text{H}_6$ . 由于通入  $\text{B}_2\text{H}_6$  的浓度和时间是与最后成膜厚度正相关<sup>[14]</sup>, 所以采用 5%,

25%和 75%不同浓度的  $\text{B}_2\text{H}_6$  气体通入 1—6 min 制备不同厚度的样品. 而 8  $\mu\text{m}$  的厚膜则采用多次沉积方式获得.

利用场发射扫描电子显微镜 (SEM) QUANTA200FEG 对样品的表面形貌和断面进行了观测; 用 Philip X'pert 衍射仪对样品进行了结构分析; 用 Quantum Design PPMS-9 系统测量了样品的  $R-T$  曲线并由此确定了  $T_c(0)$  和  $T_c(\text{onset})$ , 用磁学性质测量系统 (MPMS) 测量样品的磁滞回线, 并用 Bean 模型计算得到样品的零场 5K 下临界电流密度  $J_c(5\text{K}, 0\text{T})$  值.

## 3 实验结果与讨论

图 1 所示是 10 nm, 40 nm, 80 nm, 100 nm, 2.5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$  的  $\text{MgB}_2$  超导膜的 SEM 图片, 从图 1(a), (b) 中可以看出薄膜上有沿  $c$  方向生长的  $\text{MgB}_2$  六角形晶粒. 还可以看到 10 nm 厚度的样品上膜呈现比较稀疏的岛状连通. 随着膜厚度增加逐渐致密, 膜厚度增加至 100 nm 后, 其 SEM 图如图 1(c) 所示, 可看出样品的表面晶粒已经完全连通, 呈现出表面上的  $\text{MgB}_2$  晶粒全部沿  $c$  方向生长, 致密性增强. 这从 Xi 组<sup>[15]</sup> 和我们的 100 nm 厚的  $\text{MgB}_2$  薄膜<sup>[2]</sup> 的同类样品的研究结果可以印证上述结论. 这也正是为什么这两个样品在不同的时间段中分别保持了  $\text{MgB}_2$  超导薄膜的  $J_c(5\text{K}, 0\text{T})$  的最高值: 开始是 Xi 组的  $3.7 \times 10^7 \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  为同行中的

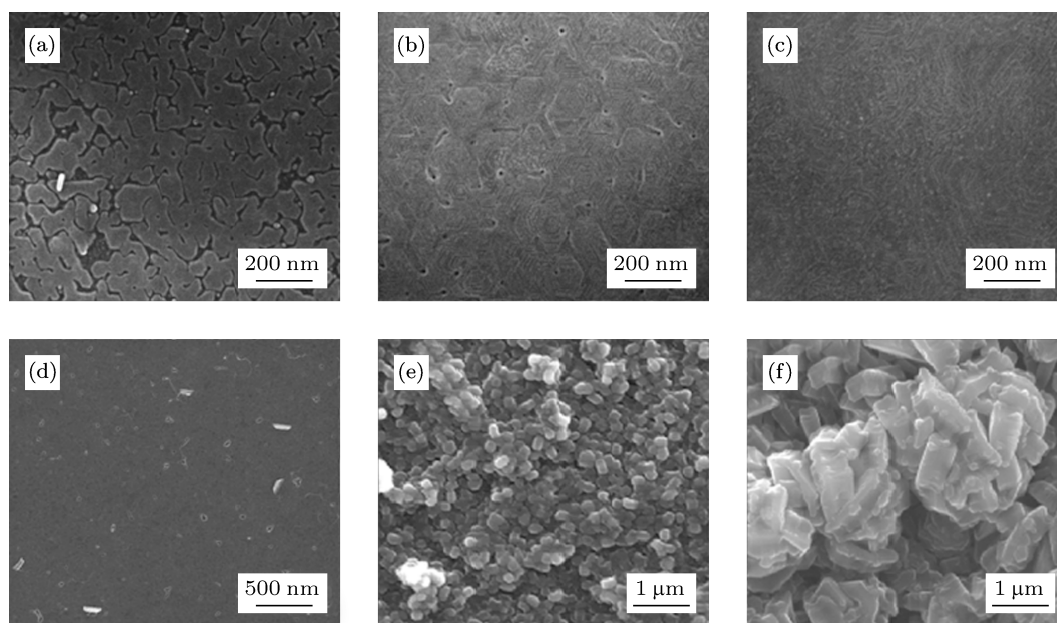


图 1 不同厚度的  $\text{MgB}_2$  样品 SEM 图片 (a) 10 nm; (b) 40 nm; (c) 80 nm; (d) 100 nm; (e) 2.5  $\mu\text{m}$ ; (f) 8  $\mu\text{m}$

