

在蓝宝石上生长 CeO_2 缓冲层的原位双温工艺法 及 Tl-2212 薄膜的技术改进*

谢清连^{1)†} 王 争²⁾ 黄国华¹⁾ 王向红¹⁾ 游 峰²⁾ 季 鲁²⁾ 赵新杰²⁾ 方 兰²⁾ 阎少林²⁾

1) 广西师范学院物理与电子工程学院, 南宁 530001)

2) 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)

(2009 年 2 月 17 日收到, 2009 年 4 月 1 日收到修改稿)

报道了在蓝宝石衬底上制备 CeO_2 缓冲层的原位双温工艺法及其对 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl-2212) 薄膜超导特性的影响. XPS 和 AFM 测试结果表明, 采用原位双温工艺法制备缓冲层, 具有工艺简单, 薄膜表面光滑, 衬底材料原子扩散量少等特点. 在先驱膜的高温后退火过程中, 40 nm 厚的 CeO_2 薄膜就能有效地阻挡衬底材料对超导薄膜底层的扩散. 随后制备厚度为 530 nm 的 Tl-2212 超导薄膜具有优越的电学性能, 其临界温度达到 108.2 K, 临界电流密度达到 6.58 MA/cm^2 (77 K, 0 T), 微波表面电阻只有 $185 \mu\Omega$ (77 K, 10 GHz), 超导薄膜的主要特性参数得到显著提高.

关键词: Tl-2212 超导薄膜, 蓝宝石, 氧化铈缓冲层, 原位双温工艺法

PACC: 7475, 6855

1. 引 言

自从高温超导体 (HTSC) 发现以来, 人们对 HTSC 的应用研究越来越重视. 高温超导薄膜在超导态下具有比常规金属低得多的微波表面电阻, 成为制备高性能高频器件的基础材料. 在各种高温超导薄膜中, 以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123) 和 Tl-2212 两种薄膜材料的制备技术最为成熟. 与 Y-123 薄膜相比, 用 Tl-2212 薄膜制作微波器件具有更大的优势^[1]: Tl-2212 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^[2,3]. 用它制作的超导滤波器已显示出了高性能^[4].

目前, 在常用衬底材料中, 在铝酸镧 (LaAlO_3) (001) 基片上制备 Tl-2212 超导薄膜的工艺最成熟, 其超导转变温度 (T_c) 和临界电流密度 (J_c) 可以分别达到 108.6 K, 7.6 MA/cm^2 (77 K, 0 T) (厚度为 400 nm)^[2,3], 微波表面电阻 (R_s) 为 $130 \pm 20 \mu\Omega$ (77 K, 10 GHz)^[5]. 这是由于 LaAlO_3 和 Tl-2212 之间的晶格失配度小、互扩散弱, 有利于制备高质量的薄膜. 然而,

LaAlO_3 在 500 °C 左右存在结构相变^[6,7], 容易出现孪晶, 而且, LaAlO_3 的介电常数较高 ($\epsilon_r = 24$), 对于设计和制作高精度的微波无源器件带来困难. 蓝宝石基片的介电常数较小 ($\epsilon_r = 9-12$), 介电损耗低, 机械强度大, 热导率高, 价格相对便宜, 得到了人们的广泛关注. 但是, 蓝宝石与 Tl-2212 间晶格常数、热膨胀系数差别大, 在高温下, 相互间的互扩散严重, 严重影响 Tl-2212 的结晶取向和超导性能. 解决这一问题的方法是首先在蓝宝石衬底上生长一层缓冲层. 目前, 在蓝宝石衬底上制备 Tl-2212 薄膜, 通常采用 CeO_2 隔离层, 其沉积温度一般在 650—850 °C, 随后采用两步法工艺制备 Tl-2212 薄膜, 其退火温度一般为 830—890 °C, 退火时间一般为 0.5—6 h. 文献 [8] 采用 CeO_2 为缓冲层在蓝宝石上制备 Tl-2212 超导薄膜, 其 T_c 只有 95 K. 文献 [9] 采用 CeO_2 为缓冲层制备 Tl-2212 超导薄膜, 各样品的临界温度大于 100 K; 当超导薄膜的厚度为 280 nm 时, 得到较好的参数, J_c 达到 5 MA/cm^2 , R_s 为 $250 \mu\Omega$; 当厚度达到 400 nm 和 500 nm 时, J_c 分别下降到 3 MA/cm^2 和 1 MA/cm^2 , R_s 分别增大到 0.9 m Ω 和 10 m Ω , 这与在

