

高温退火对蓝宝石基片的表面形貌和对 CeO₂ 缓冲层以及 Tl-2212 超导薄膜生长的影响 *

谢清连[†] 阎少林 赵新杰 方 兰 季 鲁 张玉婷
游石头 李加蕾 张 旭 周铁戈 左 涛 岳宏卫

(南开大学信息技术科学学院电子信息科学与技术系, 天津 300071)

(2007 年 5 月 23 日收到, 2007 年 6 月 5 日收到修改稿)

研究了蓝宝石(1102)基片在不同温度和时间下退火时表面形貌和表面相结构的变化, 以及它对 CeO₂ 缓冲层和 Tl-2212 超导薄膜生长的影响。原子力显微镜(AFM)研究表明, 在流动氧环境中 1000℃ 温度下退火, 蓝宝石(1102)的表面首先局部区域形成台阶结构, 然后表面形成叠层台阶结构, 随着退火时间的延长, 表面发生了台阶合并现象, 表面形貌最终演化为稳定的具有光滑平台的宽台阶结构。XRD 测试表明, 通过高温热处理可以大幅度提高蓝宝石基片表面结构的完整性。在 1000℃ 温度下热处理 20 h 的蓝宝石(1102)基片上可以生长出具有面内取向的 CeO₂(001)缓冲层。在具有缓冲层的蓝宝石基片上可以制作出高质量 c 轴织构的外延 Tl-2212 超导薄膜, 其临界转变温度(T_c)为 104.7 K, 液氮温度下临界电流密度(J_c)达到 3.5 MA/cm², 微波表面电阻 R_s (77 K, 10 GHz)约为 390 μΩ。

关键词: Tl-2212 超导薄膜, 蓝宝石, 缓冲层

PACC: 7475

1. 引言

自从高温超导体^[1]发现以来, 高温超导(HTS)薄膜在超导电子学中得到了重要应用, 其中超导微波滤波器是其最具实用价值的应用之一。目前, 超导滤波器主要采用铊系和钇系 HTS 薄膜^[2,3]。由于 Tl-2212 HTS 薄膜的临界温度高(105 K 左右), 抗潮湿能力强, 在制备高性能的微波器件方面具有一定的优势^[4—7]。

在微波器件应用中, 制备 Tl-2212 薄膜的常用衬底材料为铝酸镧、蓝宝石和氧化镁。其中, LaAlO₃(001)与 Tl-2212 的晶格匹配最好, 制备工艺也最成熟, 其超导特性参数较好, 零电阻温度达到 108.6 K, 临界电流密度 $J_c > 7.6 \text{ MA/cm}^2$ ^[4,5], 微波表面电阻 $R_s = 130 \pm 20 \mu\Omega$ (77 K, 10 GHz)^[8]。然而 LaAlO₃ 的介电常数高($\epsilon_r = 24$), 而且在 500℃ 左右存在结构相

变^[9,10], 在 Tl-2212 薄膜制备过程中需要多次经过这样的温区, LaAlO₃ 衬底内必然产生大量孪晶, 导致体内介电常数变得不均匀, 这将增加微波电路设计、制备以及实验重复性的难度。MgO 基片虽然介电常数较小, 但是在空气中易潮解, 并且价格较高。

对于微波滤波器应用而言, 蓝宝石基片的介电常数适中($\epsilon_r = 9—12$), 介电损耗低(在 77 K 和 8.1 GHz 条件下, $\tan\delta \approx 10^{-7}$)^[11], 机械强度大, 热导率高, 价格相对便宜, 是制备高质量 Tl-2212 超导薄膜和微波器件优良的衬底材料。但是, 蓝宝石与 Tl-2212 超导体间的晶格常数、热膨胀系数差别大, 在高温下, 相互间发生严重的互扩散, 为此, 需要在它们之间生长一层缓冲层。缓冲层的材料和结晶质量对 Tl-2212 超导薄膜的生长至关重要, 目前, 人们主要采用 CeO₂ 作为缓冲层。文献[12,13]采用 CeO₂ 为缓冲层制备 Tl-2212 超导薄膜, 其厚度分别为 500 nm 和 240 nm, 临界电流密度 J_c 分别为 1 MA/cm² 和 0.5

* 本项工作受到国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2006CB601006)、国家高技术研究发展计划(863)新材料领域(批准号: 2006AA03Z213)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050055028)资助的课题。