最高值,之后我们组的  $2.3 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  成为了同行中的最高值,直至现在尚未有超过的样品出现. 随着膜厚的继续增加,  $\text{MgB}_2$  晶粒逐渐变大,且开始成簇向上生长,晶粒间陆续出现了孔洞、缝隙和非  $c$  方向生长的晶粒,膜面高低不规则,微观结构有序度呈现下降趋势. 不仅我们的样品如此,韩国的科研组 [16] 用混合物理化学气相沉积法制备的厚膜样品也是如此: 样品断面图像表明晶粒呈现出柱状生长模式. 这种生长模式一定会产生较多的晶粒间隙,也会产生更多的非  $c$  方向生长的晶粒. 也就是说导致厚的膜的载流能力下降.

从图 1 可以看出随着膜厚度的增加,  $\text{MgB}_2$  膜中的晶粒的尺度总的趋向也是增加的. 由图 1(a) 到 (c) 在膜很薄的情况下,  $\text{MgB}_2$  膜的晶粒主要呈现出片状. 这种片状晶粒(简称晶片)的水平方向尺寸在 100 nm 左右. 从图 1(e) 和 (f) 则可以看到膜厚是 2.5  $\mu\text{m}$  和 8  $\mu\text{m}$  的两片厚膜表层的晶粒尺寸分别是 0.5  $\mu\text{m}$  和 1.0  $\mu\text{m}$  左右. 这表明  $\text{MgB}_2$  膜的生长有个规律: 膜越厚,表层膜的晶粒尺寸越大 [2]; 膜越厚,越容易出现分层结构 [17].

不同厚度  $\text{MgB}_2$  样品的 XRD 衍射图谱如图 2 所示. 其中 1#, 2#, 3# 分别是 20 nm, 100 nm, 8  $\mu\text{m}$  厚的  $\text{MgB}_2$  膜. 图中标出了  $\text{MgB}_2$  的衍射峰. 由标出的数据可知这 3 片膜全是  $c$  取向的外延膜. 由  $\text{MgB}_2$  衍射峰强度的变化可以看出随着膜厚的增加,  $\text{MgB}_2$  的峰越来越强. 其中 20 nm 厚的膜由于厚度很小,所以  $\text{MgB}_2$  的 (0001) 峰不容易辨认,而 8  $\mu\text{m}$  厚的膜  $\text{MgB}_2$  (0001) 峰就很明显了.

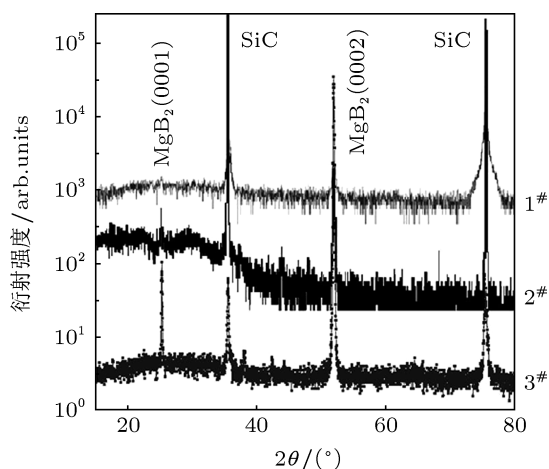


图 2 不同厚度  $\text{MgB}_2$  样品的 X 射线衍射图 (1#, 2#, 3# 样品厚度分别为 20 nm, 100 nm, 8  $\mu\text{m}$ )

图 3 所示的曲线是不同厚度的  $\text{MgB}_2$  膜的  $T_c$  值与厚度的关系,各点的  $T_c(0)$  和  $T_c(\text{onset})$  值是由

