YBa₂Cu₃O_{7-x}涂层导体的外延生长和 性能对 **CeO**₂ 缓冲层的依赖性^{*}

李美亚¹² 汗 温¹ 刘 军¹ 于本方¹ 郭冬云¹ 赵兴中¹²

1)(武汉大学物理科学与技术学院,武汉 430072)
 2)(武汉大学教育部声光材料与器件重点实验室,武汉 430072)
 (2007年8月20日收到2007年11月2日收到修改稿)

利用倾斜衬底沉积法在无织构的金属衬底上生长了 M_{gO} 双轴织构的模板层,在这一模板层上实现了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜的外延生长.在外延 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜前,依次沉积了钇稳定的立方氧化锆和 CeO_2 作为缓冲层. 利用 X 射线衍射 2 θ 扫描、 ϕ 扫描、 Ω 扫描和极图分析测定了这些膜的结构和双轴织构取向,利用 Raman 光谱表征 了其超导相的品质和取向特性 利用扫描电镜和原子力显微镜观测了薄膜的表面形貌和粗糙度.考察了不同厚度 的 CeO_2 层对 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 生长和性质的影响.发现了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜的外延生长和性能对 CeO_2 的不同厚度具有显著而独特依赖性,讨论了其可能的机理.

关键词:YBa₂Cu₃O_{7-x}镀膜导体,CeO₂缓冲层,厚度依赖性,外延生长 PACC:6855,7475,6110,7430F

1.引 言

在金属衬底上沉积 YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO)薄膜形 成所谓的 YBCO 涂层导体在电力、电缆、发电机、电 动机、变压器、强磁铁等领域具有巨大的应用前景, 吸引了不少科学家广泛的研究兴趣^{(1-4]}.为了传输 高电流密度,YBCO 超导薄膜必须具有很好的织构 以消除膜中大角度晶界的弱连接的影响^[5].为在多 晶金属基片上制备双轴织构或外延 YBCO 薄膜,需 首先在金属基片上制备双轴织构模板层或缓冲层. 为此人们作了大量努力研究在多晶金属衬底上生长 双轴织构缓冲层从而外延生长 YBCO 薄膜的技术和 机理.

近年来发展的倾斜衬底沉积法(ISD)是成功地 用于在无织构的金属衬底上生长双轴织构模板层的 多种技术方法之一^[67].ISD 是利用衬底相对于靶源 束以一定的角度倾斜的技术制备双轴织构薄膜.与 离子束辅助沉积技术^[8]比较,ISD 可具有高达 600 nm/min 的沉积速率,可最大限度地降低长带生 长所需的时间.并且工艺设备简单,不需要离子源, 不受金属衬底重晶化性质的影响,容易实现规模化 生产.利用 ISD 在无织构的金属衬底上已成功地生 长了双轴织构的 MgO 模板层,在引入适当的缓冲层 后,YBCO 薄膜可利用脉冲激光沉积法生长在这种 模板层上^[7].对 YBCO 薄膜,要获得高临界电流密度 (*J*_e),双轴织构的取向性质是十分重要的.在以前的 研究中,随缓冲层的不同,在 MgO 模板层上生长的 YBCO 具有倾斜的或垂面的 *c* 轴取向^[9],其超导特 性也显著不同.可见 YBCO 薄膜的生长和性质对缓 冲层性质具有密切的依赖性.为深入研究这种依赖 性及其机理,本文报道利用倾斜衬底沉积法在无织 构的金属衬底上生长 MgO 模板层以及在这一模板 层上具有不同 CeO₂ 缓冲层厚度的 YBCO 薄膜的外 延生长和性质.

