

# 关于 YBCO 薄膜过热现象的研究\*

蔡衍卿 姚 忻† 李 刚

(上海交通大学物理系, 上海 200240)

(2005 年 5 月 20 日收到, 2005 年 6 月 27 日收到修改稿)

在用  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (YBCO) 种膜液相外延生长  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_x$  (NdBCO) 厚膜的过程中, YBCO 晶体在高于熔点的温度下保持不熔化并且起到了外延种子的作用. 采用高温金相显微镜, 我们实时观察 YBCO 薄膜的熔化过程, 发现了超导氧化物薄膜的过热现象, 并且结合 XRD 极图的分析 and Ba-Cu-O 熔体的不润湿性现象合理解释了 YBCO 形成过热的机制. 另外, 通过对具有不同微观结构的 YBCO 薄膜熔化行为的横向比较, 研究 YBCO 薄膜品质对于其过热度的影响, 并用半共格界面能理论很好地解释了 AFM 和 XRD 分析及实时观察熔化过程的实验结果.

关键词: 过热, YBCO 薄膜, 熔化形核

PACC: 7470V, 9160H, 8260N

## 1. 引 言

为了制备高质量的超导薄膜, 人们通常采取气相沉积, 激光沉积, 以及液相外延等各种方法. 其中, 液相外延法 (LPE) 因为具有高生长速率、制备的薄膜结晶品质高、非真空条件等优点而被广泛应用<sup>[1-6]</sup>. 在我们以前的研究中, 成功地在 YBCO 薄膜上异质外延生长出了 NdBCO 厚膜 (简称 YSNG)<sup>[7]</sup>. 令人感兴趣的是, 在异质外延的过程中, YBCO 种膜的包晶反应温度要明显低于 NdBCO 的生长温度. 围绕这个实验现象, 我们通过光学显微镜和 EPMA 检测等方法对 YSNG 的初始阶段进行了一系列的研究, 发现 YBCO 晶体在高于自身熔点的温度下能够保持不熔化, 从而在 NdBCO 的 LPE 过程中起到外延种子的作用<sup>[8]</sup>.

晶体在高于自身熔点的温度下而不熔化的现象被称为过热. 近年来, 关于过热的研究成为一个热点, 同时提出了许多过热的模型, 例如最先被报道的包覆在 Au 中的 Ag 颗粒模型和 Al/Pb/Al 夹层结构的受约束纳米薄膜模型<sup>[9, 10]</sup>. 形成过热的主要原因是被限制的金属和拥有较高熔点的衬底之间形成了共格或半共格界面, 界面较强的结合能阻碍了熔体的

形核. 上面提到的过热模型仅局限于金属或合金体系, 而 YSNG 过程中 YBCO 种膜的过热现象将这一研究领域从金属扩展到氧化物材料. 另外 YBCO 的熔化还涉及到复杂的包晶反应, 由固相的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Y123) 生成液相的 Ba—Cu—O 和固相的  $\text{YBa}_2\text{CuO}_x$  (Y211). 因此关于 YBCO 过热机制的研究, 对实现 YBCO 薄膜生长各种体系 REBCO 厚膜的实际应用及进一步研究晶体过热理论都具有重要的现实意义.

在本文的工作中, 为了得到 YBCO 薄膜过热的直接证据, 对 YBCO 薄膜的熔化过程进行实时观察, 并且通过 X 射线衍射仪 (XRD) 的极图分析来揭示 Y211 晶体与 MgO 单晶基片之间的取向关系. 进一步, 我们对具有不同微观结构的 YBCO 薄膜的熔化过程进行了观察和比较, 同时利用原子力显微镜 (AFM) 分析它们微观结构的具体差异, 探讨其对薄膜过热度的影响.

