文章编号: 1007－4252(2025)01－0042－06 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0008

大尺寸 2M-WS_2 柔性超导材料制备与物性研究

方裕强[1], 涂雪洋[2], 刘以鑫[3,4], 彭　炜[3,4], 牟　刚[3,4,*], 黄富强[1]

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 3. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 集成电路材料全国重点实验室, 上海 200050; 4. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 柔性超导材料是超导量子电路和低温探测器件等应用场景中不可或缺的关键材料。本研究中, 我们采用超声辅助液相剥离法制备了基于过渡金属二硫化物 2M-WS_2 的柔性超导材料, 并对其超导电性以及弯曲后的超导表现进行了表征。结果表明, 我们发展的制备方法可以制备长达 30 cm 以上的柔性超导窄线, 其超导零电阻温度约为 5.1 K, 并且在弯曲情况下其超导性能基本不变。值得指出的是, 这种制备方法具有工艺简单、扩展性强的显著优点。本研究为探索柔性超导材料的新型制备方法提供了有益借鉴。

关键词: 柔性超导材料; 2M-WS_2; 超导临界温度

中图分类号: TH142.8　　**文献标志码:** A

Preparation and physical properties of large-sized 2M-WS_2 flexible superconducting material

FANG Yuqiang[1], TU Xueyang[2], LIU Yixin[3,4], PENG Wei[3,4], MU Gang[3,4,*], HUANG Fuqiang[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. State Key Laboratory of Materials for Integrated Circuits, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 4. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Flexible superconducting materials are essential key materials in applications such as superconducting quantum circuits and low-temperature detection devices. In this study, we prepared the flexible superconducting material based on transition metal disulfide 2M-WS_2 using the ultrasonic assisted

收稿日期: 2025−02−13;　　**修订日期:** 2025−02−25

基金项目: 上海市青年科技启明星计划 (No. 23QA1410700); 集成电路材料全国重点实验室自主部署项目 (No. SKLJC-Z2024-B04).

作者简介: 方裕强(1993—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为新型二维材料的设计制备与新奇拓扑量子物性(E-mail: fangyuqiang@sjtu.edu.cn).

通信作者: 牟　刚 (1982—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为低维超导材料和物理 (E-mail: mugang@mail.sim.ac.cn).

liquid-phase exfoliation method, and characterized its superconductivity as well as the superconducting performance after bending. The results indicate that the preparation methods we have developed can produce flexible superconducting narrow wires up to 30 cm in length, with a superconducting zero-resistance temperature of approximately 5.1 K. Moreover, the superconducting properties remain basically unchanged under bending conditions. It is worth noting that this preparation method has significant advantages of simple process and strong scalability. This study provides useful reference for exploring new preparation methods of flexible superconducting materials.

Key words: flexible superconducting materials; 2M-WS_2; superconducting critical temperature

0　引言

超导材料因其零电阻、完全抗磁性以及约瑟夫森效应等独特的物理特性, 在大电流输电、强磁场、交通运输和极高灵敏度探测等领域[1-5], 有着重要的应用价值。近年来, 随着超导低温电子学的发展和系统集成度的快速提高, 人们对兼具低损耗和低热导率特点的柔性超导材料, 有着越来越迫切的需求[6]。这其中, 大规模超导转变边(TES)阵列探测器[7] 和超导量子电路[8], 对这方面的需求显得尤为明显。

目前, 人们普遍采取的制备柔性超导材料的方法, 是在刚性衬底上制备柔性薄膜, 然后在上面沉积超导材料(一般为铌薄膜), 最后再通过刻蚀或剥离的手段将刚性衬底去除。这其中, 涉及复杂的流程和工艺。以过渡金属二硫化物为代表的二维材料, 具有层状晶体结构和相对较弱的层间作用力, 这使其容易通过机械或化学的方法被剥离[9-13]。这种被剥离而成的超薄纳米片, 具有较好的柔性, 为制备柔性超导材料提供了新的思路[14]。同时我们注意到, 这些纳米片可以重新堆垛起来并保持其超导电性[11], 这为制备大尺寸的柔性超导材料提供了可能。

