

# 密封容器中后处理制备 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$ 高温超导薄膜及其性能研究\*

伊长虹<sup>1,2)</sup> 胡芳仁<sup>1)</sup> 张庆刚<sup>2)</sup> 陈莺飞<sup>1)</sup> 徐小平<sup>1)</sup> 郑东宁<sup>1)</sup>†

<sup>1)</sup>中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080)

<sup>2)</sup>山东大学物理与电子学院, 济南 250014)

(2003 年 11 月 11 日收到 2004 年 2 月 20 日收到修改稿)

以铝酸镧(001)单晶为基片,采用两步法制备  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$  (Tl-2212)高温超导薄膜.首先,利用脉冲激光沉积(PLD)工艺沉积  $Ba_2CaCu_2O_x$  非晶前驱体薄膜,然后,前驱体薄膜在高温(720—850℃)下密封容器里钽化结晶形成 Tl-2212 薄膜.XRD 结果表明 Tl-2212 薄膜是沿  $c$  轴方向生长的,其相组成为 Tl-2212,摇摆曲线(0012)的半高宽为 0.72°,SEM 图像显示其表面光滑平整,其零电阻温度为 106.2K.

关键词: Tl-2212 超导薄膜, 脉冲激光沉积

PACC: 7475

## 1. 引 言

自从高温超导体<sup>[1]</sup>发现以来,对于其应用的研究一直没有停止过.目前,超导电子学器件(超导 SQUID 器件、超导微波滤波器等)已发展到具有小规模市场应用的阶段.对于高温超导的电子学而言,超导薄膜材料是其应用基础.到目前为止,国际上已经开发了多种高温超导 (HTS)微波器件,主要采用钇钡铜氧 (YBCO)及铊钡钙铜氧 (TBCCO)高温超导薄膜<sup>[2-9]</sup>.与 YBCO 薄膜相比,用 TBCCO 薄膜制作微波器件的优势非常明显<sup>[10]</sup>:TBCCO 薄膜具有稳定的结构,较强的抗潮湿能力,性能不易退化,较高的零电阻温度<sup>[11]</sup>.研究发现铊系薄膜中,Tl-2212,Tl-2223 高温超导薄膜更适合用于制作微波器件.以(001)  $LaAlO_3$  为基片制备的 Tl-2212 薄膜的零电阻温度  $T_{00}$  达 108.6K,临界电流密度  $J_c \geq 7.6 \times 10^6 A/cm^2$ <sup>[12]</sup> (77K),微波表面电阻  $R_s \approx 130 \pm 20 \mu\Omega$  (77K, 10GHz)<sup>[13]</sup>,而 Tl-2223 薄膜的  $T_{00}$  达 125K,  $J_c \approx 10^5 A/cm^2$  (77K),  $R_s \approx 86 \mu\Omega$  (77K, 10GHz)<sup>[12]</sup>.制备 Tl-2212 薄膜的工艺较 Tl-2223 薄膜要成熟,且 Tl-2223

与 Tl-2212 是交生的,在制取 Tl-2223 薄膜时总有部分 Tl-2212 相存在<sup>[14]</sup>;Tl-2223 的表面电阻在低温时要比 Tl-2212 薄膜的高,因此在实际应用中宁愿牺牲一些  $T_{00}$  值,使用 Tl-2212 薄膜.铊系薄膜的制备大都是用氧化铝坩埚或铊坩埚<sup>[10,12,15,16]</sup>进行钽化,至今没有用密封钢容器制备 Tl-2212 薄膜的报道,由于高温钢(能耐 1200℃)的韧性好于氧化铝坩埚,可以加压密封,密封程度也明显好于氧化铝坩埚,而且高温钢成本低、容易加工成各种形状和大小容器,因此用高温钢容器作钽化装置,操作更安全、更经济.本文以铝酸镧晶体为基片,利用密封钢容器进行钽化,采用两步法制备 Tl-2212 超导薄膜.