† E-mail: xieqingL2002@126.com

MA/cm²,其中文献[12]的微波表面电阻大于 10 mΩ。这与在 LAO 上生长的 Tl-2212 超导薄膜的特性参数相差较大,要得到高质量的 Tl-2212 超导薄膜,还需要对 CeO₂ 的生长做进一步的研究。

要制备具有优越电学性能的 Tl-2212 超导薄膜,首先必须在基片上生长高质量 CeO₂ 缓冲层,而这又依赖于基片表层的单晶性能。由于基片在抛光过程中产生表面损伤层,它可能由非晶层、多晶层、嵌块层和弹性畸变层等几个层次构成^[14-16],会对 CeO₂ 缓冲层和 Tl-2212 超导薄膜的生长产生严重的影响。在本工作中,我们重点研究了热处理对蓝宝石基片表层单晶的性能改进,以及它对 CeO₂ 缓冲层和 Tl-2212 超导薄膜生长的影响。

2. 实验

为改善蓝宝石基片表层结晶,使其有利于 CeO₂ 缓冲层及 Tl-2212 超导薄膜的生长,对蓝宝石基片进行高温热处理。我们把基片置于电子炉中进行退火,同时通入高纯氧进行保护,达到设定温度后保温若干小时,然后自然降温。退火后,采用原子力显微镜(AFM)检测了基片表面的信息,并用 X 射线(XRD)研究了基片表面的结构变化。

采用射频磁控溅射方法制备了 CeO₂ 薄膜^[17],然后在 CeO₂ 缓冲层上采用两步工艺法在基片上生长 Tl-2212 超导膜^[4,5]。首先使用离轴(off-axis)直流溅射法制备非晶态 Tl-2212 先驱膜,溅射靶材原子比为 Tl:Ba:Ca:Cu=2:2:1:2。然后将先驱膜与含适量 Tl₂O₃ 的陪烧靶材一起密封于坩埚内,把坩埚置入石英管中,通入 10⁵ Pa 的 Ar,在 720—760℃ 退火 1—6 h,使先驱膜转化为 Tl-2212 超导薄膜。

用 X 射线(XRD)θ—2θ 扫描、ω 扫描和 φ 扫描对 CeO₂ 薄膜的结构、取向进行了测试。为了测试结果的可比性,所有 XRD 扫描均在 Rigaku 公司 D/max2500 型 X 射线衍射仪上进行,其管压为 40 kV,管流为 100 mA。样品的临界转变温度 T_c 采用无损电感耦合法测量,临界电流密度 J_c 采用标准四电极技术测量。测 J_c 时,将薄膜刻蚀成宽 20 μm 长 200 μm 的微桥,然后放入液氮中,当微桥两端出现 1 μV 电压时通过微桥的电流即为临界电流。微波电阻 R_s 采用蓝宝石介质谐振器法测量,其结果是在 77 K,10

GHz 和小功率信号下得到的平均值。

3. 结果与讨论

3.1. 退火温度和退火时间对蓝宝石(1102)基片表面形貌和粗糙度的影响

我们首先研究了基片在不同温度下保温 4 h 后的表面形貌变化。图 1(a)(为样品 A)为未退火基片的 AFM 图,图 1(b)—(e)(为样品 B—E)分别为基片在 850℃,1000℃,1150℃ 和 1300℃ 退火 4 h 的 AFM 图。由图 1 知道,新基片表面由许多不规则小皱纹构成,其高度为 0.2—4.6 nm,方均根粗糙度(rms)为 1.395 nm,峰—谷距离为 4.635 nm。在 850℃ 和 1000℃ 退火后,方均根粗糙度分别降低到 0.586 nm 和 0.547 nm,峰—谷距离分别为 1.833 nm 和 1.574 nm,表面变得较平坦。当温度升高到 1150℃ 和 1300℃ 后,出现了许多分布均匀的生长峰(outgrowth),方均根粗糙度分别增大到 0.637 nm 和 0.698 nm,峰—谷距离分别为 1.378 nm 和 1.636 nm,表面逐渐变得粗糙。在以上退火条件下,方均根粗糙度以及峰—谷距离均比未退火的新基片小。