不同厚度的超导膜的  $R-T$  曲线得到. 可以看出,在膜厚 10 nm 到 230 nm 区间,样品  $T_c(0)$  值是随着膜厚的增加而增加,即由膜厚 10 nm 的 36.5 K 增高到 230 nm 厚的膜的 41.4 K. 厚度大于 100 nm 的膜由于都基本上是沿  $c$  轴方向生长,因此一直维持在  $40.5 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ . 这一膜厚区间的  $\text{MgB}_2$  膜的厚度与其超导转变温度的关系表明,对于膜厚度处于超薄膜区间时,膜的超导转变温度是随膜厚的增大而增加. 原因是厚度处于超薄膜的  $\text{MgB}_2$  膜是处在岛状生长过程中,膜中并未完全连通,由图 1(a), (b) 所示的 SEM 照片可以看出,大量晶片之间存有大于 10 nm 以上的间隙,也有部分晶片形成了链接通路,为测量电流形成了某些回路,导致  $T_c$  可以测量. 膜厚是几十纳米的膜的  $T_c(0)$  低于厚度是 100 纳米的膜,其原因是虽然部分晶片形成了连接通路,但是由于膜仍处于岛状成膜向膜中的晶片完全连接的过程. 也就是说,测量通路虽然连通了,但还未达到完善的连通. 或者说尚有少量晶粒连接处有保持导电的晶界; 即岛之间间隙小于相干长度从而波函数仍可以传播,但转变温度受到了一定或较大的影响. 待膜厚接近或到达 100 nm 时,  $\text{MgB}_2$  膜达到了晶粒和晶粒的之间的完善连接,形成了致密度高的  $\text{MgB}_2$  薄膜,使其  $T_c(0)$  值在 230 nm 时达到了 41.4 K,此结果与 Xi 组得到的  $T_c = 41.8 \text{ K}$  的结果相符合 [18]. 厚度大于等于 100 nm 的薄膜都处在好的连通状态,且基本上都是沿  $c$  方向生长,因此  $T_c$  值变化不大,都在 40 K 左右. 但是由于厚膜的成膜时间的延长,膜表面易于生成不规则生长的晶粒,导致缺陷、坑洞、宽晶界的出现,从而使  $T_c$  在厚膜区间略微下降. 不同的膜情况不尽相同,因而  $T_c$  的略微改变也不尽相同.

通过测量不同厚度的膜的磁滞回线,我们得到

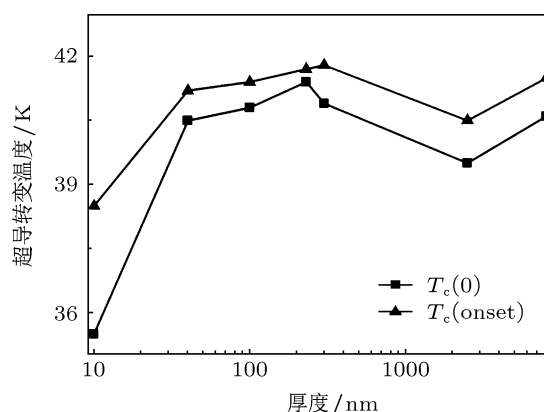


图 3 10, 40, 100, 230, 300, 2500, 8000 nm 等不同厚度  $\text{MgB}_2$  膜的  $T_c(\text{onset})$  和  $T_c(0)$  与膜厚的关系