2. 实 验

实验用多晶 Ni 基合金片(Hastelloy C-276)经机 械抛光后作为衬底.在室温下利用倾斜衬底的电子

^{*}教育部留学回国人员科研启动基金(批准号 2004-527)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail:myli@whu.edu.cn

束蒸发沉积 MgO 模板层(图 1). 衬底以一定倾斜角 安装在蒸发源上方的样品台上. 衬底法向相对于蒸 发束方向的倾斜角 α 为 55°. 沉积时在系统中引入 氧气并保持氧压于 2.6 × 10⁻³ Pa. 石英晶体振荡监 测器安装于衬底旁用于监测沉积速率和控制膜厚. 典型的 ISD MgO 层的厚度为 2 μ m,沉积速率为 80— 150 nm/min. 为改善 ISD MgO 层的表面质量,在较高 的温度下以零倾斜角沉积了一薄同质 MgO 外延层.

YBCO 薄膜则利用脉冲激光沉积法制备^[10]. 衬底用银浆粘于可加热样品台上加热至所需的衬底温度(*T*_s).在生长 YBCO 薄膜前 利用这同一系统依次 沉积了钇稳定的 ZrO₂(YSZ)(约 100 nm)和不同厚度 的 CeO₂ 缓冲层. CeO₂ 是具有优异性能的重要缓冲 层材料^[11-14]. CeO₂ 层的沉积时间分别为 1.5 *3 5*,10 和 15 min ,对应的膜厚度分别为 5,10,16.7,33.4 和 50 nm. 其厚度是由在一定时间内沉积的 CeO₂ 层样 品的高倍横截面扫描电镜图测算的.

样品的晶体结构和双轴织构是利用 X 射线衍 射(XRD) 2 θ 扫描、 Ω 扫描、 ϕ 扫描和极图法测定的. 膜的平面内织构由 XRD ϕ 扫描表征,而膜的平面外 取向则由 Ω 扫描和极图法测定.利用扫描电镜和原 子力显微镜分别观测了其形貌特征和表面粗糙度. 同时也用拉曼光谱来表征 YBCO 膜的织构和相纯 度.样品的超导临界转变温度 T_e 是利用互感法测 定的,而样品的临界电流密度 J_e 则是用标准四探针 法(临界电场值 1 μ V/cm)在 77 K 温度下测量得 到的.



图1 电子束蒸发倾斜衬底沉积法系统示意图

3. 结果和讨论

3.1. 双轴织构特征

XRD 极图和 ∮-扫描测量是表征外延薄膜的双 轴织构及取向关系的有效技术.典型的 CeO, 厚度为 10 nm 的 YBCO 薄膜样品的 MgQ 002)和 YBCQ 005) 面的二维极图分别示于图 (x a)和(b).图 (x c)和(d) 则分别给出了对应于 MgO(220)和 YBCO(103)晶面 的 ∮ 扫描图.在 MgQ(002)极图中的三个极峰的不对 称角度分布显示了 MgO(001)面相对于 HC 衬底表 面的倾斜特征^[9],并由此给出的倾斜角为 32°.由于 这种倾斜,在其 MgQ(220)面的 ∮ 扫描图中仅有两个 衍射峰,如图 2(c)所示.生长在 MgO 模板上的 YSZ 缓冲层的 YSZ(002) 面的极图和 YSZ(220) 面的 ∮ 扫 描图具有与上述 MgO 非常类似的峰位分布(图略), 由此揭示出 YSZ 在 MgO 上的正方对正方的倾斜外 延生长.然而,YBCQ 005)面的极图和 YBCQ 103)面 的 ∮ 扫描图分别显示出不同于 MgO(002)面和 MgO (220) 面的峰位分布.在 YBCO(005) 面的极图中仅在 中心显示有一强的极峰,表明 YBCO 薄膜具有 c 轴 垂直于衬底表面的取向.在 YBCO(103)面的 ∮ 扫描 图中四个峰呈对称分布,证实了其 c 轴垂面取向的 特征,也显示了其面内具有好的外延织构.由于 CeO。薄膜层极图峰强度太弱,难以显示极峰位分 布,在此未予给出,对这些取向分布的更多的讨论见 文献 7 9 1.