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2006CB61006), 国家高技术研究发展计划 (863) 新材料领域 (批准号: 2006AA03Z213) 和广西高校优秀人才资助计划项目 (批准号: RC2007024) 资助的课题.

† E-mail: xieqingl2002@126.com

LaAlO_3 上生长的超导薄膜的参数相差较大. 主要原因是薄膜厚度大于 400 nm 时, 其表面出现裂纹, 从而引起薄膜特性下降. 在微波器件应用中, 常常要求薄膜的厚度大于磁场穿透深度 λ 的两倍, 才能有效地降低微波损耗^[4]. 一般认为 Tl-2212 薄膜的 λ 值为 210—300 nm 左右(在 77K 条件下)^[4], 因此, 需要进一步提高厚度大于 420 nm 无裂纹的 Tl-2212 超导薄膜的特性. 但目前的研究只是对于各层膜的结构、性能给予了较大关注, 而对于衬底材料原子在 CeO_2 沉积过程、先驱膜的后退火晶化过程对隔离层和 Tl-2212 薄膜的扩散问题还缺乏研究.

缓冲层的质量对超导薄膜的生长至关重要, 特别是对 Tl 系薄膜. 由于制备 Tl 系薄膜采用两步法, 与 Y 系的原位生长不同, 需要高温长时间的后退火晶化过程, 因此, 对所制备的 CeO_2 隔离层提出更高的要求, 包括缓冲层要具有较高的结晶质量、较小的表面粗糙度. 在沉积薄膜过程中尽量减小衬底材料原子对缓冲层的扩散. 研究表明, 减小缓冲层的厚度可以降低其表面粗糙度^[10], 但缓冲层太薄可能不能阻挡衬底材料的扩散. 如果增加缓冲层的厚度, 虽然能有效地阻挡界面扩散, 但同时增加了缓冲层的表面粗糙度, 使 Tl 系薄膜的超导特性变差. 根据扩散理论^[11], 在保证薄膜 c 轴取向的条件下, 提高沉积缓冲层的基片温度, 有利于改善薄膜的结晶质量, 表现出较强的 CeO_2 (002) 衍射峰和较大的晶粒, 但同时也增加了衬底材料对薄膜的扩散, 降低溅射薄膜的基片温度, 有利于减小 Al 的扩散, 但是, 同时也降低了薄膜的结晶质量, 表现出相对较弱的 CeO_2 (002) 峰和较小的晶粒.

基于以上思路, 本文提出了制备 CeO_2 缓冲层的原位双温生长工艺, 综合了高温沉积和低温沉积的优点, 重点采用 XPS 深度剖析研究了衬底材料原子对缓冲层和 Tl-2212 薄膜的扩散, 及其对 Tl-2212 薄膜超导特性的影响.

2. 实 验

实验中采用经过高温热处理的蓝宝石($1\bar{1}02$)基片^[12], 其尺寸为 10 mm × 10 mm × 0.5 mm.