基于以上考虑, 在本研究中, 我们通过超声辅助液相剥离的方法, 制备了过渡金属二硫化物 2M-WS_2 的纳米片, 并将其沉积于柔性聚醚砜(PES)衬底上, 成功获得了大尺寸的柔性超导窄线。我们选择 2M-WS_2 材料的原因是, 该材料显示出高达 8.8 K 的超导电性[15], 是常压下该类材料中的最高值。本研究的结果, 提供了可控制备柔性超导材料的新途径。

1　实验

1.1　样品制备

首先, 通过固相反应制备 $K_{0.7}WS_2$ 粉体。将 K_2S_2、W 粉和 S 粉三种原料按照化学计量比, 在高纯氩气手套箱中进行称量、混匀和压片, 然后放入真空密封的石英管中。将样品置于 850℃ 的马弗炉中, 保温两天后随炉冷却至室温, 即可获得 $K_{0.7}WS_2$ 粉体。将 $K_{0.7}WS_2$ 粉体放入稀硫酸溶液中, 超声剥离 10 分钟, 便获得单层或少层的 2M-WS_2 纳米片分散溶液。最后, 将剥离好的 2M-WS_2 纳米片溶液在定制的抽滤装置中真空抽滤, 在柔性 PES 微孔薄膜上沉积得到 2M WS_2 堆垛而成的薄膜。所用 PES 薄膜的孔径为 100 nm。通过设计抽滤装置开口的形状和尺寸, 可以获得不同形状和尺寸的柔性超导薄膜, 如图 1(a)和(b)所示。

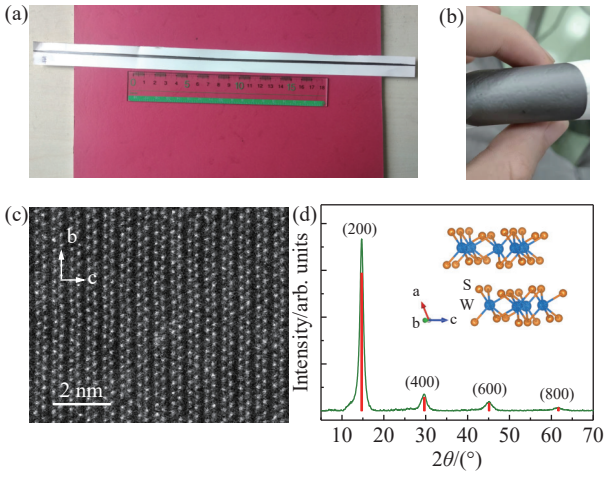

图 1　(a)窄线型样品实物图; (b)圆面型样品实物图; (c)2M-WS_2 纳米片的 STEM 图像; (d)2M-WS_2 纳米片堆垛而成的薄膜的 X 射线衍射图谱, 图中的红色竖线为 *a* 轴取向衍射峰位的理论模拟值, 插图为 2M-WS_2 的晶体结构示意图

Fig. 1 (a) An image of the narrow-line shaped sample. (b) An image of the rounded sample. (c) STEM image of 2M-WS_2 nano-sheet. (d) X-ray diffraction pattern of a thin film made of stacked 2M-WS_2 nano-sheets. The red lines reveal the simulated peak positions. The inset shows the schematic crystal structure of 2M-WS_2.

1.2 表征与测试

我们利用扫描透射电子显微镜(STEM, JEM-ARM300F)对 2M-WS_2 纳米片的微观结构进行了表征, 利用 X 射线衍射仪(Bruker, D8 Advance)对 2M-WS_2 薄膜的晶体结构进行了测量。利用物性测量系统(PPMS, Quantum Design)对样品的低温电阻行为进行了测量, 同时在平行和垂直于样品 *bc* 面的方向施加了磁场, 以研究其上临界磁场行为。测量采用了标准的四电极法, 以消除接触电阻和导线电阻的影响。更重要的是, 我们对弯曲样品的电阻行为进行了测量, 以评估其柔性性能。