具有不同 CeO₂ 厚度的 YBCO 薄膜的结构和取 向是用 XRD 2 θ 扫描测定的,如图 3.具有不同 CeO₂ 厚度的样品的 XRD 图具有不同的特征.在没有 CeO₂ 缓冲层的样品的 XRD 图上,一系列的 YBCO(001)面 衍射,以及两个 YBCO(h00)峰出现了,表明这 c 轴 取向膜是混杂有 a 轴取向的.对 CeO₂ 为 5 nm 厚的 样品,XRD 图上只有 YBCO(001)峰,对应着全 c 轴 取向.随着 CeO₂ 的厚度增至 10 nm,样品的 XRD 图 显示有强而尖锐的 YBCO(001)峰,表明形成了高结 晶质量的 c 轴取向的 YBCO 膜.在此图上观测到 CeO₂ 的(002)峰,表明 CeO₂ 层也是 c 轴取向的.正 如所预期的,由于 MgO 和 YSZ 为 c 轴倾斜取向的原 因,在此常规 2 θ 扫描谱中未见它们的峰出现.这类 倾斜取向层的衍射峰可在特殊的倾斜 XRD 2 θ 扫描 谱中观测到^[9].随着 CeO₂ 的厚度分别增加至 16.7,



图 2 典型样品的(a)MgO(002)和(b)YBCO(005)晶面的 X射线衍射极图及其对应的(c)MgO(220)和(d)YBCO(103)晶面的 *f* 扫描图

33.4 和 50 nm, 对应样品 XRD 图上的 YBCO(001)系 列峰随其厚度的增加而降低,分别如图 3(d)(e)和 (f)所示.在图(f)中 YBCO(001)的峰几乎不能见到, 表明 YBCO 薄膜峰的晶化极差.这一极差的晶化可 能是与原 CeO₂ 层的较差的晶化(如图中 CeO₂(002) 较弱的峰)有关.

* YBCO #CeO₂ (f) (e) (d) 强度/arb.units ·*(002) 002 (003) (900) (100) ·*(004) #(002) *(007) НС (c) (b) *(100) 200 (a) 10 2030 40 50 60 $2\theta/(^{\circ})$

图 3 不同的 CeO₂ 厚度的 YBCO 样品的 XRD-2*θ* 衍射图 (a) 0 nm (b) 5 nm (c) 10 nm (d) 16.7 nm (e) 3.4 nm (f) 50 nm

这些样品的平面内织构是用 XRD ∮ 扫描测定 的.图4显示了样品的 YBCQ 103)面的 XRD ∮ 扫描 图(插图)的峰强度和峰半高宽(FWHM)随 CeO₂ 层 厚度变化的曲线特征.由图可见,对没有 CeO₂ 缓冲 层的样品,YBCQ 103)面的 ∮ 扫描图具有很低的强 度和较大的 FWHM ,表明其平面内织构很差;增加 CeO₂ 层的厚度使 YBCO 薄膜在面内取向有序度增 加;当 CeO₂ 厚度增至 10 nm 时,其 ∮ 扫描图具有最 大的强度和最小的 FWHM ,表明具有最佳面内取向 的高质量的 YBCO 外延薄膜已经形成.而随着 CeO₂ 的厚度从 16.7 nm 增加至 50 nm ,这些衍射峰的强度 随之显著降低 ,并且其 FWHM 显著增加 ,表明了 YBCO 膜面内织构有序度的显著降低 ,最终形成膜 面内的随机取向状态.



图 4 典型的 YBCO(103) 局面的 ∲ 扫描图(内插图) 及其峰半高 宽(FWHM) 和峰强度随不同 CeO₂ 层厚度的变化曲线

平面外取向的变化由 YBCO(005)面的 XRD Ω 扫描表征,其半高宽(FWHM)随 CeO₂ 厚度的变化如 图 5 所示.由图可见,CeO₂ 为 10 nm 厚的样品的 YBCO(005)峰具有很小的半高宽,表明其 YBCO 的 *c* 轴取向具有小的发散度.然而,降低或增加 CeO₂ 的 厚度,YBCO(005)峰的半高宽随之增大,表明 YBCO 膜 *c* 轴取向的发散度也随之增大.值得一提的是, 没有 CeO₂ 缓冲层的样品的 YBCO 膜的 *c* 轴取向发 散度也相对较小.