采用射频磁控溅射技术制备 CeO_2 缓冲层^[13]. 在制备样品时, 在保持溅射气压、溅射功率不变的条件下, 采用两种方法分别溅射若干缓冲层样品. 第一种方法, 是采用一个高温温度来沉积 CeO_2 薄膜, 我

们称之为原位单温工艺法, 这是沉积薄膜的传统方法. 在本实验中, 我们采用的基片温度为 700 °C, 沉积薄膜的厚度为 40 nm. 第二种方法, 我们称之为原位双温工艺法, 包括: 1) 首先在基片上低温沉积一层 CeO_2 薄膜; 2) 然后在高温下再沉积一层 CeO_2 薄膜, 两次沉积的薄膜结合在一起构成 CeO_2 缓冲层薄膜. 在原位双温工艺法中, CeO_2 薄膜的低温生长是很关键的一个环节, 生长温度过低, 不能保证薄膜是纯 c 轴取向生长; 生长温度过高, Al 扩散进入薄膜中的数量及深度较大, 达不到预期的目标. 在本实验中, 我们采用的低温段温度为 370 °C, 高温段温度为 700 °C, 在两段温度沉积薄膜的厚度均为 20 nm.

为改善采用原位单温工艺法所制备的 CeO_2 缓冲层的结晶质量和表面形貌, 使其有利于 Tl-2212 超导薄膜的生长, 把制作好 CeO_2 薄膜的部分样品置于氧气氛中进行高温热处理^[14], 热处理温度为 950 °C, 热处理时间为 1 h.

采用两步工艺法在 CeO_2 薄膜上生长 Tl-2212 超导膜^[2,3]. 首先使用离轴(off-axis)直流溅射法制备非晶态 Tl-2212 先驱膜. 溅射靶是将 Tl_2O_3 , BaO_2 , CaO 和 CuO 粉末按照一定的化学计量比混合、研磨和压靶, 然后在高温下进行烧结而成, 其直径为 50 mm, 原子比接近 Tl:Ba:Ca:Cu = 2:2:1:2. 然后采用密封坩埚后退火方法对先驱膜进行钝化处理. 将先驱膜与 Tl-Ba-Ca-Cu-O 块材一起放在密封的 Al_2O_3 坩埚内, 然后放在密封石英管内, 通入 10^5 Pa 的 Ar, 在 720—760 °C 下退火 1—6 h, 使先驱膜转化为 Tl-2212 超导薄膜.

利用 XRD 图谱分析薄膜的相组成, 应用 XPS 对样品进行组分深度剖析研究. 采用无损电感耦合法、蓝宝石介质谐振器法、标准四电极技术分别测量样品的 T_c , R_s 和 J_c . 测 J_c 时, 将薄膜刻蚀成宽 20 μm 长 200 μm 的微桥, 并使用 1 μV 电压判据.

3. 结果与讨论

3.1. 生长 CeO_2 缓冲层的原位单温工艺法及 Tl-2212 薄膜的超导电性

我们采用原位单温工艺法制备了多个 CeO_2 薄膜样品, 其厚度均为 40 nm, 其中部分样品不退火, 另外一部分样品在 950 °C 下退火 1 h, 然后应用 XPS 深度剖析对 CeO_2 /蓝宝石界面进行组分深度剖析

研究.

3.1.1. 未退火 CeO₂ 薄膜的 CeO₂/蓝宝石界面深度剖析

图 1 给出了未退火的 CeO₂ 薄膜 Ce3d 的 XPS 谱随深度的变化.在图中, V_1, V_2, V_3, U_1, U_2 和 U_3 为 Ce⁴⁺ 的谱峰, V_4, V_5, U_4 为 Ce³⁺ 的谱峰^[15,16].可以看出, CeO₂ 表面只有 Ce⁴⁺ 峰, 由于表面存在着 C 污染, Ce⁴⁺ 峰弱一些; 当 Ar⁺ 刻蚀 10 min 后, 得到了清洁的表面, Ce3d 峰明显加强, 同时出现了 Ce³⁺ 峰. 当 Ar⁺ 刻蚀时间大于 20 min 时, 随着刻蚀时间增加, Ce3d 峰逐渐变弱, 其中, Ce⁴⁺ 峰相对变弱, Ce³⁺ 峰相对变强(结合能为 800.7 eV, 885.7 eV 和 904 eV). Ce₂O₃ 的出现主要是 Ar⁺ 刻蚀 CeO₂ 时所引起的诱导还原反应.