一系列  $M-H$  曲线, 例如图 4 是 100 nm 厚的  $MgB_2$  薄膜样品在不同温度下的磁滞回线. 我们由 Bean 模型 [19] 公式  $J_c = 20 \Delta M / [Va(1 - b/3a)]$  计算出这一系列样品的临界电流密度. 其中  $\Delta M = M^+ - M^-$  为  $M-H$  曲线的高度,  $V$  是膜的体积,  $a, b$  ( $a < b$ ) 分别是膜的宽和长. 我们得到了这一系列  $MgB_2$  样品的  $J_c(5K, 0T)$  值: 10 nm 厚薄膜  $J_c = 1 \times 10^7 A \cdot cm^{-2}$ , 40 nm 厚薄膜  $J_c = 3 \times 10^7 A \cdot cm^{-2}$ , 100 nm 厚薄膜  $J_c = 2.3 \times 10^8 A \cdot cm^{-2}$ , 130 nm 厚薄膜  $J_c = 1.75 \times 10^8 A \cdot cm^{-2}$ , 200 nm 厚薄膜  $J_c = 6.5 \times 10^7 A \cdot cm^{-2}$ , 2.5  $\mu m$  厚的厚膜  $J_c = 7.4 \times 10^6 A \cdot cm^{-2}$ , 8  $\mu m$  厚的厚膜  $J_c = 1.7 \times 10^6 A \cdot cm^{-2}$ . 可以看出  $J_c(5K, 0T)$  值在膜厚是 100 nm 时达到最大值, 为  $MgB_2$  薄膜样品的破对电流值的 23%, 也是  $MgB_2$  薄膜样品  $J_c(5K, 0T)$  目前所知的最高值 [2]. 并且在同一套实验装置上, 我们的  $J_c$  数据具有可重复性, 王银博等报道了他们在此装置上制作的纯净  $MgB_2$  薄膜样品  $J_c$  也在  $10^8 A \cdot cm^{-2}$  量级 [20]. 根据上述不同厚度  $MgB_2$  膜样品的  $J_c(5K, 0T)$  值, 得到了如图 5 所示的  $MgB_2$  超导膜的厚度与其  $J_c(5K, 0T)$  的关系. 这条曲线表明  $MgB_2$  膜样品的  $J_c(5K, 0T)$  值在膜的厚度是在 10 nm 到 100 nm 区间时, 是随膜的厚度的增大而增加的, 在膜厚 100 nm 处达到极大值. 当膜厚超过 100 nm 时,  $MgB_2$  膜样品的  $J_c(5K, 0T)$  值随膜厚度的增加而降低.

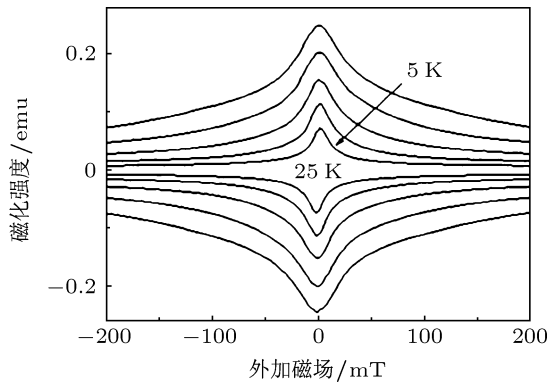


图 4 100 nm 厚  $MgB_2$  薄膜样品磁滞回线图

由于我们得到的  $MgB_2$  膜临界电流密度与厚度的关系是一个从 10 nm 到 8  $\mu m$  的宽范围, 而迄今为止尚未有其他类似研究的报道. 但是有一些科研组报道了他们在 100 nm 到若干微米范围内  $MgB_2$  膜临界电流密度与厚度的关系的研究 [10-13]. 例如 Mina Hanna 等 [10] 用 CVD 法制备前驱硼膜, 再放入镁蒸气中在 840  $^{\circ}C$  下退火 30 min, 得到的从 0.3  $\mu m$  到 10  $\mu m$  系列  $MgB_2$  膜样品的厚