2 研究结果

2.1 结构表征

我们制备了两种形状的柔性 2M-WS_2 薄膜样品。从图 1(a)和(b)所示的样品实物图上可以看到, 窄线型样品的长度可达 35 cm, 宽为 2.4 mm; 圆面型样品的直径约为 10 cm。首先对 2M-WS_2 纳米片进行了微观结构表征。如图 1(c)所示, 在扫描透射电子显微图像中, 可以看到规则排列的原子, 白色的箭头标识出了晶体结构的 *b* 和 *c* 轴方向。通过测量图中的原子距离, 可以确定出这两个方向的晶格参数为 b = 0.343 nm 和 c = 0.588 nm。这两个数值略大于我们前期在单晶样品中的报道[15], 表明在纳米片与单晶形态之间存在微弱的差异。

利用 X 射线衍射测量对 2M-WS_2 堆垛而成的薄膜样品的晶格结构进行了研究, 结果显示在图 1(d)中。只有(2*l* 00)衍射峰可以被观察到, 表明了样品良好的 *a* 轴取向, 这是与该材料的层状晶体结构(如图 1(d)中的插图所示)相符合的。利用布拉格方程, 我们计算出 *a* 轴方向的晶格参数为 a = 1.306 nm, 同样略大于单晶中的报道[15]。同时, 我们基于(400)峰, 利用谢乐公式, 计算得出垂直于 *bc* 方向的晶粒尺寸(这里其实反映了 2M-WS_2 纳米片的厚度)为 7.8 nm, 约合 6-7 个元胞厚, 即 12-14 层 2M-WS_2 的厚度。

2.2 超导电性

我们从如图 1(a)插图所示的窄线中截取长度为 5 mm 的一段样品, 进行了电输运测量。得到的方块电阻(R_s)-温度曲线见图 2(a)。随着温度下降, R_s 单调下降, 表现为金属行为; 在低温下可以观察到显著的超导转变。为了更清楚地呈现超导转变发生时的情况, 我们将低温区的数据进行放大, 展示在图 2(b)中。如图中的箭头所示, 样品的起始超导转变温度 $T_{c,onset}$ 为 8.1 K, 零电阻温度 T_{c0} 为 5.1 K。尽管低于单晶样品($T_{c,onset}$ ~ 8.9 K, T_{c0} ~ 8.7 K)[15,16], 但是薄膜样品的零电阻温度已经明显高于液氦温度(~4.2 K), 表明其可以被用于液氦制冷的环境下。

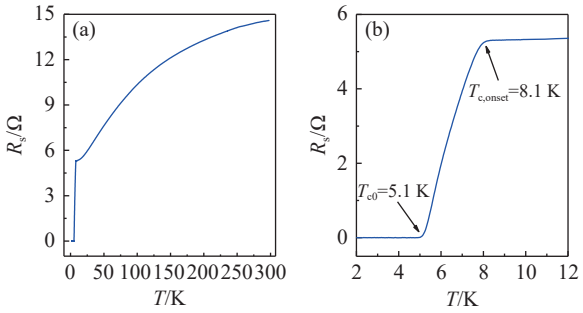

图 2 (a)2M-WS_2 薄膜的方块电阻-温度曲线; (b)超导转变附近温区的方块电阻-温度曲线

Fig. 2 (a) Sheet resistance-temperature curve of 2M-WS_2 thin films. (b) Sheet resistance-temperature curve in the temperature region near the superconducting transition.

2.3 上临界磁场

通过在垂直和平行于样品 *bc* 面的方向施加外磁场, 研究了 2M-WS_2 薄膜的上临界磁场及其各向异性度。如图 3(a)和(b)所示, 超导转变温度在磁场的作用下逐渐向低温移动, 并且在面内磁场下超导电性显示出更强的对磁场的抵抗能力, 表现了明显的各向异性度。值得注意的是, 与单晶样品相比[15,16], 我们的 2M-WS_2 薄膜尽管具有相对较低的超导转变温度, 却表现出更强的对抗磁场的能力。例如, 在 B||*bc* 的情况下, 2M-WS_2 薄膜在 9 T 的磁场下仍旧在 2 K 具有零电阻, 而单晶样品在磁场为 8 T 时即丧失了零电阻特性。