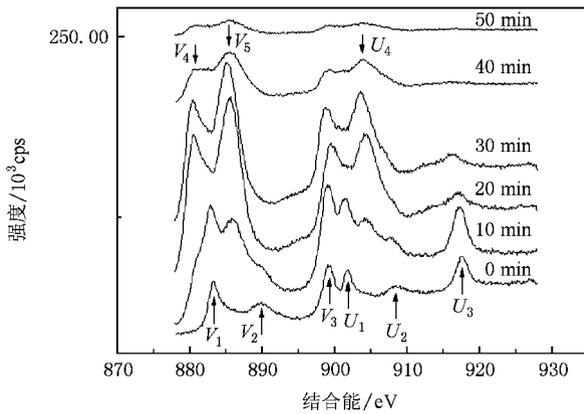


图 1 未退火 CeO₂ 样品的 CeO₂/蓝宝石的 Ce3d XPS 谱随 Ar⁺ 刻蚀时间的变化

图 2 给出了 Al2p 的 XPS 谱随深度的变化.很明显, 在 CeO₂ 薄膜表面以及刻蚀 10 min 后的表面没有 Al2p 峰(其结合能为 75.8 eV 左右); 当 Ar⁺ 刻蚀 20 min 后, 开始出现微量的 Al2p, Al/Ce 的原子比为 4.53%; 当 Ar⁺ 刻蚀 30 min 后, Al/Ce 的原子比为 23.47%; 当 Ar⁺ 刻蚀 40 min 后, Al 的相对含量进一步增加, 达到 73.9%; 当总刻蚀时间为 50 min 时, Al 的相对含量达到 92.51%. 图 3 给出了 Al 和 Ce 相对含量随着刻蚀深度的变化. 可以明显地看出, Al 和 Ce 在界面层发生严重的互扩散. 结合图 1—3 和后面的图 8、以及 XPS 采样深度(1—3 nm), 可以估计出 Ar⁺ 刻蚀厚度为 40 nm 的 CeO₂ 薄膜所用时间为 35 min 左右, 其刻蚀速率约为 1.15 nm/min. 同时可以估算出 Al 扩入 CeO₂ 薄膜的深度约 23 nm.