度与  $J_c(5K, 0T)$  临界电流密度关系. 他们的结论是随着膜厚从 0.3  $\mu m$  增加到 10  $\mu m$  时,  $J_c(5K, 0T)$  值从  $1.97 \times 10^7 A \cdot cm^{-2}$  降低到了  $3 \times 10^5 A \cdot cm^{-2}$ , 降低了两个量级. 这一  $J_c(5K, 0T)$  值变化与我们的图 5 中从 100 nm 到 8  $\mu m$  的降低是从  $10^8$  到  $10^6$  的两个量级的变化趋势相同. 这可以由 SEM 图的表面形貌变化来解释. 由于厚膜变粗糙, 晶粒增多, 微观结构有序度下降, 都导致  $J_c$  降低. 再如 Wang 等 [11] 的研究也得到了同样的结论. 所不同的是, Wang 等的样品的厚度从 0.2  $\mu m$  增加到 1.1  $\mu m$  时,  $J_c$  是从  $10^7 A \cdot cm^{-2}$  降到了  $10^6 A \cdot cm^{-2}$ . 但是也有科研组得到的  $J_c(5K, 0T)$  值随的厚度的变化趋势与我们的相反. 例如 Yakinci 等的科研组用热蒸发法 [12] (thermal evaporation method) 和后位 950  $^{\circ}C$  在 Ar 气氛保护下处理的方法制备的从 350 nm 到 1.15  $\mu m$  的系列  $MgB_2$  膜的厚度与  $J_c(5K, 0T)$  临界电流密度关系则是如此. 该组的膜厚度增加了一个量级,  $J_c(10K, 0T)$  值从  $7.9 \times 10^3 A \cdot cm^{-2}$  升高到  $3.18 \times 10^6 A \cdot cm^{-2}$ , 升高了三个量级.

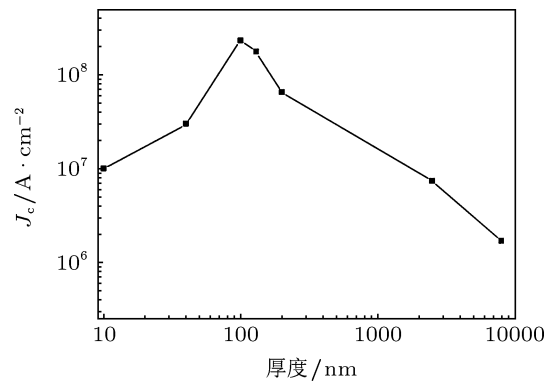


图 5 不同厚度  $MgB_2$  薄膜样品 5K 下自场临界电流密度  $J_c(0)$  的关系

为什么 Yakinci 等的实验结果与我们和 Mina Hanna 组 [10] 的结果相反? 原因如下. 首先 Yakinci 等的后处理温度高了些. 根据  $MgB_2$  块材 [21,22] 和各种厚度的膜 [2,16,23-26] 的制备条件, 已知最佳制样温度对块材是 850  $^{\circ}C$  左右, 对膜是 720  $^{\circ}C$  左右. 过高的后处理温度会使  $MgB_2$  样品中的 Mg 原子大量逸出. 虽然 Yakinci 等在铝管中放置了足量的 Mg 源用以在后处理过程中产生足量的镁蒸气, 形成高镁压, 减少 Mg 原子的逸出. 但由于 Yakinci 等采用的是纳米硼原料, 故由纳米材料的特点知道, 后处理的温度要低些才行, 特别是对于厚度是 400 nm 以下的  $MgB_2$  薄膜样品更是如此. 否则在 900  $^{\circ}C$  以上的高温下, 对于厚度薄的膜, 会造成 Mg 的大量逸

出,形成  $\text{MgB}_2$  膜越薄,其超导转变温度  $T_c$  越低.

同样,为什么 Chandra Shekhar 等<sup>[13]</sup> 的实验结果与我们的和 Mina Hanna 组<sup>[10]</sup> 及 Wang 组<sup>[10]</sup> 的结果相反? 这是因为 Chandra Shekhar 等用的是将颗粒度是 10—20 nm 的硼粉放入无水乙醇中,经超声振动,将硼前驱溶液喷在事先预热到 300° 的衬底上生成硼前驱膜. 之后,硼前驱膜在盛有适量镁屑的 Ta 舟(该舟密封在石英管)中的情况下,加热到 900 °C 退火处理. 这一处理方式本质上与 Yakinci 等生长  $\text{MgB}_2$  膜是一样的.