上面的实验结果表明,基片在 1000℃ 退火 4 h 后,方均根粗糙度最小。因此我们选基片在 1000℃ 退火不同时间,然后研究其表面形貌。图 2(a)—(c)(为样品 F—H)是基片分别退火 12,17 和 20 h 的形貌图。在图 2(a)样品 F,基片表面形貌开始发生了较大的变化,局部区域出现了台阶结构,方均根粗糙度为 0.842 nm。在图 2(b)样品 G,基片退火 17 h,方均根粗糙度为 1.12 nm,出现了叠层台阶结构,即在大平台上,有 1—5 个小台阶。大台阶的高为 3.145 nm,宽为 713 nm;小台阶的高度和宽分别为 0.22—0.91 nm 和 75—309 nm,并且平台略为倾斜,为(1102)面。这是在切割基片时存在取向误差^[18],造成(1102)面与基片表面有一个微小的夹角,在高温退火时,顶层原子获得足够能量后发生迁移,在(1102)晶面方向的合适位置停下来,构成完整的点阵结构。这样排列使表面能最低,从而形成略为倾斜的平台。退火时间不充分时,表面有较多的台阶。随着退火时间的增加,表层原子进一步迁移,小台阶逐渐消失,合并成较宽的平台,表面能变得更小,这样的表面结构更稳定。在图 2(c)样品 H 中,基片退火