3.1.2. CeO₂ 薄膜退火后的 CeO₂/蓝宝石界面深度剖析

图 4 给出了 CeO₂ 薄膜经过 950 °C 退火 1 h 后 Al

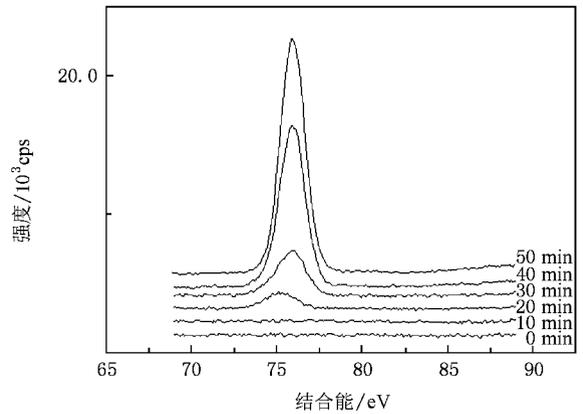


图 2 未退火 CeO₂ 样品的 CeO₂/蓝宝石的 Al2p XPS 谱随 Ar⁺ 刻蚀时间的变化

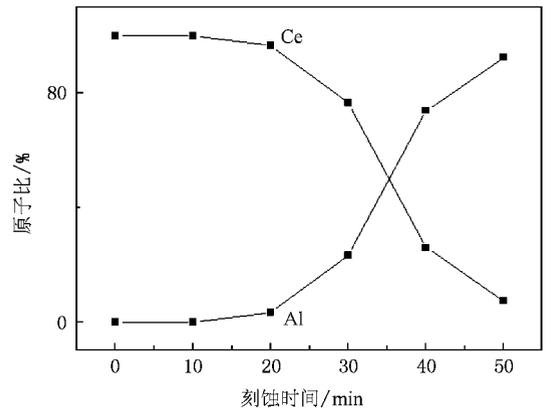


图 3 未退火 CeO₂ 样品的 Al 和 Ce 相对含量随刻蚀时间的变化

和 Ce 相对含量随着刻蚀时间的变化. 由图可以看出, CeO₂ 表面没有 Al 离子, 当 Ar⁺ 刻蚀 10 min 后, 开始出现极微量的 Al, Al 的相对含量为 2.23%. 比较上面未退火的样品, 可以看出 CeO₂ 薄膜经过 950 °C 退火 1 h 后, Al 扩散进入 CeO₂ 薄膜的深度加大, 约为 33 nm. 随着刻蚀时间的增加, Al 的含量也增加. 当 Ar⁺ 刻蚀 20 min 后, Al/Ce 的原子比为 12.54%; 当 Ar⁺ 刻蚀 30 min 后, Al/Ce 的原子比为 50.22%, 该值明显大于未退火的样品; 当 Ar⁺ 刻蚀 40 min 和 50 min 后, Al 的相对含量进一步增加, 分别达到 77.98% 和 94.45%. 比较图 3 和图 4 可知, CeO₂ 薄膜经过退火后, Al 在界面层中的相对含量随刻蚀深度变化比未退火的样品要平缓一些. 说明退火后, Al 的扩散加剧, 衬底内层的 Al 向界面层扩散.

3.1.3. CeO₂ 薄膜退火前后对 Tl-2212 薄膜的超导特性的影响

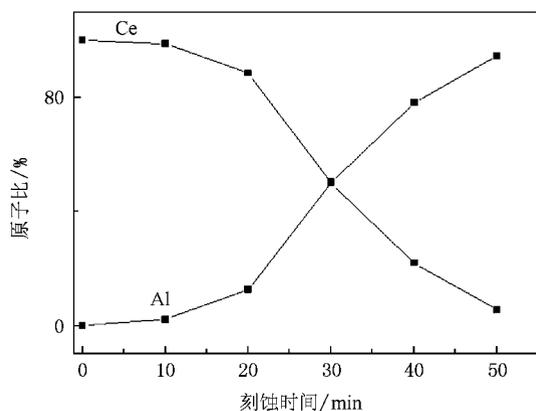


图4 CeO_2 薄膜退火后的 Al 和 Ce 相对含量随刻蚀时间的变化

对 CeO_2 薄膜的 XPS 深度剖析表明(如图 3 A 所示), CeO_2 在退火前后, Al 均没有扩散到表面. 我们在厚度为 40 nm 未退火的 CeO_2 薄膜上分别制备了 50 nm 和 500 nm 的 Tl-2212 超导薄膜, 其中, 50 nm 的样品在 77 K 时还没有进入超导态, 500 nm 样品的 T_c 和 J_c 分别为 104.2 K 和 2.3 MA/cm^2 . 同时, 我们把同样厚度的 CeO_2 薄膜置于流氧中在 950 °C 下退火 1 h, 然后分别制备 50 nm 和 500 nm 的 Tl-2212 超导薄膜, 其 T_c 分别为 102.5 K 和 107.5 K, J_c 分别只有 0.02 MA/cm^2 和 4.2 MA/cm^2 . 这说明对缓冲层进行适当的热处理, 可以降低其表面粗糙度, 提高超导薄膜的特性参数, 但是, 此值仍然比我们实验室在 LaAlO_3 衬底所制备相同厚度 Tl-2212 超导薄膜的值 (50 nm 和 500 nm 样品的 J_c 值分别为 1 MA/cm^2 和 6.2 MA/cm^2)^[17] 小很多.

以上实验表明, 在 Tl-2212 与 CeO_2 界面应该发生某种变化, 从而影响超导薄膜的特性参数. 为此, 我们在经过退火的 CeO_2 薄膜上制备了 50 nm 厚的 Tl-2212 超导薄膜, 应用 XPS 进行组分深度剖析研究.