不同的制膜方法得到的不同厚度系列  $\text{MgB}_2$  膜的厚度与  $J_c(5K,0T)$  的关系变化趋势会相反,这与薄膜样品制备条件密切相关对于高性能  $\text{MgB}_2$  膜样品的制备必须满足两个基本条件:一个是高的镁蒸气压环境,一个是合适的成膜退火温度. 这两个条件的满足可以避免  $\text{MgB}_2$  薄膜生长时,膜中的镁原子的大量逸出,从而保证了  $\text{MgB}_2$  晶粒的顺利生成以及膜中的  $\text{MgB}_2$  晶粒的完善连接,最终生成高性能的  $\text{MgB}_2$  超导膜. 由 Mina Hanna<sup>[10]</sup> 和 Wang 等<sup>[11]</sup> 的  $\text{MgB}_2$  超导膜的实验条件知道,他们不仅为  $\text{MgB}_2$  膜的生长提供了高镁蒸气压的环境,而且使成膜温度在 840—890° 这一较合适的温度之间,但是 Yakinci 等和 Chandra Shekhar 等的制膜条件中仅做到了高镁蒸气压的满足,而没有提供一个合适的成膜温度他们两个组所用的成膜温度均在 900 °C 以上. 从  $\text{MgB}_2$  块材成相的研究已经知道<sup>[21,22]</sup>,  $\text{MgB}_2$  块材的最佳成相温度在 750—850 °C 之间,高于 900 °C 要么生成含有 Mg 缺位的多相样品,要么会生成不超导的样品,如  $\text{MgB}_4$ . Yakinci 等和 Chandra Shekhar 等用的硼粉的颗粒度是数十纳米,生成的硼前驱膜的厚度也是从数百纳米到若干微米根据纳米材料的特点知道纳米级别材料的“蒸气压明显低于相应的块体材料,纳米粒子的表面性质与块体材料差异非常显著”<sup>[27]</sup>, 反应温度应该更低才对这在 Yakinci 等组的实验中表现十分明显,该组的不同厚度膜的样品的厚度值是从 350 nm 到 1.15  $\mu\text{m}$ . 由于 1.15  $\mu\text{m}$  厚度属于宏观厚度,因此退火温度应该高些,得到的  $J_c(5K,0T)$  值较高,但对于厚度是 350 nm 的膜,由于膜太薄,尽管有足够高的镁蒸气压环境,但成相的退火温度相比之下还是太高,忽略了纳米材料的特点,故其  $J_c(5K,0T)$  值很低如果作者能够根据膜的厚度适当调节退火温度,则可得到与我们同样的  $\text{MgB}_2$  膜的厚度与相关的  $J_c(5K,0T)$  值的关系.

其次,为什么 HPCVD 法制得的  $\text{MgB}_2$  膜厚等于和大于 100 nm 时,膜的  $T_c(0)$  值都在 40 K 左右,而其他非 HPCVD 法,即两步法成相的  $\text{MgB}_2$  膜的  $T_c$  值都小于 40 K? 其原因是  $\text{MgB}_2$  膜在 HPCVD 法中是一步成相,是按照 Volmer-Weber 岛状模式生长,即硼原子和镁原子先生成  $\text{MgB}_2$ , 然后沉积在衬底上;同时在衬底周围的高镁蒸气压防止了膜中镁原子向外的扩散,保证了  $\text{MgB}_2$  膜的完善生长,得到的是  $c$  取向的外延膜;在 CVD 两步法制备  $\text{MgB}_2$  膜的过程中,膜不是按 Volmer-Weber 岛状模式生长,是按扩散方式生长的,得到的是多晶膜这样在成膜过程中,膜中的镁是处于不断向膜体外扩散的过程中的因此,一步法成膜减少了杂质的引入,使得 HPCVD 法制备的厚度大于 100 nm 的  $\text{MgB}_2$  膜的  $J_c(5K,0T)$  值虽然也呈现出了  $\text{MgB}_2$  薄膜越厚,  $J_c(5K,0T)$  降低幅度越大的趋势,但其变化的初始值和终值都高于 Mina Hanna 等一个数量级