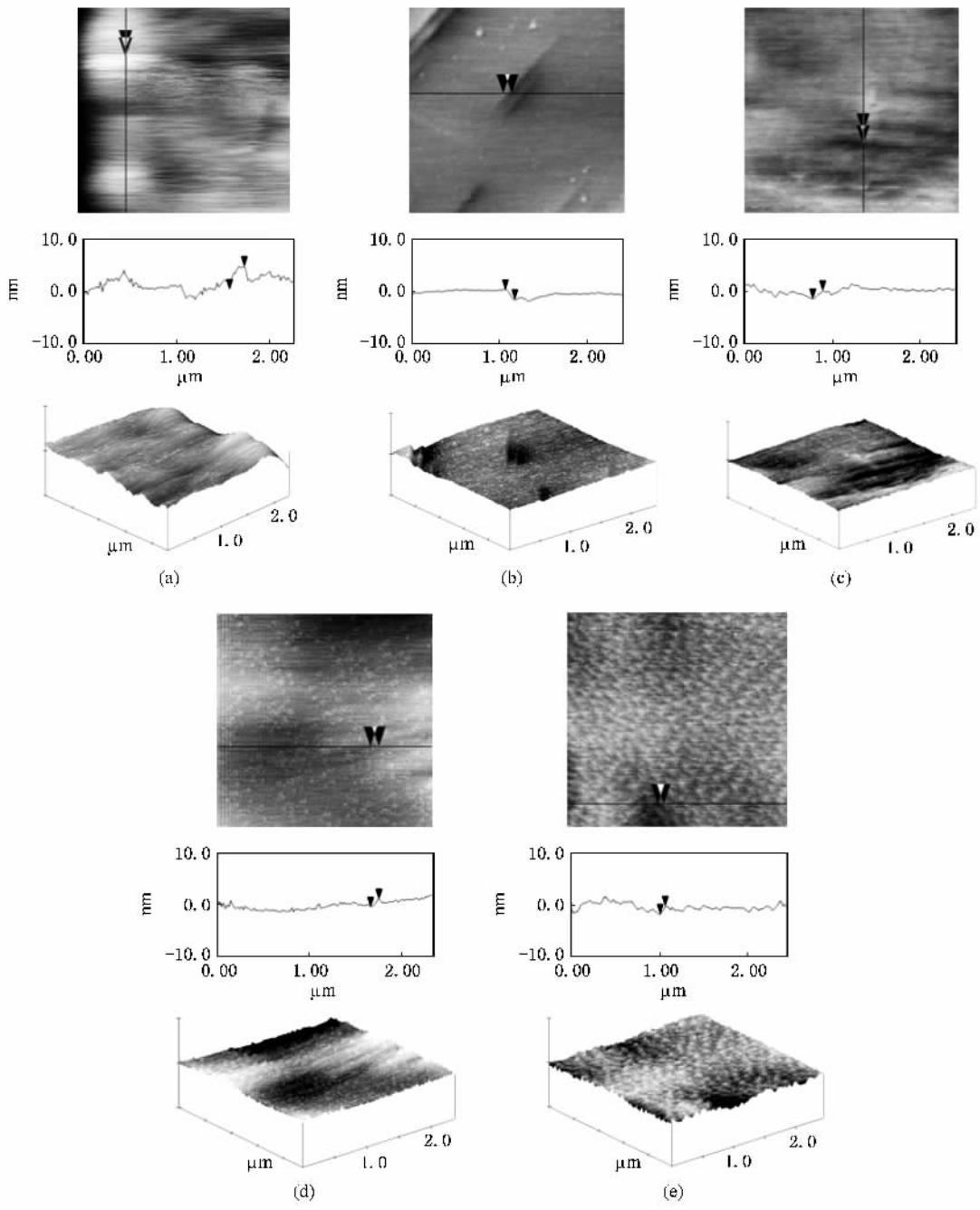


图 1 基片在不同温度下退火 4 h 后的 AFM 形貌图 ($2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$) (a) 未退火 ;(b) 850°C ;(c) 1000°C ;(d) 1150°C ;(e) 1300°C

20 h 后 ,得到了几个具有宽平台的台阶 ,其台阶高度和平台宽度分别为 1.412 nm 和 650 nm 左右 ,方均根粗糙度为 0.405 nm. 把退火时间延长至 28 h ,基片的形貌与退火 20 h 基本相同 ,表明具有光滑平台的宽台阶结构是基片在 1000°C 下退火的稳定结构 ,在这个结构中 ,基片的表面能最低 . 在实验中 ,我们还发现一个有趣的现象 :台阶高度近似为两个在 (1100) 面上相邻晶胞的 (1102) 面的面间距 (1.39 nm) .

3.2. 基片退火前后表层结构的变化

图 3 是新基片及新基片在 1000°C 退火 20 h 后所测的 XRD 图 . 图形显示 基片退火后 (1102) 峰的强度显著增强 ,其半高宽 (FWHM) 由退火前的 0.282° 变为 0.188° ,表明表层晶粒明显变大 . 这是因为基片在研磨和抛光过程中 ,部分区域溶化 ,出现强烈形变和再结晶 ,使晶粒变细 ,同时部分晶格遭到完

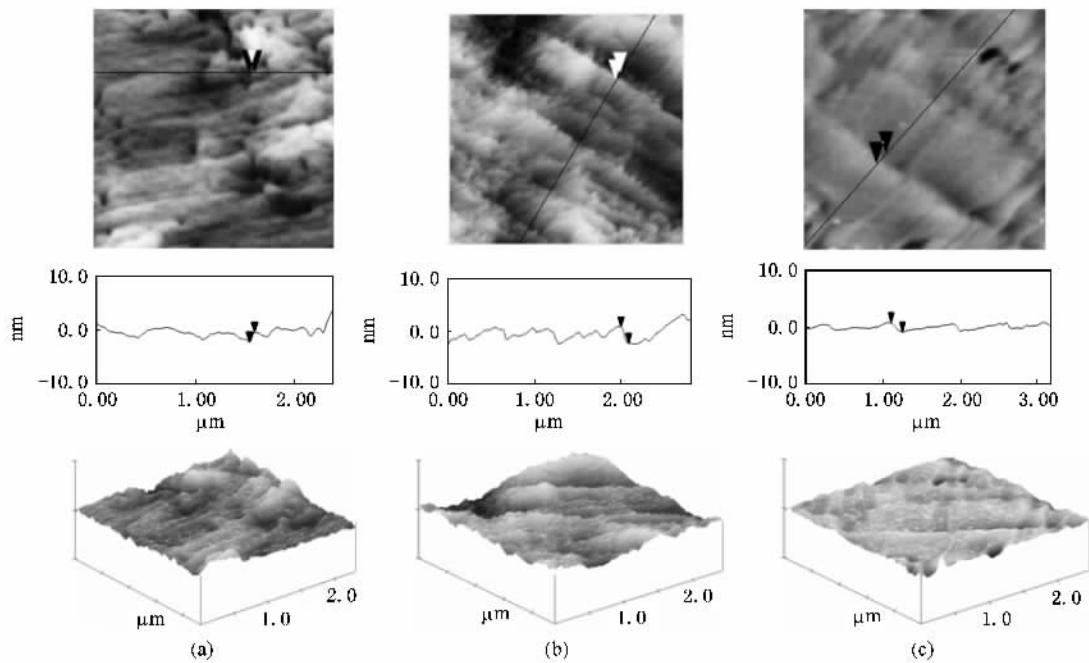


图 2 基片在 1000℃下退火不同时间后的 AFM 形貌图($2.5\text{ }\mu\text{m} \times 2.5\text{ }\mu\text{m}$) (a) 12 h ;(b) 17 h ;(c) 20 h