## 2. 实验方法

### 2.1. 对 YBCO 薄膜熔化过程的 *in-situ* 观察以及对 Y211 的取向分析

实验中的 YBCO 薄膜样品由脉冲激光沉积方法

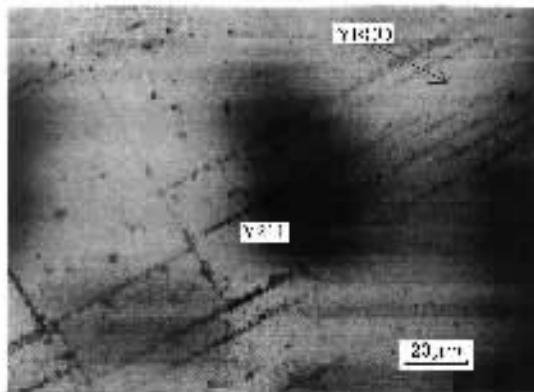
\* 国家自然科学基金 (批准号 50272038) 和科技部“863”超导专项基金 (批准号 2002AA306261) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xyao@mail.sjtu.edu.cn

(PLD) 制备在单晶 MgO 衬底上. 将样品从室温加热到 1070°C (远远超过其熔点), 同时通过高温金相显微镜 (BX51M) 实时地观察薄膜样品的熔化过程. 整个加热过程在可实时控温的热台 (TS1500) 中以及大气环境下进行, 即时温度由 Pt/Rh 热电偶测量并且由微电脑控制误差在  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内. 为了保证热电偶所测得的温度和薄膜表面温度一致, 我们在实验之前进行了如下的标定: 在和 YBCO 薄膜所在 MgO 基片同样厚度的 MgO 单晶基片上, 铺设和基片洁净表面紧密贴附的纯银丝. 根据纯银的熔点  $961^\circ\text{C}$ , 观察纯银实际熔化时热电偶所测得的温度并进行反复标定, 经过此严密的标定过程后再对实验样品进行观测. 预设的加温程序由以下几个具有不同升温速率的阶段组成, 相邻阶段之间设定了一段保温时间来确保充分的热传递: 1) 以  $80^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率把样品加热至  $960^\circ\text{C}$  后保温 3min; 2) 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $1060^\circ\text{C}$  后保温 3min, 中途在  $1010^\circ\text{C}$ ,  $1020^\circ\text{C}$  和  $1050^\circ\text{C}$  分别保温 3min. 另外, 对熔化后形成的 Y211 晶体的取向进行 XRD 极图分析, 从而了解 Y211 和 MgO 衬底之间的取向关系.

## 2.2. 对不同品质的 YBCO 熔化过程和过热度的比较

把在结晶品质上存在一定差异的两种 YBCO 薄膜分别命名为薄膜 A 和薄膜 B. 采用和实验 2.1 中相同的升温步骤对两种样品分别进行加热直至完全熔化, 通过高温金相显微镜记录下实时的熔化过程.



降到室温后将样品取出直接通过光学显微镜观察表面形貌, 对比两种薄膜上剩余的 Y211 晶体的取向和分布情况. 用 AFM 的手段来表征两组 YBCO 薄膜的微观结构, 并且通过测量 YBCO (005) 峰的半高宽值对两组薄膜的结晶品质给出定性比较.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. YBCO 薄膜过热的发现

实时观测 YBCO 薄膜的熔化过程中, 高温金相显微镜记录下了薄膜样品随温度升高的微观变化. 如图 1 中左图所示, 可以观察到当样品在  $1050^\circ\text{C}$  下停留 3min 后, 一些针状 Y211 晶体逐渐从表面下浮现出来, 这些 Y211 晶体在 MgO 基片上大多数呈很有规则的排列, 同时只有小部分 YBCO 薄膜开始熔化. 右图中, 在  $1060^\circ\text{C}$  下保持了 3min 的 YBCO 薄膜发生了比较明显的变化: 大部分的 Y123 已分解成 Y211 晶体以及覆盖在其上的 Ba—Cu—O 熔体, 但值得注意的是, 此时尚未分解的 YBCO 微粒仍然清晰可见, 它们位于一些平行的 Y211 颗粒之间, 尤其是那些相距较远的 Y211 晶粒.

令人感兴趣的是, YBCO 晶体的熔点一般情况下在  $1010^\circ\text{C}$  左右, 而上面所提到的实时温度已经远远超过了 Y123 的熔化温度. 这些实验结果令人信服地说明了在我们研究中的氧化物超导体材料 YBCO 发生了过热的现象, 过热度达到 50K 左右.