图 5 典型的 YBCO(005) 晶面的 Ω 扫描图(内插图) 及其峰半高 宽(FWHM) 随不同 CeO₂ 层厚度的变化曲线

3.2. 拉曼谱特征

如图 6 所示, 拉曼谱也用于表征 YBCO 薄膜的 质量.具有完全的 c 轴取向的理想化学组分比的 YBCO 膜在所测量的频谱范围内应仅显示有约 340 cm⁻¹的谱带.在 CeO₂ 层为 5 nm 厚的 YBCO 薄膜 谱图中,在 340 cm⁻¹处观测到一强的拉曼吸收带,表 明在膜中 c 轴取向度好.而谱中未见其他杂峰,表 明其 YBCO 膜具有理想的化学计量比组分并无附属 杂相.然而,在其他的 CeO₂ 厚度值的样品谱图中,均 观测到对应约 506 cm⁻¹的吸收带,表明这些膜中存 在一定程度的双轴织构的无序^[15,46].这再次确认了 最佳的 CeO, 厚度对应为 10 nm, 这也与 XRD 的分析



图 6 不同的 CeO₂ 厚度的 YBCO 样品的 Raman 谱 (a)0 nm (b) 5 nm (c)10 nm (d)16.7 nm (e)33.4 nm (f)50 nm

结果相符.

3.3. 超导性质

YBCO 膜的超导性质示于图 7. 在不同 CeO₂ 厚 度的 YBCO 膜中观测到不同的 T_c 和 J_c 值. 在对应 为 10 nm 的最佳 CeO₂ 厚度的 YBCO 膜中 得到了 T_c 和 J_c 分别为 91 K 和 5.5 × 10⁵ A/cm² 的最高值. 在没 有 CeO₂ 缓冲层或其厚度低于或高于其最佳厚度的 YBCO 膜中 , T_c 和 J_c 值均有显著降低.





3.4. CeO₂ 厚度依赖性

上述结果表明 CeO, 缓冲层的厚度对 YBCO 薄 膜的结构和电性能具有重要影响,直接生长在 YSZ 缓冲层上的 YBCO 薄膜 ,具有膜面外 c 轴取向和膜 面内的随机取向,其超导性质很差;通过在 YSZ 和 YBCO 膜之间引入 CeO2 缓冲层可改善 YBCO 膜的性 质 而且,YBCO 膜的结构和电性能对 CeO, 层厚度 的变化十分敏感.发现具有最好的双轴织构和超导 性质的 YBCO 薄膜的 CeO2 最佳厚度约为 10 nm. 对 CeO, 层厚度大于或小于这一最佳厚度值的样品, YBCO 膜的结构和超导性质 均有不同程度的变坏. 近年来其他研究人员也报道了类似的厚度依赖 性^{17,18]}. Shi 等^{19]}发现在 YSZ 衬底上利用 PLD 制备 的 CeO, 层的临界厚度为 10—100 nm, 随沉积温度而 变.Linker 等^[20]揭示利用溅射的 CeO, 全面覆盖 r- Al_2O_3 衬底的最小厚度为 8 nm. 这意味着在我们研 究中得到的最佳厚度 10 nm 可能是 CeO, 层完全覆 盖 YSZ 层的临界厚度.图 8(a)显示了生长于 ISD MgO模板层上的 YSZ 层和 CeO₂ 层(左上插图)的 SEM像.在图中可见 YSZ 膜层表面呈起源于下面 ISD MgO模板层的屋顶瓦片状形貌^[9].