3.1.4. $\text{Tl-2212}/\text{CeO}_2$ /蓝宝石界面互扩散研究

图 5 给出了 $\text{Al}2s$, $\text{Tl}4f$ 的 XPS 谱随刻蚀时间的变化关系. 可以明显看出, 由于表面存在通常的 C 污染, 样品 Tl-2212 原始表面与体内有较大区别, 其表面峰的强度要比刻蚀 10 min 后的峰弱些, 而且, 峰位发生偏移, 峰形也产生变化. 在刻蚀 20 min 后, $\text{Tl}4f$ 峰明显降低, 在结合能 121 eV 位置出现了微弱的 $\text{Al}2s$ 峰, 说明已经刻蚀到了 Tl-2212 界面层, 同时也说明, Al 已经扩入到超导薄膜的底层. 当刻蚀 30 min 后, $\text{Tl}4f$ 峰开始变得很微弱, $\text{Al}2s$ 峰逐渐增大. 这

说明已经刻蚀到了 CeO_2 薄膜的内层, 同时, Tl 可以扩入 CeO_2 薄膜中. 由此可以估算出 Ar^+ 刻蚀 50 nm 超导薄膜的时间为 25 min 左右, 刻蚀速率约为 2 nm/min. 当刻蚀 45 min 至 60 min 后, 已经观察不到 $\text{Tl}4f$ 峰, 而 $\text{Al}2s$ 峰强度继续增大.

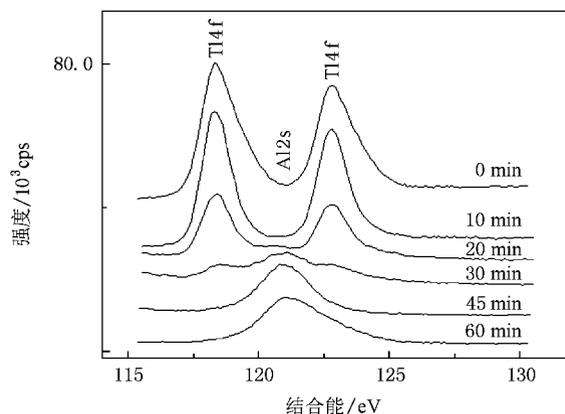


图5 $\text{Tl-2212}/\text{CeO}_2$ /蓝宝石的 $\text{Al}2s$, $\text{Tl}4f$ 的 XPS 谱随 Ar^+ 刻蚀时间的变化

实验表明, 在先驱膜的高温长时间的退火晶化过程中, 加剧了 Al 在 CeO_2 薄膜中的扩散, 而且可以扩入到超导薄膜的底层中, 其扩入 Tl-2212 超导薄膜的深度约 20 nm.

由于 Al 在先驱膜的后退火晶化过程中可以扩入超导薄膜的底层, 影响了底层薄膜晶体结构的完整性, 因此, 对于较薄的超导薄膜, 其临界电流密度较小. 随着薄膜厚度的增加, 通过结晶的调整, 从而使晶体结构逐渐完整, 晶界体积减小, 临界电流密度逐渐增大.

3.2. 制备 CeO_2 薄膜的原位双温工艺法及 Tl-2212 薄膜的超导电性

基于以上事实, 为了解决衬底材料原子对超导薄膜底层的扩散, 我们提出了制备 CeO_2 缓冲层薄膜的原位双温工艺法, 其方法如前面所述.

我们采用原位双温工艺法制备了多个厚度为 40 nm 的 CeO_2 薄膜样品, 对其中两个样品分别进行 XRD 和 AFM 测试. XRD 测试结果表明, CeO_2 薄膜为纯 c 轴取向. AFM 测试结果表明, CeO_2 薄膜具有较光滑的表面, 其方均根粗糙度为 0.152 nm, 大部分的生长峰高度和直径分别为 0.231 nm 和 23.621 nm, 只有极少量的生长峰高度和直径分别达到 0.557 nm 和 43 nm. 而采用原位单温工艺法制备同样厚度的