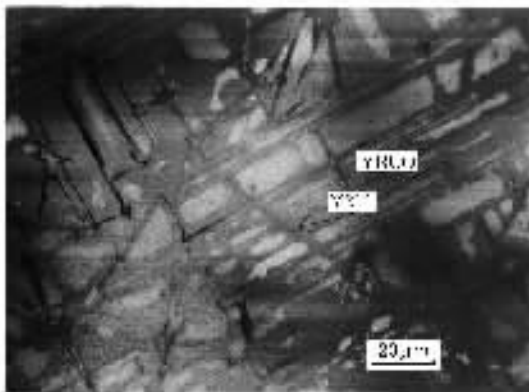


图 1 加热过程中样品微观结构的照片 (a)  $1050^\circ\text{C}$  时停留 3min (b)  $1060^\circ\text{C}$  时停留 3min

### 3.2. 关于 YBCO 薄膜过热机制的研究

在传统的过热模型中, 共格或半共格的界面结构起到了决定性的作用, 它很大程度上抑制了表面

熔体的非均匀形核. 从研究薄膜和衬底之间界面的角度, 我们对 Y123 熔化后生成的 Y211 晶体与 MgO 衬底之间的界面进行了 XRD 分析. 如图 2 所示, Y211 晶体的 001 方向和 MgO 的 110 方向呈  $0^\circ$  角

关系,它们之间具有良好的晶格匹配,并且形成了一个低能界面.另外根据晶格常数,Y123( $a = 0.38336\text{nm}$ , $b = 0.38807\text{nm}$ )和 MgO 单晶基片( $a = b = 0.42112\text{nm}$ )之间也有着良好晶格匹配性,它们之间形成了低能的半共格界面.

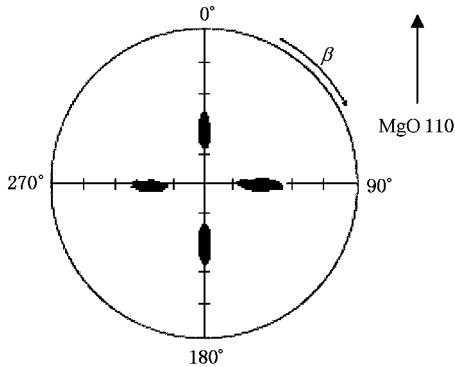


图2 MgO基片上Y211晶体的XRD极图

通过接触面的能量理论,我们总结了引起YBCO过热的几点原因:首先,Y123晶体和MgO基片之间形成的半共格界面是一个低能接触面,它的存在抑制了界面上的异质形核,是导致薄膜过热的主要因素;其次,限制Y123熔化产物Y211晶体的产生同样也抑制了YBCO的熔化过程.从晶格匹配的角度看,Y123和Y211之间的接触面很不稳定,也就是说Y211不能在Y123上形核,这一点抑制了在自由表面和Y123内界面上熔化形核的发生;最后,从熔化后的XRD极图结果来看,Y211和MgO之间的低能界面的形成使得Y211更倾向于在这个界面上形核,而不是发生在相对来说更不稳定的Y123的自由表面或内界面上.

除了晶格匹配方面的分析,我们从整个YBCO熔化过程表面自由能的改变和所需要的驱动力的角度,也能得到YBCO过热机制的合理解释.一方面,和传统的固相生成液相的熔化反应不同,YBCO包晶反应的产物是固相的Y211和液相的Ba—Cu—O熔体.熔化前后表面自由能的改变如下式所表达:

$$\Delta\gamma = \gamma_{Y211/Y123} + \gamma_{Y211/V} + \gamma_{Y123/L} + \gamma_{V/L} - \gamma_{Y123/V} \quad (1)$$

其中 $\gamma$ 分别代表各相之间的界面能(V和L代表气相和液相),固相的Y211的产生所带来额外增加的界面使得总体界面能变化 $\Delta\gamma > 0$ ,而克服这个界面能差异的额外驱动力则是由过热行为所提供的.另一方面,根据图3中在1043℃时对YBCO薄膜的原位观察,我们可以观察到:YBCO薄膜的熔化产生了一