全破坏后形成非晶物质,而且造成一定数量的晶格畸变,使得表面层各晶胞的 $(\bar{1}\bar{1}02)$ 面不能严格平行。因此,未退火时 $(\bar{1}\bar{1}02)$ 峰较弱,半高宽大。在高温退火过程中,使非晶物质晶化成六方结构的晶粒,晶粒长大,表面原子迁移,使 $(\bar{1}\bar{1}02)$ 面的点阵结构更完整,各面平行性更好。因此,基片高温退火后,得到的衍射峰强,半高宽小。

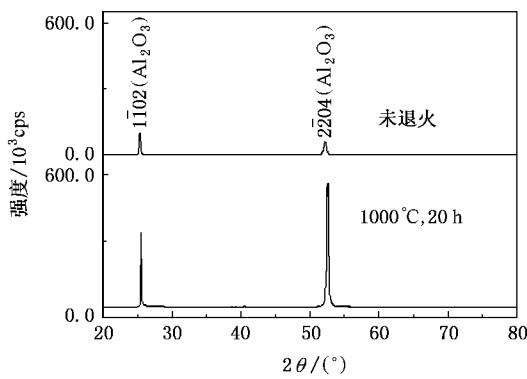


图 3 蓝宝石基片退火前后的 X 射线衍射谱图(XRD)

3.3. 基片的退火温度和退火时间对在生长 CeO_2 薄膜的影响

我们采用射频磁控溅射方法,在上述的未退火基片和经过 850℃, 1000℃, 1150℃ 和 1300℃ 退火 4 h 的基片上(样品 A—E)沉积 90 nm 厚的 CeO_2 薄膜。

图 4 给出了各样品沉积 CeO_2 薄膜后的 X 射线 θ — 2θ 扫描图。由图 4 可以看出,在未退火的基片上, $\text{CeO}_2(002)$ 峰很弱,其半高宽为 0.265° ,而 $\text{CeO}_2(111)$ 峰相对较强($\frac{I_{111}}{I_{002}} \times 100\% = 64\%$),而且,基片在 700℃ 下溅射 1 h,基片峰变强。这可能是晶格畸变在 700℃ 时逐渐恢复到正常晶格,或者是非晶物质逐渐晶化,从而基片峰变强,并且在溅射开始阶段界面层的 CeO_2 没有得到基片表层完整晶格的诱导。 CeO_2 出现较强的 (111) 取向生长。同时, CeO_2 的衍射峰很弱,说明沉积的薄膜中主要是非晶态物质。而基片经过退火后(大于 850℃)所生长的 CeO_2 都是 (001) 取向,其中,在 850℃ 和 1000℃ 退火 4 h 的基片上所外延生长的 CeO_2 薄膜的 (002) 峰较强,其半高宽均为 0.259° ,当基片退火温度大于 1150℃ 时所生长的 CeO_2 薄膜的 (002) 峰变得很弱,但半高宽变小(均为 0.235°)。晶粒变大,说明在这个温区退火,基片表面抛光损伤层得到恢复,表面点阵排列较整齐,能较好地诱导沉积粒子的外延生长。但是,退火温度过高(大于 1150℃)基片表面长出了大量生长峰(如图 1(d)(e) 样品 D, E),使沉积到基片上的粒子在表面迁移距离减小,不利于沉积粒子成核,薄膜也主要由非晶粒子组成,因此, CeO_2 的峰也较弱。同时可以看到,基片在小于 1000℃ 下退火,基片峰较强,随着退

火温度升高(大于1150℃)基片(1102)峰变得很弱,其半高宽减小(在850℃,1000℃,1150℃和1300℃下退火,基片峰的半高宽分别为0.259°,0.242°,0.235°和0.212°),晶粒增大。这可能是基片在过高温度下退火,表面出现的大量生长峰,使满足X射线的θ—2θ关系的有效反射面积急剧减小,因此基片峰较弱。