## 2. 实 验

采用两步法制备 Tl-2212 薄膜.第一步,制备非晶  $Ba_2CaCu_2O_x$  前驱体薄膜.首先,制备不含铊的  $Ba_2CaCu_2O_x$  靶材.将化学计量比的分析纯级  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  和  $CuO$  粉末混合,经四次焙烧和研磨后,在 40MPa 压力下形成厚 1—5mm 的圆片,圆片在 970—980℃ 下烧结制得  $Ba_2CaCu_2O_x$  靶材,升、降温速率分

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1999064604)和国家自然科学基金(批准号:10174093和10221002)资助的课题.

† E-mail: Dzheng@ssc.iphy.ac.cn

别是  $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 保温 24h; 然后, 利用脉冲激光沉积(PLD)工艺沉积  $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  非晶前驱体薄膜. 相关的工艺参数如表 1 所示. 第二步, 前驱体薄膜在高温( $720\text{--}850^{\circ}\text{C}$ )下铽化、结晶、取向生长, 形成 Tl-2212 薄膜. 首先, 制备 Tl-2212 超导块材作为铽源. 将  $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  粉末和略高于 Tl-2212 化学计量比的  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  粉末混合、研磨、成型. 考虑到铽在高温下容易挥发, 一般铽的含量略高于 Tl-2212 的化学计量比. 生坯经  $860^{\circ}\text{C}$  焙烧 10min 后研磨、成型, 再在  $960^{\circ}\text{C}$  烧结 5min 即为铽源. 然后, 将非晶前驱膜置于铽源之上, 一起密封在高温钢容器中, 将容器放入铽化炉中, 铽化过程中采用双温铽化方式. 双温铽化热处理的升温条件为: 以  $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度从室温升至  $720\text{--}760^{\circ}\text{C}$ , 保温 1—8h, 再以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到  $780\text{--}850^{\circ}\text{C}$ , 保温 5—60min, 然后在空气中冷却制得 Tl-2212 薄膜.

表 1 PLD 制备非晶前驱膜的工艺参数

工艺参数	数值
背景真空/Pa	$1.0 \times 10^{-4}\text{--}5.0 \times 10^{-4}$
溅射氧压/Pa	20
激光频率/Hz	5
激光能量密度( $\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ )	2
溅射时间/min	10—30
基片温度/ $^{\circ}\text{C}$	100—150
靶基距/mm	40

前驱体薄膜和铽源的化学成分是采用 ICP 方法测量的. 利用 XRD 图谱、摇摆( $R\text{-}C$ )曲线和 SEM 图像分析所制备的 Tl-2212 薄膜的相组成、结晶状况以及薄膜的表面形貌. 利用 EDX 分析薄膜中微小颗粒的成分. 利用四引线法测量薄膜的零电阻温度  $T_{00}$ .

### 3. 结果和讨论

PLD 沉积的前驱体薄膜和铽源的化学计量比分别是  $\text{Ba}_{2.00}\text{Ca}_{1.08}\text{Cu}_{2.01}$  和  $\text{Tl}_{2.0}\text{Ba}_{2.00}\text{Ca}_{1.07}\text{Cu}_{2.03}$ .

用双温铽化工艺制备 Tl-2212 薄膜, 两段温度和铽化时间是相互影响的, 温度越高相应的铽化时间就越短. 第一段热处理过程主要是为了使铽源中的铽蒸发出来, 在前驱体薄膜周围形成铽蒸气, 并扩散到前驱体薄膜中. 第二段热处理过程使更多铽蒸发出来, 并渗透到前驱体薄膜中, 同时非晶态前驱体薄膜转化为晶态 Tl-2212. 因此, 第二段的温度和铽化

时间尤为重要. 我们用在相同条件下溅射的前驱体薄膜, 采用不同的铽化温度和铽化时间作对比实验, 第一段的温度选取  $750^{\circ}\text{C}$ , 热处理时间为 8h, 第二段的温度和铽化时间以及所制备薄膜的零电阻温度如表 2 所示.