一处Ba—Cu—O液滴(由箭头标出),并且Ba—Cu—O液滴很快从YBCO薄膜的熔化界面处移动开,通过MgO基片最后附着在针状Y211晶粒上,这个过程大约持续了10s.这个结果直观地体现了Ba—Cu—O液体对于YBCO薄膜和MgO基片的不润湿性,相反地它对于Y211晶体的润湿性非常好.首先,由于存在这明显的润湿性的差异,Ba—Cu—O熔体不断地从Y123的熔化界面移走,所以必须有持续的驱动力来维持Y123的熔化;同样重要的是,由于Y123熔化时吸热而产生局部的低温区,这也使得Y123的熔化出现一定程度的滞后.

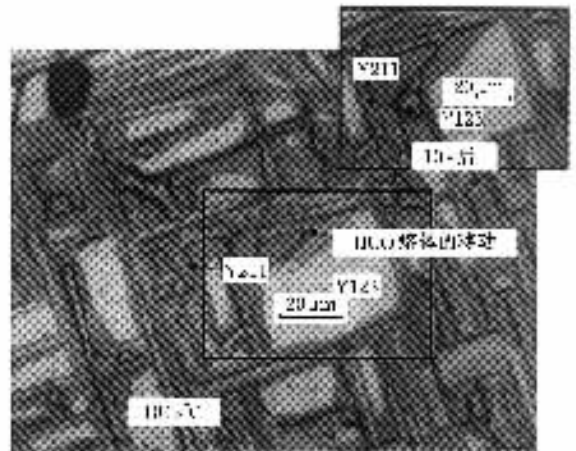


图3 光学显微镜图给出了液体从Y123熔化界面转移到Y211相

### 3.3.关于YBCO薄膜微观结构对其过热度及熔化机制影响的研究

为了对YBCO过热机制得到更进一步的认识,我们对具有不同品质的YBCO薄膜进行熔化的实时观察从而得到它们之间横向的过热程度的比较,实时的显微照片如图4中所示.在左图中,样品A(图4(a))在1060℃时保持3min后仍然有大部分的Y123晶体保持未熔化状态,过热现象很明显.相反,图4(b)中的样品B在同样的温度条件下已经彻底熔化,仅剩余Y211晶体和BCO熔体.很明显,薄膜A具有高于薄膜B的过热度.由于两组样品所经历的加温步骤完全相同,这个差异的根源只有来自于薄膜微观结构的影响.为了直观的了解两组薄膜间微观结构的差异,通过AFM的手段对它们分别进行分析,结果如图5中所示.图5(a)中,薄膜A上的YBCO晶粒呈现相对规则和四方的形状,并且可以观察到存在 $a$ 轴取向的YBCO晶粒(由箭头所标识)<sup>[11]</sup>.从晶格适配度的角度看,它们的存在很大程

度上缓解了界面上的应变能,使得界面相对更加稳定.相反,在图 5(b)中薄膜 B 的 AFM 图片上没有 *a* 轴取向的 YBCO 晶粒,且 Y123 晶粒的形状呈现出一定程度的扭曲,说明薄膜 B 的品质更大程度上受到了面内应力的影响.此外,XRD 所得到的薄膜 A、B

上 Y123 (005) 峰的半高宽值分别是  $0.790^\circ$  和  $0.894^\circ$ ,它代表了 YBCO 晶体 *c* 轴取向性和薄膜上应力的程度.总之,XRD 和 AFM 的结果都一致的说明了 YBCO 薄膜 A 有着更低能的薄膜/衬底界面,和薄膜 A 拥有较高过热度的实验观察结果是一致的.