一般而言, 样品中的缺陷所带来的无序度以及薄层样品厚度的降低, 都会导致超导相干长度的下降, 进而引起上临界磁场的上升。为了厘清造成本研究所制备的薄膜样品与单晶样品在磁场响应方面的差异的原因, 我们首先我们取超导转变前的正常态电阻的 50%, 确定了样品的上临界磁场 B_{c2} 随温度的变化曲线, 如图 3(c)所示。然后利用 WHH (Werthamer-Helfand-Hohenberg) 方程[17], 对零温下的上临界磁场进行了估算: 磁场垂直于 *bc* 面和

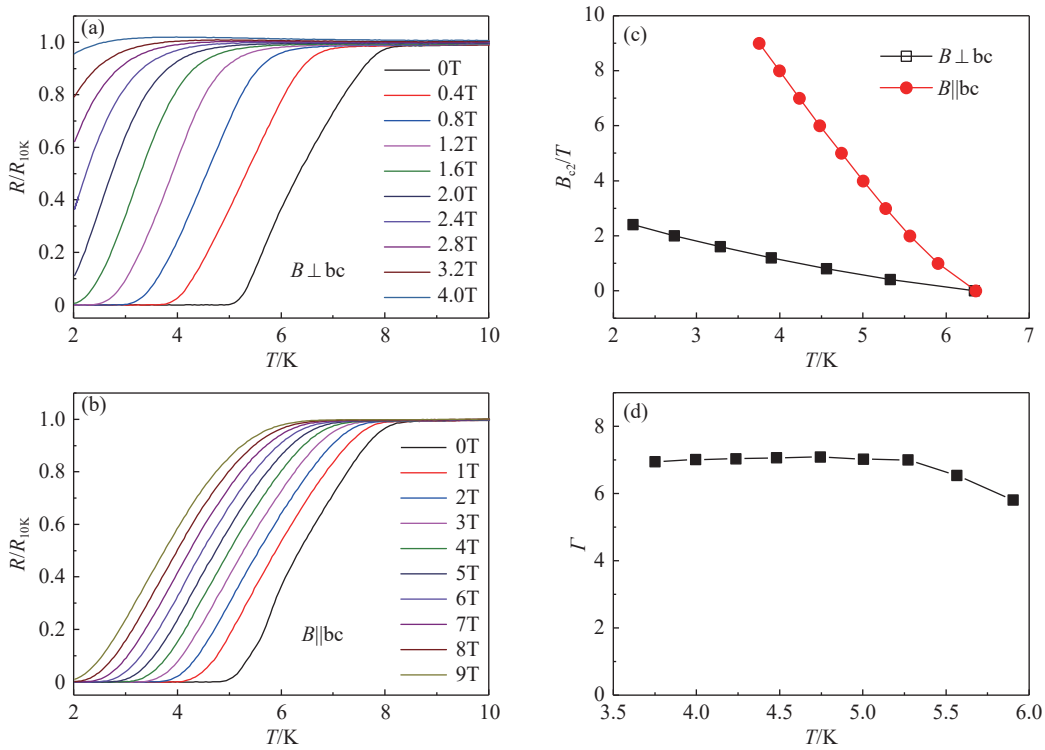

图 3　磁场垂直于 *bc* 面(a)和平行于 *bc* 面(b)情况下的归一化电阻-温度曲线; (c)两个磁场方向下的上临界磁场-温度曲线; (d)上临界磁场各向异性度随温度的变化

Fig. 3 Normalized resistance-temperature curves with the magnetic field perpendicular to (a) and parallel to (b) the *bc*-plane. (c) Upper critical field-temperature curves for two magnetic field orientations. (d) Temperature dependence of anisotropy of the upper critical field.