CeO₂ 薄膜,其方均根粗糙度为 0.313 nm,生长峰的高度和直径分别为 1.368 nm 和 69.725 nm(限于篇幅,这里没有给出 XRD 谱图和 AFM 图)。很明显,采用原位双温工艺法制备 CeO₂ 薄膜的方均根粗糙度,要比采用一个高温温度沉积相同厚度的缓冲层的方均根粗糙度小很多。

3.2.1. CeO₂/蓝宝石界面互扩散研究

图 6 给出了 Ce3d 的 XPS 谱随刻蚀时间的变化。可以看出,Ce3d 峰的强度变化规律与图 1 相类似,其差别在于在刻蚀 30 min 和 40 min 后的界面上,Ce3d 峰的强度变化要比图 1 大,这说明在采用原位双温工艺法制备的缓冲层界面上,Ce 的相对含量发生了更大的变化。

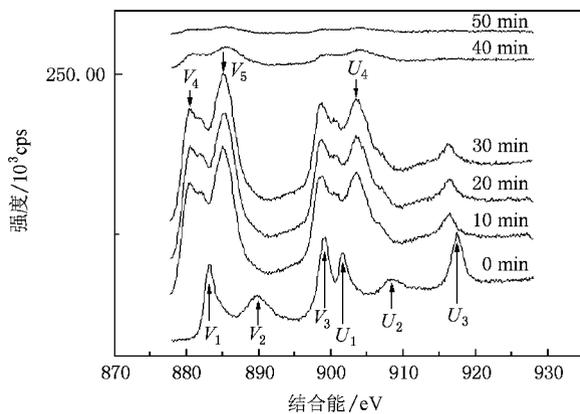


图 6 CeO₂/蓝宝石的 Ce3d 的 XPS 谱随 Ar⁺ 刻蚀时间的变化

图 7 给出了 Al2p 的 XPS 谱随刻蚀深度的变化。很明显,在 CeO₂ 薄膜表面以及刻蚀 20 min 后的表面没有 Al2p;而采用一个高温温度 700 °C 直接沉积厚度为 40 nm 的 CeO₂ 薄膜样品,在刻蚀 20 min 时就出现 Al 了,其 Al/Ce 的原子比为 4.53%(如图 3 所示)。当 Ar⁺ 刻蚀 30 min 后,开始出现微量的 Al2p,Al/Ce 的原子比 5.25%,该样品 Al 的相对浓度要比用 700 °C 直接沉积厚度为 40 nm 的 CeO₂ 薄膜样品的相对浓度小(12.07%)。当 Ar⁺ 刻蚀 40 min 和 50 min 后,Al 的相对含量进一步增加,分别达到 87.93% 和 95.96%。

图 8 给出了 Al 和 Ce 相对含量随着刻蚀深度的变化。还可以明显地看出,Al 和 Ce 的相对含量在刻蚀 30 min 后发生了急剧变化:Al 急剧增加,Ce 急剧减少。在 CeO₂/蓝宝石界面处,Al 和 Ce 的相对含量曲线比用原位单温工艺法所制备样品的曲线陡(如图 3 所示),Al 扩入外延层的量很少,深度也很小。

说明采用原位双温工艺法制备 CeO₂ 薄膜,能有效地阻挡 Al 对薄膜的扩散。

其原因可以由扩散理论来解释^[11]。固体中的扩散微观机理主要有两种:空位机理和间隙原子机理。这属于原子在晶体点阵中的扩散,此外,还存在着短路扩散。短路扩散就是原子沿多晶薄膜中的晶粒边界和穿过薄膜的位错芯沿垂直薄膜方向的扩散。由于沿晶粒边界和位错芯扩散的激活能远小于晶体点阵中的扩散激活能,在低温下,短路扩散要比点阵扩散要快得多,但是,短路扩散的范围要比点阵扩散的范围小很多。在单晶衬底上生长良好的外延薄膜中一般没有晶粒边界,位错密度也很少,晶体点阵扩散是主要的。