我们的样品在 10 nm 到 100 nm 区间  $J_c$  呈现上升的趋势,主要的原因是膜在衬底上岛状生长,随着膜厚的增加,分离的岛逐渐连为一体,连通性的增强,中间空隙造成的缺陷被填补,于是临界电流密度的上升. 100 nm 之后,临界电流密度随着膜厚增加而降低,可能有多种原因. 第一,虽然衬底与薄膜界面的缺陷减少,但已经不是主导因素,而贯穿整个薄膜的缺陷起更主要的作用,导致整个膜的  $J_c$  减小,这可以从 SEM 图中可以看出,厚膜样品的缝隙、坑洞等缺陷明显增多. 第二,  $\text{MgB}_2$  是第二类超导体,超导体中有磁通涡旋,样品要保持超导状态,则钉扎力与洛伦兹力要保持平衡. 洛伦兹力与膜厚  $d$  成正比,而由于薄膜厚度较薄,磁力线不能较大程度地在膜中弯曲,因此钉扎力只与  $d^{1/2}$  成正比<sup>[28]</sup>. 所以当厚度增加时,  $J_c$  就变小,以使得洛伦兹力与钉扎力保持平衡. 第三,微观结构有序度的降低,膜中缝隙、坑洞的密度增大,如图所示,这会影响到自场下的临界电流密度. 综上,要使厚膜的  $J_c$  仍居于一个合理的高位从而提高载流能力,增强超导膜的连通性是最可行的方法. 使厚膜保持更好连通性的进一步研究论文将另发.

## 4 结论

我们通过混合物理化学气相沉积法得到一系列厚度从 10 nm 到 8  $\mu\text{m}$ , 跨度较大的不同厚度的超导膜. 这一系列膜无论从超导转变温度,还是

5 K、零磁场下的临界电流密度  $J_c(5K,0T)$  都是同厚度膜中高的和最高的. 例如制备的超薄膜样品的  $T_c$  和  $J_c$  值都是相关报道中最高的. 这说明我们制得的超导超薄膜和薄膜的质量很好. 通过研究  $T_c$ ,  $J_c$  与膜厚度的关系, 我们得出  $T_c$  从 10 nm 开始随着膜厚度增加而升高, 到 100 nm 时维持在 40.5 K 左右不再有显著变化, 这是由于岛状生

长过程中连通性不断增强导致的; 而  $J_c$  从 10 nm 开始随厚度增加而增加, 达到 100 nm 的最大值  $2.3 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 之后开始随膜厚增加而下降到 8  $\mu\text{m}$  膜的  $J_c = 1.7 \times 10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 我们认为这是由于厚膜制备中长时间退火引入杂质、微观结构出现分层和有序度的下降等原因造成.