平行于 *bc* 面的零温上临界磁场分别为 $B_{c2,\perp bc}(0)$ = 2.6 T 和 $B_{c2,\parallel bc}(0)$ = 15.6 T。由此可以算出样品的面内和面外相干长度, 其数值分别为 $\xi_{\parallel bc}$ = 11.3 nm 和 $\xi_{\perp bc}$ = 0.5 nm。可见, 面外相干长度远小于 2M-WS_2 纳米片的厚度(~7.8 nm), 这表明厚度的降低不是薄膜样品的上临界磁场上升的主要因素。因此, 我们认为, 本研究中堆垛而成的 2M-WS_2 薄膜相比单晶样品, 具有更多的缺陷和无序度, 这是导致其上临界磁场提升的主要原因[18]。

另外可以看出, 磁场沿面内时的上临界磁场明显高于磁场沿面外的情形, 这是具有准二维结构的层状超导材料的典型特征[19,20]。将磁场沿 *bc* 面内和面外方向时得到的上临界磁场相除, 即得到上临界磁场的各向异性度: $\Gamma = B_{c2,\parallel bc}/B_{c2,\perp bc}$。$\Gamma$ 随温度的变化数据如图 3(d)所示。可见 Γ 随温度变化的幅度较小, 维持在 7 左右。

2.4　弯曲状态下的超导性能

为了测试薄膜样品的弯曲性能, 我们将长度约为 4 cm 的柔性 2M-WS2 薄膜样品固定在氧化铝圆柱的外侧, 形成圆形的曲面, 如图 4(a)中的插图所示。然后, 测量了此构型下其在低温区域的电阻行为。为了便于比较, 我们将弯曲样品和平面样品的归一化 R/R_{200K}-T 数据画在了一起, 显示在图 4(a)

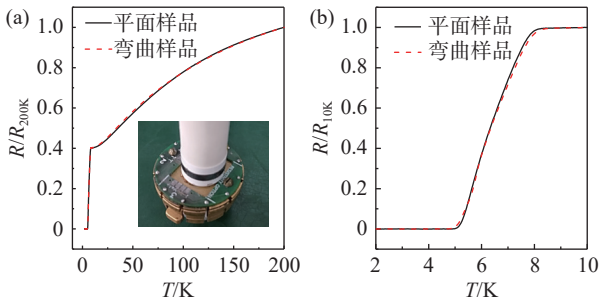

图 4　(a)平面(黑色实线)和弯曲样品(红色虚线)的电阻数据对比, 插图为弯曲样品的实物图; (b)平面和弯曲样品在低温区域的电阻数据

Fig. 4 (a) Comparison of resistance data for flat (black solid line) and bent samples (red dashed line). The inset shows an physical image of the bent sample. (b) Resistance data of flat and bent samples in the low temperature region.

中。我们观察到，无论是在高温下的正常态区域还是低温下的超导转变区域，弯曲样品的数据与平面样品都基本保持了一致。

为了更清楚地考察弯曲对超导行为的可能影响，我们将超导转变附近的低温区的数据放大，显示在图 4(b)中。从中可以看到，两个样品的超导转变温度(包括 $T_{c,onset}$ 和 T_{c0})以及转变宽度也均基本保持了一致。这表明，在弯曲的情况下，我们制备的柔性超导薄膜的超导电性没有受到损坏，体现了优越的柔性性能。

3 讨论

本文所发展出来的材料制备方法，具有较好的可扩展性，这为将来的实际应用提供了便利。这里说的可扩展性，主要体现在两个方面：(1)这一方法可以用在其它具有类似晶体结构的层状超导材料中。例如，我们已经成功利用该方法获得了 2H-TaS_2 和 1T'-MoS_2 纳米片，并将其沉积在刚性衬底上[11,21]。原则上，只需将刚性衬底替换为本研究中所用的柔性衬底，即可制得相应的柔性超导材料。(2)制得的柔性超导材料的形状和尺寸，具有很好的可扩展性。如前所述，通过设计抽滤装置的出口形状，可以获得不同形状和大小的柔性超导样品。图 1(a)和(b)显示了我们获得的两种典型的样品形状。根据需要，可以实现更大尺寸样品的制备。

当然，本文所报道的基于超声辅助液相剥离法制备的柔性超导材料，距离真正的实际应用仍有一定的距离。基于实际应用场景，我们还需要考察这种材料在临界电流密度、低温下的热导率、长期服役稳定性、以及在量子电路场景下的微波损耗等方面的表现。这是我们下一步将开展的工作。尽管如此，本工作提供了利用相对简单的工艺流程制备柔性超导材料的新思路。