图 8 在 ISD MgO 模板层上外延沉积的(a) YSZ 和其上的 CeO₂ (右上角插图)的 SEM 像及其(b)表面粗糙度随不同 CeO₂ 层厚度 的变化曲线

然而,在沉积了 10 nm 厚的 CeO₂ 层后,YSZ 的 表面完全被 CeO₂ 层所覆盖,且其"屋顶瓦片状"表面 形貌基本消失.有些研究表明 CeO₂ 层的表面粗糙度 是一个影响 YBCO 薄膜性质的重要因素^[18,21].由 AFM 测量得到的不同厚度的 CeO₂ 层的表面粗糙度 示于图 8(b).由图可见在 CeO₂ 最佳厚度为 10 nm 时 对应有最小的表面粗糙度值.基于这些观测,我们初 步将没有 CeO₂ 层或厚度小于 10 nm 的 YBCO 膜的较 差的结构和电性质归因于 CeO₂ 层不能完全覆盖于 YSZ 表面,并可能在 YBCO 和 YSZ 界面产生 BaZrO₃ 杂相^[22],从而对 YBCO 膜的外延生长、结构和电性 质产生有害的影响.而当 CeO₂ 厚度大于 10 nm 并不 断增大时 ,CeO₂ 可能逐渐形成较差的晶体结构及表 面粗糙度增加,并影响 YBCO 薄膜在其上的外延生 长.为更好地理解 YBCO 薄膜在其上的外延生 长.为更好地理解 YBCO 薄膜性质对 CeO₂ 厚度的依 赖性,有待于更多的工作.

4.结 论

利用 PLD 在有 ISD MgO 模板层的金属衬底上, 外延生长了双轴织构的 YBCO 薄膜.在 YBCO 薄膜 与 MgO 模板层之间,生长了 YSZ 和不同厚度的 CeO₂ 缓冲层.研究揭示了 CeO₂ 层厚度对 YBCO 薄膜的结 构和性质具有重要影响,其临界最佳厚度发现为 10 nm.在这一最佳厚度的 CeO₂ 层上生长的 YBCO 薄膜具有最高的临界转变温度 *T*_e 和临界电流密度 *J*_e 值. CeO₂ 层厚度偏离这一最佳厚度时,YBCO 结 构和性能的降低,或可归因于过低的 CeO₂ 厚度使 CeO₂ 不能完全覆盖 YSZ 表面,产生有害的界面杂 相,而过高的 CeO₂ 厚度则可能使其结晶和取向性变 差 表面粗糙度增加,这均不利于 YBCO 薄膜的外延 生长.

- [1] Norton D P ,Goyal A ,Budai J D ,Christen D K ,Kroeger D M Specht E D ,He Q Saffian B ,Paranthaman M ,Klabunde C E ,Lee D F Sales B C ,List F A 1996 Science 274 755
- [2] Chen M ,Donzel L ,Lakner M ,Paul W 2004 J. Europ. Cera. Soc. 24 1815
- [3] Foltyn S R , Arendt P N , Jia Q X , Wang H , MacManus-Driscoll J L , Kreiskott S , DePaula R F , Stan L , Groves J R , Dowden P C 2003 Appl. Phys. Lett. 82 4519
- [4] Balachandran U ,Li M ,Koritala R E ,Fisher B L ,Ma B 2002 Physica
 C 372-376 869
- [5] Knierim A, Auer R, Geerk J, Linker G, Meyer O, Reiner H, Schneider R 1997 Appl. Phys. 70 66

- [6] Bauer M, Semerad R, Kinder H 1999 IEEE Trans. Appl. Supercond. 9 1502
- [7] Li M ,Ma B ,Koritala R E ,Fisher B L ,Venkataraman K ,Maroni V A ,Vlasko-Vlasov V ,Berghuis P ,Welp U ,Gray K E ,Balachandran U 2003 Physica C 387 373
- [8] Ma B , Li M , Fisher B L , Balachandran U 2002 Supercond . Sci . Technol. 15 1083
- [9] Li M Y ,Ma B ,Koritala R E ,Fisher B L ,Zhao X Z ,Maroni V A , Dorris S E ,Balachandran U 2004 Solid State Communications 131 101
- [10] Li M Ma B Koritala R E Fisher B L Maroni V A Balachandran U 2003 Supercond. Sci. Technol. 16 105