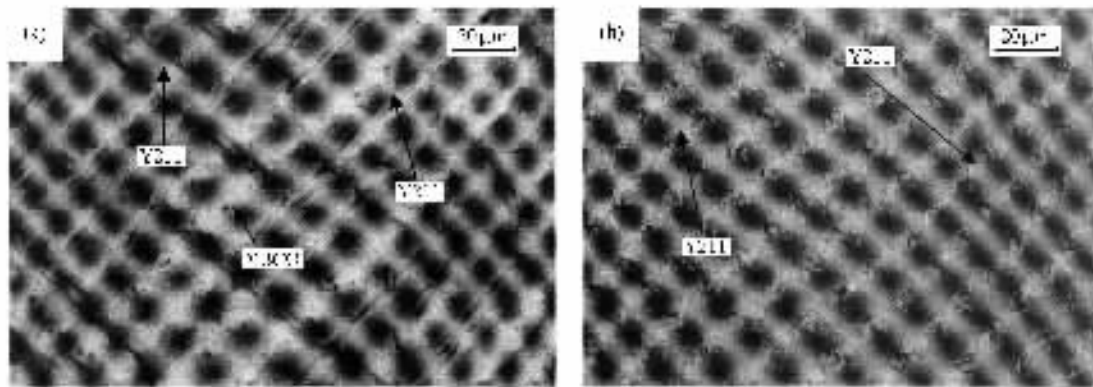


图 4 在 1060°C 停留 3min 时两组 YBCO 薄膜的显微照片 (a) 薄膜 A (b) 薄膜 B

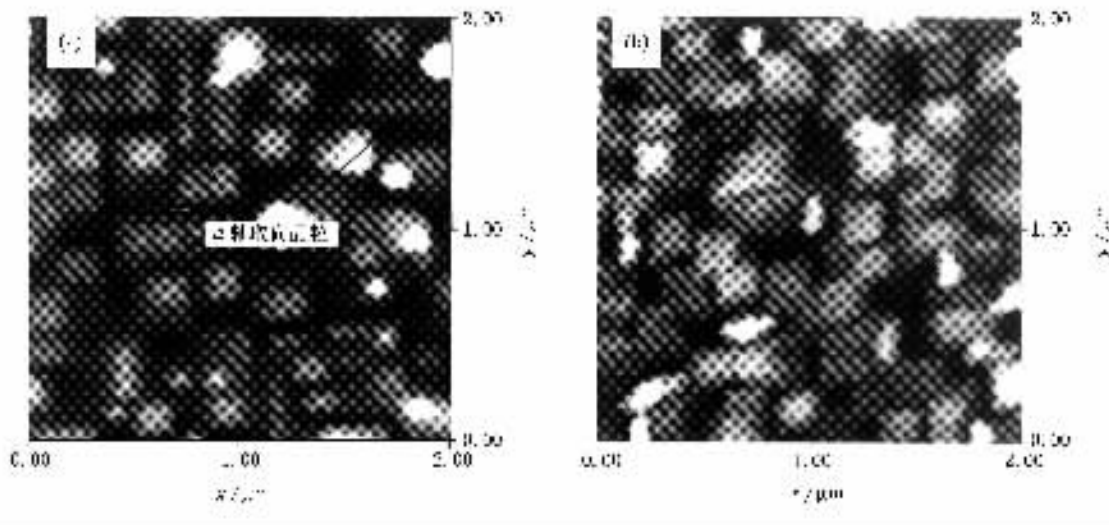


图 5 两种不同品质 YBCO 薄膜的 AFM 图片

传统的过热模型当中,对于界面上熔化形核的控制,是受限制晶体系统达到过热的关键,所以对 YBCO/MgO 界面上熔化形核的研究也具有重要意义.通过光学显微镜,在熔化结束后的两组样品上我们观察到如下差异:在完全熔化的薄膜 B 上,没有任何取向性的 Y211 晶体覆盖了大部分的 MgO 表面.相反,薄膜 A 上的 Y211 有着良好的取向性而且仅占据了很小部分的 MgO 表面.一方面这说明薄膜 B 在熔化开始时有相对较高的形核密度,使得其 YBCO 晶体先于薄膜 A 而熔化;另一方面,根据 Griffith 等人<sup>[12]</sup>对 Y123 相形成 Y211 相过程的研究

结论:Y211 晶体只能在 YBCO 晶粒的晶界处形核,而且单位晶界面积内的形核密度是一个常数,可以认为薄膜 B 上的界面缺陷(晶界)所占的面积比率要超过薄膜 A.另外,结合半共格界面能理论:半共格界面由共格的区域和缺陷区域所组成,而总的界面能量和界面缺陷区域所占的面积比率成正比<sup>[13]</sup>.有如下推论,薄膜 B 的总界面能量要高于薄膜 A,薄膜 A 的 YBCO/MgO 界面更加稳定.这个结论从热力学的角度说明了两组样品之间过热度差异的根源,与前面的实验结果很好吻合.