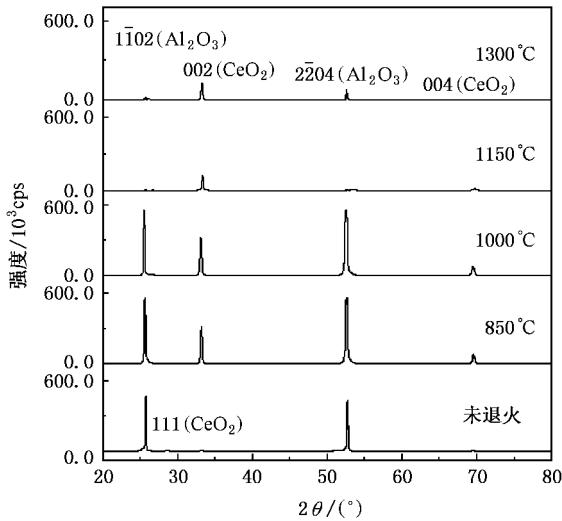


图4 在未退火的基片以及在不同温度退火4 h后的基片上生长CeO₂薄膜的X射线衍射谱图

图4中间的图(样品C)和图5(样品F,G和H)分别为在经过1000℃退火4,12,17和20 h的基片上沉积CeO₂薄膜后的X射线θ—2θ扫描图。可以看出基片在不同时间下退火,得到的CeO₂同样是纯c轴取向,但是,CeO₂(002)峰的强度及半高宽相差较大,这表明CeO₂薄膜的结晶质量及晶粒大小有较大差别。即基片在温度1000℃下退火4 h,CeO₂(002)峰较强,半高宽为0.259°;基片退火12 h,CeO₂(002)峰变弱,半高宽为0.282°;基片退火17 h后,基片表面具有叠层台阶结构,生长的CeO₂(002)峰又开始增强,半高宽为0.235°;基片在退火20 h后,表面演化为宽平台的台阶结构,而且平台光滑,生长的CeO₂(002)峰最强,并且半高宽也最小,其值为0.232°。这说明具有纳米级台阶的超光滑表面有利于CeO₂成核及沿(001)方向生长。还可以看出,随着退火时间的延长(大于12 h),不仅基片表面形貌发生变化,而且其XRD的(1102)峰的半高宽变小(F,G,H样品的半高宽分别为0.212°,0.188°和0.141°),说明基片表层的晶胞的排列更加整齐,使

外延生长的CeO₂薄膜的质量变得更好。

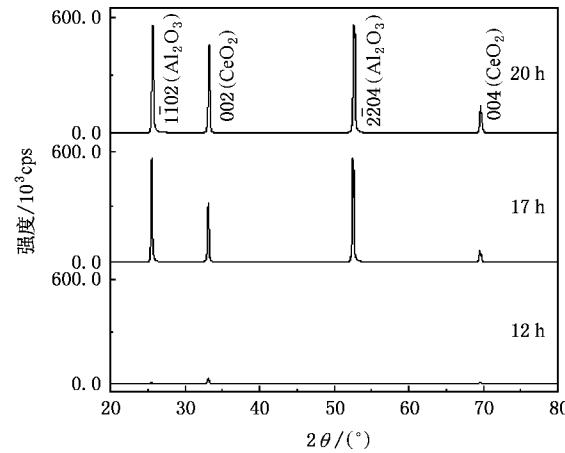


图5 在经过1000℃退火不同时间后的基片上生长CeO₂薄膜的X射线衍射谱图

3.4. 在蓝宝石上生长Ti-2212超导膜

由上面的实验知道,除了未退火基片,退火过的基片所生长的CeO₂薄膜都是纯c轴取向。为了研究CeO₂的结晶质量对超导薄膜生长的影响,我们在A—H样品上制备了500 nm厚的Ti-2212超导薄膜。XRD测试结果表明,A—F样品(未退火,850℃×4 h,1000℃×4 h,1150℃×4 h,1300℃×4 h和1000℃×12 h退火)除了Ti-2212(001)衍射峰外,还有其他取向的衍射峰;G—H样品(1000℃×17 h和1000℃×20 h退火)是纯(001)取向,其中H样品(1000℃×20 h退火)(001)峰的强度最强(0012)峰的半高宽最小。因此,对外延生长高质量的CeO₂和Ti-2212薄膜来说,基片的最佳退火温度和退火时间分别是1000℃和20 h。图6给出了在这个样品上生长的Ti-2212超导薄膜的XRD图形。