4 结论

针对低温超导电子器件和量子电路对柔性超导材料的需求，我们报道了一种基于超声辅助液相剥离法制备的过渡金属二硫化物 2M-WS_2 柔性超导材料。我们制备的柔性超导材料长达 35 cm，超导零电阻温度为 5.1 K，可以满足极低温到液氦温区的工作需要。弯曲成圆环状的样品表现出与平面样品一致的超导转变行为，表明了优良的柔性性能。本工作的结果，为简化柔性超导材料的制备流程提供了一条可行的新途径。

参考文献：

[1] Hosono H, Yamamoto A, Hiramatsu H, et al. Recent advances in iron-based superconductors toward applications[J]. Materials Today, 2018, 21(3): 278-302.

[2] 李春光, 王佳, 吴云, 等. 中国超导电子学研究及应用进展[J]. 物理学报, 2021, 70(01): 184-209.

[3] 段思宇, 吴敬波, 范克彬, 等. 超导超材料研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2022, 28(01): 7-18.

[4] 李海盛, 邱隆清, 张国峰, 等. 超导量子干涉器件及其地磁探测应用进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2022, 28(02): 127-136.

[5] 黄洋辉, 赵清源, 涂学凑, 等. 超导纳米线三端子器件研究和应用进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2022, 28(01): 19-28.

[6] Yelamanchili B, Shah A, Peek S E, et al. Face-to-Face cable interconnect scheme for thin flexible superconducting stripline cables[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2022, 32(4): 1-5.

[7] 朱承峰, 李万, 陈建, 等. 柔性超导电路制备工艺技术研究[J]. 计量学报, 2024, 45(07): 929-934.

[8] Tuckerman D B, Hamilton M C, Reilly D J, et al. Flexible superconducting Nb transmission lines on thin film polyimide for quantum computing applications[J]. Superconductor Science and Technology, 2016, 29(8): 084007.

[9] Jiang D, Hu T, You L, et al. High-T_c superconductivity in ultrathin $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ down to half-unit-cell thickness by protection with graphene[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5708.

[10] Zhang C, Hu T, Wang T, et al. Observation of two-dimensional superconductivity in an ultrathin Iron–Arsenic superconductor[J]. 2D Materials, 2021, 8(2): 025024.

[11] Pan J, Guo C, Song C, et al. Enhanced superconductivity in restacked TaS_2 nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(13): 4623-4626.

[12] Yang Y, Fang S, Fatemi V, et al. Enhanced superconductivity upon weakening of charge density wave transport in 2H-TaS_2 in the two-dimensional limit[J]. Physical Review B, 2018, 98(3): 035203.

[13] 牟刚. 降维超导 堆砌如花 [J]. 物理, 2019, 48(1): 39-42.

[14] Jiang D, Chen B, Liu Y, et al. Enhancement of superconductivity by organic flexible substrates in $NbSe_2$ thin

flakes[J]. Superconductor Science and Technology, 2024, 37(3): 035008.

[15] Fang Y, Pan J, Zhang D, et al. Discovery of superconductivity in 2M WS_2 with possible topological surface states[J]. Advanced Materials, 2019, 31(30): e1901942.

[16] Zhang H, Fang Y, Wang T, et al. Anisotropic thermally activated flux-flow behavior in the layered superconductor 2M-WS_2[J]. Physical Review B, 2021, 103(18): L180503.

[17] Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C, Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2}. III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects Physical Review[J]. 1966, 147(1): 295.

[18] Liu Y X, Liu Y C, Xu Z L, et al. From weak to strong-coupling superconductivity tuned by substrate in TiN films[J]. Superconductor Science and Technology, 2024, 37(10): 105015.

[19] Ma Y, Ji Q, Hu K, et al. Strong anisotropy effect in an iron-based superconductor $CaFe_{0.882}Co_{0.118}AsF$[J]. Superconductor Science and Technology, 2017, 30(7): 074003.

[20] 桑丽娜, 李敏娟, 张义邴, 等. $Y(Dy_{0.5})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 涂层导体的各向异性以及磁通钉扎研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(06): 573-576.

[21] Guo C, Pan J, Li H, et al. Observation of superconductivity in 1T′-MoS_2 nanosheets[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(41): 10855-10860.