- [1] Zeng X H, Pogrebnikov A J, Kotcharov A, Jones J E, Xi X X, Lyszczek E M, Redwing J M, Xu S Y, Li Q, Lettieri J, Schlom D G, Tian W, Pan X Q, Liu Z K 2002 *Nat. Mater.* **1** 1
- [2] Zhuang C G, Meng S, Zhang C Y, Feng Q R, Gan Z Z, Yang H, Jing Y, Wen H H, Xi X X 2009 *Journal of Applied Physics* **104** 013924
- [3] Li F, Guo T, Zhang K C, Chen C P, Feng Q R 2007 *Physica C* **452** 6
- [4] Li F, Guo T, Zhang K C, Chen L P, Chen C P, Feng R 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** 1196
- [5] Zhuang C G, Yao D, Li F, Zhang K C, Feng Q R, Gan Z Z 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 287
- [6] He F, Xie D T, Feng Q R, Liu K X 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 065003
- [7] Li F, Guo T, Zhang K C, Chen C P, Feng Q R 2006 *Front. Phys. China.* **4** 446
- [8] Zhang K C, Ding L L, Zhuang C G, Chen L P, Chen C P, Feng Q R 2006 *Phys. Stat Sol. A* **203** 2463
- [9] Zhang C, Wang D, Zhang Y, Wang Y, Feng Q R, Gan Z Z 2013 *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **23** 7500204
- [10] Mina Hanna, Shufang Wang, Joan M Redwing, Xi X X, Kamel Salama 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 015024
- [11] Wang S F, Liu Z, Zhou Y L, Zhu Y B, Chen Z H, Lu H B, Cheng B L, Yang G Z 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** 1126
- [12] Yakinci Z D, Aydogdu Y 2011 *J. Supercond. Nov Magn.* **24** 523
- [13] Chandra Shekhar, Srivastava O N 2011 *Physica C* **471** 104
- [14] Wang Y Z, Zhuang C G, Sun X A, Huang X, Fu Q, Liao Z M, Yu D P, Feng Q R 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 125015
- [15] Zeng X H, Pogrebnikov A V, Zhu M H, Jones J E, Xi X X, Xu S Y, Wertz E, Li Q 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2097
- [16] Jung S G, Seong W K, Kang W N 2012 *Journal of Applied Physics* **111** 053906
- [17] Wang Y B, Meng S, Dai Q, Yan Zhang, Feng O R 2012 *Advanced Materials Research* **567** 153
- [18] Xi X X, Pogrebnikov A V, Zeng X H, Redwing J M, Xu S Y, Li Q, Liu Z K, Lettieri J, Vaithyanathan V, Schlom D G, Christen H M, Y Zhai H, Goyal A 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** S196
- [19] Bean C P 1962 *Phys Rev.* **8** 250
- [20] Wang Y B, Xue C, Feng Q R 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 197401 (in Chinese) [王银博, 薛驰, 冯庆荣 2012 物理学报 **61** 197401]
- [21] Feng Q R, Chen C P, Xu J, Kong L W, Chen X, Wang Y Z, Zhang Y, Gao Z X 2004 *Physica C-superconductivity and its applications* **411** 41
- [22] Yan S C, Yan G, Liu C F, Lu Y F, Zhou L J 2007 *Alloys Comp.* **437** 298
- [23] Zhuang C G, Tan T, Wang Y, Bai S S, Ma X B, Yang H, Zhang G H, He Y S, Wen H H, Xi X X, Feng Q R, Gan Z Z 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 025002
- [24] Pan J Y, Zhang C, He F, Feng Q R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127401 (in Chinese) [潘杰云, 张辰, 何法, 冯庆荣 2013 物理学报 **62** 127401]
- [25] 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]
- [26] Wang Z D, Chen Z J, Duan Z Z, Wang W Q 2011 *Chinese Phys. Lett.* **18** 677
- [27] Cao G Z, Wang Y 2012 *Nanostructures and Nanomaterials-Synthesis Properties, and Applications* 2nd Edition (Higher Education Press ) p318 (in Chinese) [曹国忠, 王颖著, 董星龙译 2012 纳米结构和纳米材料合成、性质及应用 (北京: 高等教育出版社) 第 318 页]
- [28] Blatter G, Feigel'man M V, Geshkenbein V B, Larkin A I, Vinokur V M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 1125

# Thickness dependence of critical current density in MgB<sub>2</sub> films fabricated by hybrid physical-chemical vapor deposition\*

Chen Yi-Ling<sup>1)</sup> Zhang Chen<sup>1)</sup> He Fa<sup>2)</sup> Wang Da<sup>1)</sup>  
Wang Yue<sup>1)</sup> Feng Qing-Rong<sup>1)</sup>†

1) (*Application Superconductivity Research Center, State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*School of Physics and State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 8 April 2013; revised manuscript received 21 June 2013)

## Abstract

MgB<sub>2</sub> superconducting films with a thickness of 10 nm to 8 μm have been prepared on SiC substrates by hybrid physical-chemical vapor deposition (HPCVD). The study on  $T_c$  and  $J_c$  shows that as the film grows thicker,  $T_c$  increases and then keeps stable, which  $J_c$  increases at first, and then drops dramatically. We get the maximum  $T_c$  at 41.4 K and  $J_c$  at  $2.3 \times 10^8$  A·cm<sup>-2</sup>. This also shows that we can use the method of HPCVD to prepare high-quality of clean MgB<sub>2</sub> film. And its thickness can be from 10nm ultrathin films and 100 nm thin films up to 8 μm thick film. It is the first time so far as we know that  $T_c$  and  $J_c$  are studied in this range of thickness. This will lead to a complete and systematical understanding of the superconducting MgB<sub>2</sub> films. And it is also important and practical to choose the thickness when preparing MgB<sub>2</sub> films.

**Keywords:** MgB<sub>2</sub> superconducting film, hybrid physical-chemical vapor deposition, thickness, critical current density

**PACS:** 74.25.-q, 74.70.-b

**DOI:** 10.7498/aps.62.197401

\* 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: qrfeng@pku.edu.cn