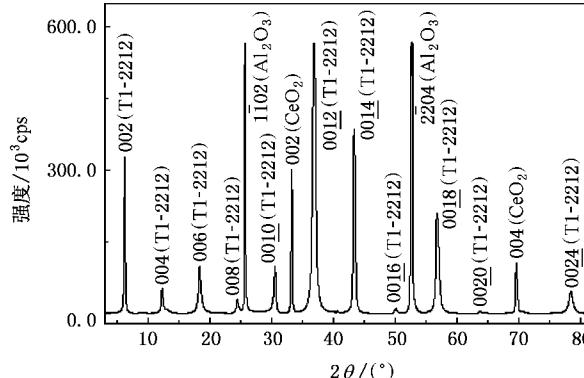


图6 在H样品上生长的Ti-2212薄膜的X射线衍射谱图

图6表明超导薄膜是 c 轴取向生长的纯相Tl-2212。我们同时对这个样品的Tl-2212薄膜的(0012)峰和CeO₂(002)峰进行 ω 扫描,摇摆曲线的半高宽分别为0.73°和0.6°,曲线对称性较好,说明薄膜晶粒结晶完整, c 轴取向性好。图7是Tl-2212(1019)面和CeO₂(402)面的 ϕ 扫描图,所有图形的衍射峰都是四次对称结构,表明在a-b面内Tl-2212和CeO₂有序排列,具有较好的面内取向。还可以清楚地看出,Tl-2212薄膜的 a 轴相对于CeO₂的 a 轴旋转了45°,同样说明了Tl-2212薄膜是外延生长在CeO₂/蓝宝石基片上的。

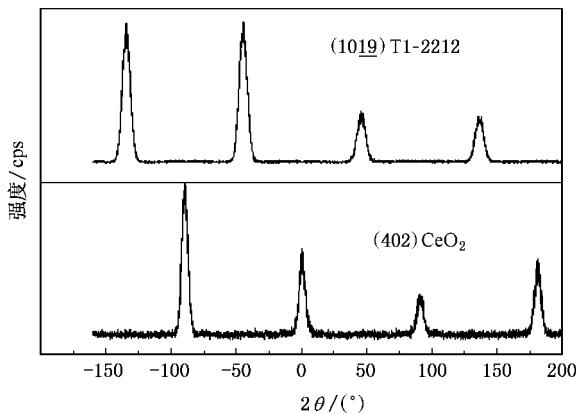


图7 样品H的 ϕ 扫描图

样品超导特性的测量结果为:超导膜的临界温度为104.7 K,微波表面电阻 R_s (77 K, 10 GHz)大约为390 $\mu\Omega$,在液氮温度下,临界电流密度为3.5 MA/cm²,比文献[12, 13]报道的值高很多,其原因是我们的基片经过适当条件退火后,生长的缓冲层质量好,有利于Tl-2212超导薄膜的外延生长,提高了超导薄膜的超导性能。但是,在蓝宝石上生长的Tl-2212超导薄膜的超导特性参数要达到或超过在LaAlO₃上的超导薄膜参数,还需要进一步的研究。

4. 结 论

通过高温热处理可以明显地改善由于加工过程中对蓝宝石表面产生的损伤。实验结果表明,基片在1000℃下退火若干小时,表面首先形成叠层台阶结构,随着退火时间增加,发生台阶合并现象,当退火20 h后,演化为具有光滑平台的宽台阶结构,明显地改善了结晶的完整性。在1000℃温度下热处理20 h的蓝宝石(1102)基片上可以生长出具有面内取向的CeO₂(001)缓冲层。在具有缓冲层的蓝宝石基片上可以制作出高质量 c 轴织构的外延Tl-2212超导薄膜,其临界转变温度(T_c)为104.7 K,液氮温度下临界电流密度(J_c)达到3.5 MA/cm²,微波表面电阻 R_s (77 K, 10 GHz)约为390 $\mu\Omega$ 。