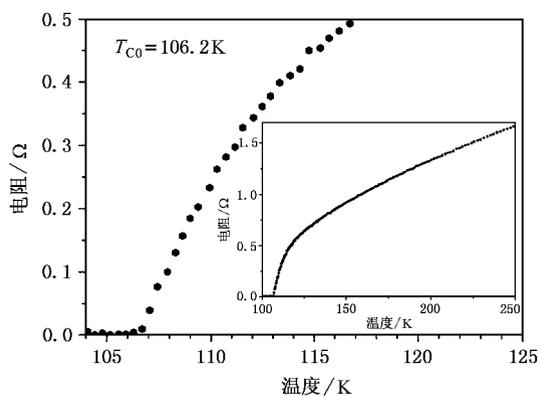
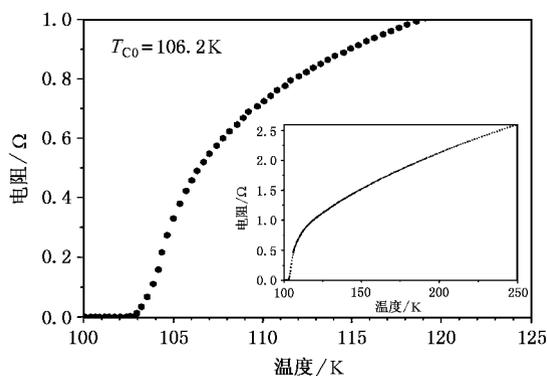
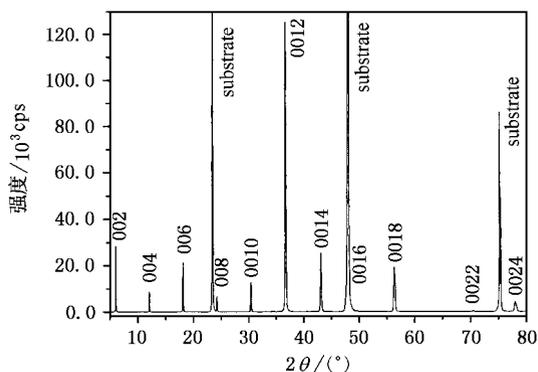
表 2 铽化条件(第二段)和零电阻温度

样品	铽化温度/ $^{\circ}\text{C}$	铽化时间/min	零电阻温度/K
<i>a</i>	810	5	96.5
<i>b</i>	810	30	106.2
<i>c</i>	810	60	97.5
<i>d</i>	780	30	99.0
<i>e</i>	840	30	93.5
<i>f</i>	780	60	102.6

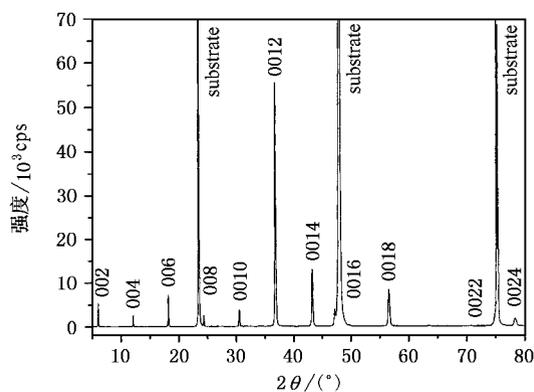
从表 2 中可以看出, 样品 *a*, *b* 和 *c* 的铽化温度均为  $810^{\circ}\text{C}$ , 而时间不同. 铽化时间为 30min 时的样品 *b* 的  $T_{00}$  最高为 106.2K, 而时间过长和过短  $T_{00}$  都会降低. 因此, 在温度一定的情况下,  $T_{00}$  随铽化时间变化且有一极值. 在样品 *b*, *d* 和 *e* 的铽化时间相同的情况下, 样品 *b* 在  $810^{\circ}\text{C}$  温度时得到了比较高的  $T_{00}$ . 提高温度和降低温度,  $T_{00}$  都会降低. 因此, 铽化时间不变时,  $T_{00}$  随温度变化也有一个最高值. 出现这种现象的原因可能是温度过高或时间过长, 这样就会使晶化了的 Tl-2212 薄膜重新分解而释放铽, 温度过低或时间过短则会使 Tl-2212 不能完全晶化, 这两种情况都使  $T_{00}$  变小. 同时改变铽化温度和铽化时间, 比如把温度降到  $780^{\circ}\text{C}$ , 铽化时间延长到 60min,  $T_{00}$  又提高到 102.6K. 因此, 只要铽化温度和铽化时间组合恰当, 就可以制备  $T_{00}$  较高的 Tl-2212 薄膜. 从样品 *b* 和 *f* 的  $R\text{-}T$  曲线(图 1 和图 2)可以看出, 它们起始转变温度都不明显, 转变曲线也不陡峭, 温度转变宽度都很大, 文献 [17] 对这一点也有报道, 这是由热涨落造成的, 而不是薄膜本身的缺陷造成的.