- [11] Wu X D ,Dye R C Muenchausen R E ,Foltyn S R ,Maley M ,Rollett A D ,Garcia A R ,Nogar N S 1991 Appl. Phys. Lett. 58 2165
- [12] Liu Z ,Wang S F ,Zhao S Q ,Zhou Y L 2005 Acta Phys. Sin. 54 5820 (in Chinese) [刘 震、王淑芳、赵嵩卿、周岳亮 2005 物理 学报 54 5820]
- [13] Du X H, Liu Z X, Xie K, Wang Y B, Chu W Y 1998 Acta Phys. Sin. 47 2025 (in Chinese)[杜新华、刘振祥、谢 侃、王燕斌、 褚武扬 1998 物理学报 47 2025]
- [14] Li S Z Li M Y Xu W G ,Wei J H Zhao X Z 2006 Acta Phys. Sin.
 55 1472 (in Chinese)[李少珍、李美亚、徐文广、魏建华、赵兴中 2006 物理学报 55 1472]
- [15] Ferraro J R , Maroni V A 1990 Appl. Spectrosc. 44 351
- [16] Gibson G ,Cohen L F ,Humphreys R G ,MacManus-Driscoll J L 2000

Physica C 333 139

- [17] Mechin L ,Villegier J C ,Rolland G ,Laugier F 1996 Physica C 269 124
- [18] Develos K D ,Kusunoki M ,Mukaida M ,Ohshima S 1999 Physica C 320 21
- [19] Shi D Q Jonescu M Silver T M Jou S X 2003 Physica C 384 475
- [20] Linker G Smithey R ,Geerk J ,Ratzel F Schneider R Zaitsev A 2005 Thin Solid Films 471 320
- [21] Pomar A ,Coll M ,Cavallaro A ,Gàzquez J ,Mestres N ,Sandiumenge F ,Puig T ,Obradors X 2006 J. Mater. Res. 21 2176
- [22] Skofronick G L , Carim A H , Foltyn S R , Muenchausen R E 1993 J. Mater. Res. 8 2785

Dependence of growth and property of YBa₂Cu₃O_{7-x} coated conductors on the thickness of CeO₂ buffer layer *

Li Mei-Ya^{1,2})[†] Wang Jing¹) Liu Jun¹) Yu Ben-Fang¹) Guo Dong-Yun¹) Zhao Xing-Zhong^{1,2})

1 🕽 Department of Physics ,Wuhan University ,Wuhan 430072 ,China)

2 **(** Key Laboratory of Acoustic and Photonic Material and Device of the Ministry of Education , Wuhan University , Wuhan 430072 , China) (Received 20 August 2007 ; revised manuscript received 2 November 2007)

Abstract

Biaxially textured MgO templates were grown on un-textured metal substrates by inclined-substrate-deposition and YBa₂Cu₃O_{7-x} films were epitaxially grown on these substrates by pulsed laser deposition. Yttria-stablized-zirconia and CeO₂ were deposited in turn as buffer layers prior to YBa₂Cu₃O_{7-x} growth. The biaxial alignment features of the films were examined by X-ray diffraction 2θ -scan , pole-figure , ϕ -scan and rocking curve of Ω angles. The Raman spectroscopy , scanning electron microscopy and atomic force microscopy were used to characterize the orientation order , morphology and surface roughness of the YBa₂Cu₃O_{7-x} films , respectively. The influence of the thickness of CeO₂ on the properties of the YBa₂Cu₃O_{7-x} films on the thickness of CeO₂ were investigated and the singnificant and unique dependence of the properties of YBa₂Cu₃O_{7-x} films on the thickness of CeO₂ were revealed. The possible mechanisms for this dependence were discussed.

Keywords : $YBa_2 Cu_3 O_{7-x}$ -coated conductors , cerium oxide , thickness effect , epitaxial growth PACC : 6855 , 7475 , 6110 , 7430F

3137

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars State Education Ministry (Grant No. 2004-527).

[†] Corresponding author. E-mail: myli@whu.edu.cn