- [1] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B* **64** 189
- [2] Schneidewind H, Manzel M, Bruchlos G, Kirsch K 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 200
- [3] Srikantha Pal 2006 *J. Indian Inst. Sci.* **86** 257
- [4] Yan S L, Fang L, Song Q X, Yan J, Zhu Y P, Chen J H, Zhang S B 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1845
- [5] Yan S L, Fang L, Si M S, Cao H L, Song Q X, Yan J, Zhou X D, Hao J M 1994 *Supercond. Sci. Tech.* **7** 681
- [6] Yan S L, Fang L, He M, Lu R T, Zhao X J, Lu X, Jia Y X, Wang J W, Zhou T G 2005 *Cryogenics* **45** 41
- [7] Yi C H, Hu F R, Zhang Q G, Chen Y F, Xu X P, Zheng D N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3526 (in Chinese) [伊长虹、胡芳仁、张庆刚、陈莺飞、徐小平、郑东宁 2004 物理学报 **53** 3526]
- [8] Holstein W L, Parisi L A, Wilker C, Flippin R B 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2014
- [9] Yu Y D, Xie S S 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 605 (in Chinese) [俞育德、解思深 1993 物理学报 **42** 605]
- [10] Xu X Y, Zhang X K, Fan D P, Jiang D M 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 72 (in Chinese) [徐秀英、张杏奎、范德培、蒋冬梅 1993 物理学报 **42** 72]
- [11] Mazierska J, Wilker C 2001 *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **11** 4140
- [12] Schneidewind H, Stelzner T 2003 *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **13** 2762
- [13] Pompeo N, Sarti S, Marcon R, Schneidewind H, Silva E 2007 *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **20** 43
- [14] Li C J, Xiao J L 2005 *Proc. of Spie.* **5635** 349
- [15] Rigney D A, Fu X Y, Hammerberg J E, Holian B L, Falk M L 2003 *Scripta Materialia* **49** 977
- [16] Xu S S, Xu J Y, Tan R H 1982 *Chinese Journal of Semiconductor* **3** 95 (in Chinese) [许顺生、徐景阳、谭儒环 1982 半导体学报 **3** 95]
- [17] Zhao X J, Ji L, Zhang C, Chen E, Zhou T G, Zhang X, Xie Q L, Li S, Li Y G, Zuo X, Fang L, Yan S L 2006 *Journal of the Korean Physical Society* **48** 1143
- [18] Yoshimoto M, Ohnishi T, Koinuma H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2615

Effects of annealing of r-cut sapphire substrate on its surface morphology and the growth of CeO₂ buffer layers and the Ti-2212 superconducting films *

Xie Qing-Lian[†] Yan Shao-Lin Zhao Xin-Jie Fang Lan Ji Lu Zhang Yu-Ting
You Shi-Tou Li Jia-Lei Zhang Xu Zhou Tie-Ge Zuo Tao Yue Hong-Wei

(Department of Electronics , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

(Received 23 May 2007 ; revised manuscript received 5 June 2007)

Abstract

In this study , the surface morphology evolution and the change of the phase structure of r-cut sapphire substrates annealed at different temperatures for different time in O₂ , and the effects of annealing conditions on the growth of CeO₂ and Ti-2212 films , were investigated by AFM and XRD. The results of AFM show that the local steps on the substrate annealed at 1000°C is formed firstly , and then the multilayer terrace-and-step structure , yielding from prolonging annealing time , evolves into wide terrace-and-step structure with ultrasmooth terrace through the coalition of initial localized steps , which slightly tilts to the surface. XRD measurements show that the CeO₂ films prepared on r-cut sapphire annealed at the optimized conditions and the 500 nm thick Ti-2212 films grown on the CeO₂ buffer layers subsequently possess excellent in-plane and out-of plane orientation , and the annealing temperature and annealing time have strong effect on the crystalline quality of substrates and CeO₂ films. The Ti-2212 films have a high transition temperature($T_c = 104.7$ K), a high critical current density($J_c = 3.5$ MA/cm² at 77.3 K and zero applied magnetic field) and a low surface resistance($R_s = 390 \mu\Omega$ at 10 GHz and 77 K).

Keywords : Ti-2212 superconducting thin film , r-cut sapphire , buffer layer

PACC : 7475

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB601006) , the National High Technology Research and Development Program for Advanced Materials of China (Grant No. 2006AA03Z213) , and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20050055028).

† E-mail : xieqingL2002@126.com