图 3 和图 4 分别是样品 *b* 和 *f* 的 XRD 图谱, 样品 *b* 和 *f* 基本上都是纯相的 Tl-2212 薄膜, 但是样品 *b* 的衍射峰的强度比样品 *f* 的 XRD 的衍射峰的强度高. 这表明在高温下铽化比低温下铽化制备的 Tl-2212 薄膜结晶程度要好得多.

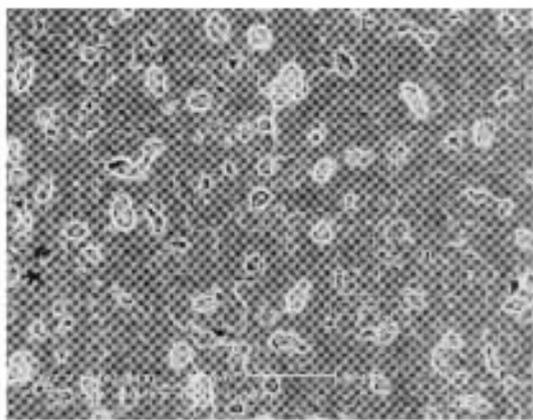
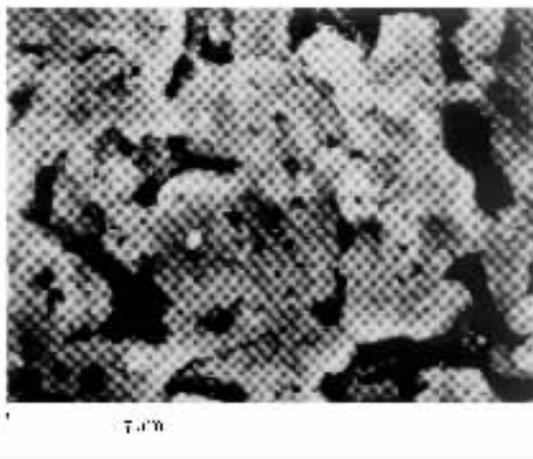
图 5, 6, 7 分别对应着样品 *b*, *e* 和 *f* 的 SEM 图像. 从图 5 可以看出, 样品 *b* 是比较均匀平整的, 没有裂纹出现. 整个薄膜是连续的整体, 还可看出在膜

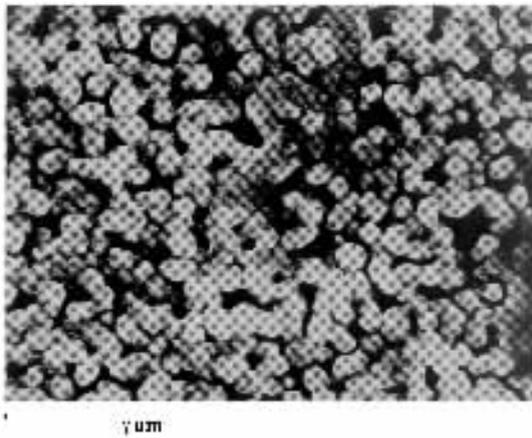
图1 样品 *b* 的电阻-温度(*R-T*)曲线图2 样品 *f* 的电阻-温度(*R-T*)曲线图3 样品 *b* 的 x 射线衍射谱图(XRD)

表面有少量小坑, 这些小坑并未延伸到基片, 这在其他文献<sup>[3]</sup>中也有报道. 图6显示在较高的钝化温度下制备的样品 *e* 的 SEM 图像, 表面起伏较大且存在大量缺陷, 这可能是由于钝化温度过高, 使晶化的 Tl-2212 重新分解, 并从膜中溢出导致的. 样品 *f* 虽然钝化温度低, 但从 SEM 图像(图7)中分析, 样品 *f* 表面存在大量均匀分布的几百纳米大小的颗粒.