## 4. 结 论

在对 YBCO 薄膜过热的一系列研究中,首先利用高温金相显微镜首次发现了超导氧化物薄膜的过热现象:YBCO 薄膜在熔化过程中具有高出其熔点 50K 左右的过热度.随之又通过 X 射线极图和实时观测等手段,发现了 Y211 晶体在 MgO 基板上的良

好取向关系,以及 BCO 熔体对于 Y123, MgO 和 Y211 润湿度之间的差异,并且根据这些结果对 YBCO 薄膜的过热机制给予了合理的解释.在这些研究的基础上,又进一步的对具有不同结晶性能的 YBCO 薄膜的熔化过程进行比较,并且结合 AFM 和 XRD 分析,总结了薄膜品质对于其过热行为的具体影响,深入了对过热机制的认识.

- [ 1 ] Klemenz C, Scheel H J 1993 *J. Cry. Growth* **129** 421
- [ 2 ] Scheel H J, Klemen C, Reinhart F K, Lang H P, Guntherodt H J 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 901
- [ 3 ] Yamada Y 2000 *Supercond. Sci. Tech.* **13** 82
- [ 4 ] Ma P, Liu L Y, Zhang S Y, Wang X, Wang S Z, Dai Y D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 406 [ 马 平、刘乐园、张升原、王 昕、王守证、戴远东 2002 物理学报 **51** 406 ]
- [ 5 ] Li B, Zhu J H, Zhu J Q, Chen X Q, Cao J Y, Tang D Y 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1168 ( in Chinese ) [ 李 标、褚君浩、朱基千、陈新强、曹菊英、汤定元 1997 物理学报 **46** 1168 ]
- [ 6 ] Zhu Y B, Zhou Y L, Wang S F, Liu Z, Zhang Q, Chen Z H, Lu J B, Yang G Z 2004 *Chin. Phys.* **13** 238
- [ 7 ] Yao X, Nomura K, Huang D X, Izumi T, Hobara N, Nakamura Y, Shiohara Y 2002 *Physica C* **378-381** 1209
- [ 8 ] Yao X, Nomura K, Nakamura Y, Izumi T, Shiohara Y 2002 *J. Cryst. Growth* **234** 611
- [ 9 ] Daeges J, Gleiter H, Perepezko J H 1986 *Phys. Lett. A* **119** 79
- [ 10 ] Zhang L, Jin Z H, Zhang L H, Sui M L, Lu K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1484
- [ 11 ] Nomura K, Hoshi S, Nakamura Y, Izumi T, Shiohara Y 2001 *J. Mater. Res.* **16** 2947
- [ 12 ] Griffith M L, Huffman R T, Halloran J W 1994 *J. Mater. Res.* **9** 1633
- [ 13 ] Leo P H, Schwartz M H 2000 *J. Mech. Phys. Solids* **48** 2539

## Study on the superheating phenomenon of YBCO thin film \*

Cai Yan-Qing Yao Xin<sup>†</sup> Li Gang

( Department of Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China )

( Received 20 May 2005 ; revised manuscript received 27 June 2005 )

### Abstract

By using high temperature optical microscopy ( HTOM ), the superheating phenomenon in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( Y123 ) oxide thin film was found by *in-situ* observation of its melting process. The origin of superheating is discussed in combination with the analysis of XRD pole figure and the unwettability of Ba-Cu-O melts. Besides, the relationship between the microstructure of YBCO thin film and its superheating degree was investigated. The film with lower fraction of interface defects is believed to have higher superheating degree. The results deduced from semi-coherent interface energy theory are in good agreement with the experimental results of HTOM, AFM and XRD.

**Keywords** : superheating, YBCO thin film, melting nucleation

**PACC** : 7470V, 9160H, 8260N

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50272038 ), the National High Technology Research & Development Program of China ( Grant No. 2002AA306261 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xyao@mail.sjtu.edu.cn