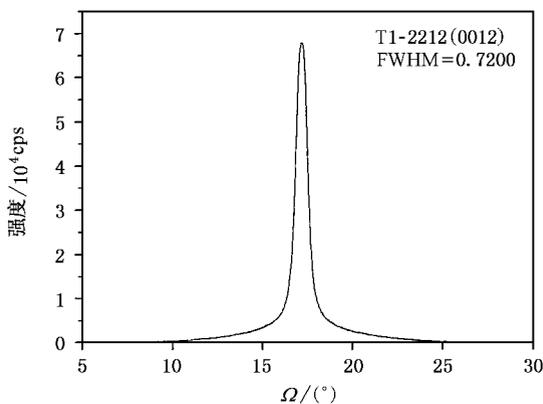
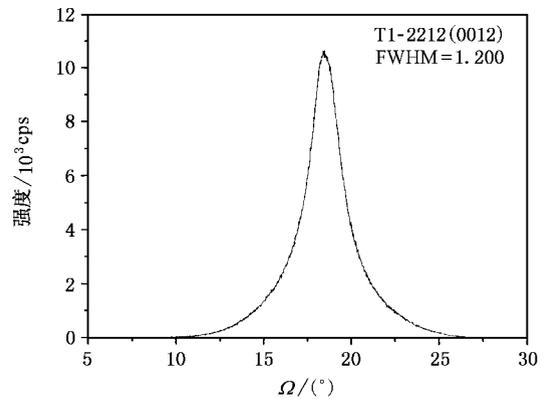
图4 样品 *f* 的 x 射线衍射谱图(XRD)

EDX 分析表明这些颗粒的成分是 Tl-2212, 这是典型的非晶晶化的过程, 虽然  $T_{c0}$  较高, 但  $j_c$  低于样品 *b* 的  $j_c$ , 因此高的钝化温度可以使 Tl-2212 晶粒长大, 但是, 钝化温度过高就会导致大量的缺陷出现.

图5 样品 *b* 的扫描电镜图像(SEM)图6 样品 *e* 的扫描电镜图像(SEM)

图 7 样品 *f* 的扫描电镜图像 (SEM)

样品 *b* 和 *f* 的 (0012) 峰 *R-C* 曲线 (图 8 和图 9) 非常对称, 说明 Tl-2212 薄膜是沿基片 *c* 轴生长的, 样品 *b* 的 *R-C* 曲线 (图 8) 半高宽只有  $0.72^\circ$ , 而样品 *f* 的 *R-C* 曲线 (图 9) 的半高宽是  $1.20^\circ$ , 远高于样品 *b* 的, 说明钝化温度高可以提高 Tl-2212 薄膜结晶状况.

图 8 样品 *b* 的 (0012) 峰摇摆曲线 (*R-C*)图 9 样品 *f* 的 (0012) 峰摇摆曲线 (*R-C*)

XRD 图谱、*R-T* 曲线、*R-C* 曲线和 SEM 图像显示样品 *b* 的相纯度、 $T_{c0}$ 、取向和结晶状况以及表面形貌明显优于其他样品, 因此, 在制备 Tl-2212 薄膜时尽量采用高温钝化, 这样即可获得高质量的 Tl-2212 薄膜, 也能节约时间, 不过采用较高的钝化温度制备的 Tl-2212 薄膜质量对钝化时间的变化非常敏感, 工艺比较难控制.

## 4. 结 论

采用 PLD 方法制备  $\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  非晶前驱薄膜, 以后退火钝化处理制备  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  高温超导薄膜. 我们用更安全、更简单经济的密封高温钢容器制备了适于薄膜器件应用的高质量  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  高温超导薄膜, 最高零电阻温度为 106.2K. 运用 XRD 图谱、SEM 图像、*R-C* 曲线等手段对所制备超导薄膜的相组成、形貌和结晶状况进行了表征. 研究表明, 以该钝化工艺制备的 Tl-2212 超导薄膜基本上是单相的 Tl-2212、完全结晶的、表面均匀平整的薄膜.

- [1] Bednorz J G and Muller K A 1986 *Z Phys.* B **64** 189  
 [2] Cassinese A, Andreone A, Gennaro E D, Pica D, Vaglio R, Malandrino G, Perdicaro L M S, Fragala I L and Granata C 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 406  
 [3] Schneidewind H, Manzel M, Bruchlos G and Kirsch K 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 200

- [4] Barra M, Cassinese A, Fragala I, Kusunoki M, Malandrino G, Nakagawa T, Perdicaro L M S, Sato K, Ohshima S and Vaglio R 2002 *Supercond. Sci. Technol.* **15** 581  
 [5] Ohshima S 2000 *Supercond. Sci. Technol.* **13** 103  
 [6] Norton D P 1998 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** 299  
 [7] Newman N and Lyong W G 1993 *J. Supercon.* **6** 119

- [ 8 ] Zeisberger M , Mantel M , Bruchlos H , Diegel M , Thrum F , Klinger M and Abramowicz A 1999 *IEEE Trans. on Appl. Supercon.* **9** 3897
- [ 9 ] Jenkins A P , Bramley A P , Edwards D J , Dew-Hughes D and Grovenor C M R 1998 *J. Supercon.* **11** 5
- [ 10 ] Zhao X J , Li L , Lei C and Tian Y J 2002 *Sci. China Ser. A* **45** 1183
- [ 11 ] Li L 2001 *Physics* **30** 392 in Chinese [ 李 林 2001 *物理* **30** 392 ]
- [ 12 ] Yan S L , Fang L , Si M S , Cao H L , Song Q X , Yan J , Zhou X D and Hao J M 1994 *Supercon. Sci. Technol.* **7** 681
- [ 13 ] Holstein W L , Parisi L A , Wilker C and Flippin R B 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2014
- [ 14 ] Chrzanowski J , Burany X M , Curzon A E , Irwin J C , Heinrich B , Fortier N and Cragg A 1993 *Physica C* **207** 25
- [ 15 ] J Chrzanowski , S Mmerg-Burany , W B Xing , A E Curzon , J C Irwin , B Heinrich , R A Cragg , N Fortier , F Habib , V Angus , G Anderson and A A Fife 1996 *Supercon. Sci. Technol.* **9** 113
- [ 16 ] Chen H. Q. , Johansson LG , Ivanov ZG , Erts D 1999 *Phys. Stat. Sol. A* **172** ( 1 ) 165
- [ 17 ] Foong F , Bedard B , Xu Q L and Liou S H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1153

## Fabrication of Tl-2212 superconducting thin films by a two-step procedure with post-annealing in a closed container<sup>\*</sup>

Yi Chang-Hong<sup>1,2)</sup> Hu Fang-Ren<sup>1)</sup> Zhang Qing-Gang<sup>2)</sup> Chen Ying-Fei<sup>1)</sup> Xu Xiao-Ping<sup>1)</sup> Zheng Dong-Ning<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>( National Laboratory for Superconductivity , Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

<sup>2)</sup>( Shandong Normal University , College of Physics and Electronics , Jinan 250014 , China )

( Received 11 November 2003 ; revised manuscript received 20 February 2004 )

### Abstract

High-quality  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$  ( Tl-2212 ) thin films were prepared on single crystal ( 001 ) lanthanum aluminate (  $LaAlO_3$  ) substrates by a two-step method. Tl-free amorphous precursor films were first deposited by a pulsed laser deposition technique and then the thalliation , crystallization and oriented growth of the films were obtained in the process of annealing treatment in a sealed high – temperature steel capsule at temperature of 720—850°C . X-ray diffraction reflections reveal the existence of only Tl-2212 phase with nearly perfect *c*-axis orientation. The full width at half maximum of  $\omega$  scan of ( 0012 ) peak was 0.72°. Scanning electron micrographs of the thin films show that the surfaces of the films are smooth. The zero-resistance transition temperature  $T_{CO}$  is 106.2K.

**Keywords :** Tl-2212 superconducting thin film , pulsed laser deposition

**PACC :** 7475

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G1999064604 ) , and the National Nature Science Foundation of China ( Grant Nos. 10174093 and 10221002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author : Dzheng@ssc.iphy.ac.cn