由扩散理论知道,降低薄膜的沉积温度,可以极大地减小扩散系数,有效降低衬底材料原子对薄膜的扩散,提高成膜开始阶段的沉积速率,减小薄膜的沉积时间,也能有效的减小衬底对薄膜的扩散。因为在沉积薄膜初期,沉积粒子要经过成核、晶核长大成岛、岛与岛相连形成连续的薄膜的过程。如果这个过程较长,晶核或岛通过短路扩散大量吸收衬底的扩散原子,继而在成为连续薄膜阶段转为点阵扩散,导致薄膜的晶格发生畸变。因此,在低温下沉积薄膜,衬底材料原子的扩散量要比在高温下沉积薄膜少很多。

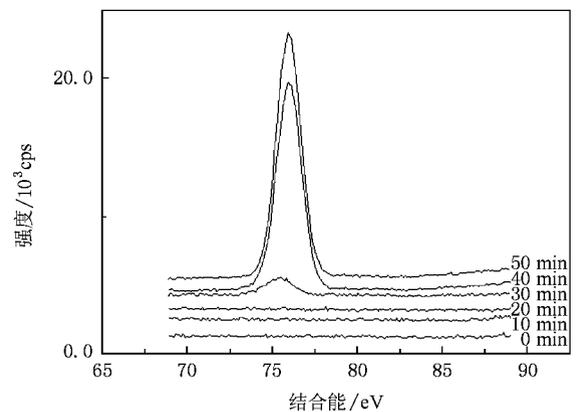


图 7 CeO₂/蓝宝石的 Al2p 的 XPS 谱随 Ar⁺ 刻蚀时间的变化

3.2.2. Tl-2212/CeO₂/蓝宝石界面互扩散研究

由于采用原位双温工艺法制备的 CeO₂ 薄膜具有较小的表面粗糙度,因此,我们直接在缓冲层上分别生长了厚度为 50 nm 和 530 nm 的 Tl-2212 超导薄膜。为了研究在 Tl-2212/CeO₂ 界面上发生的变化,我们对超导薄膜厚度为 50 nm 的样品进行 XPS 组分深

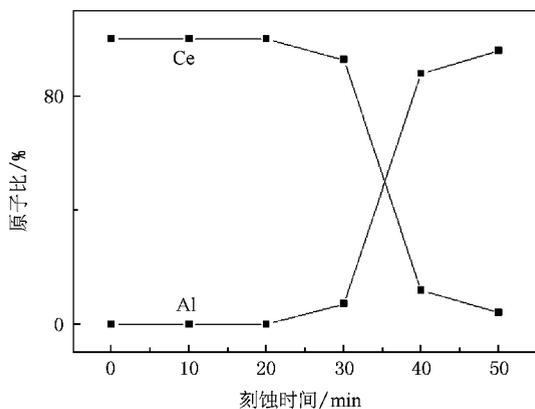
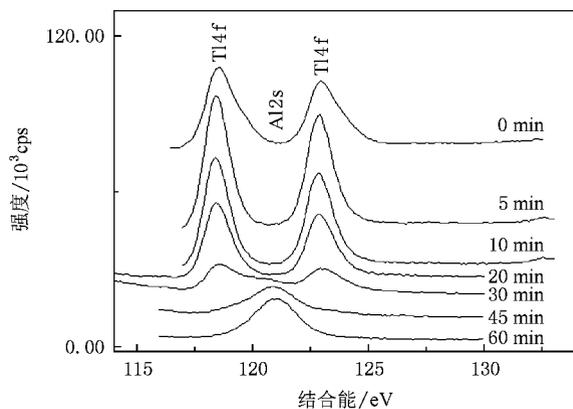


图 8 Al 和 Ce 的相对含量随刻蚀时间的变化

图 9 在采用原位双温工艺法所制备的 CeO_2 样品上, Ti-2212 / CeO_2 / 蓝宝石的 Al_{2s} , Ti_{4f} 的 XPS 谱随 Ar^+ 刻蚀时间的变化

度剖析研究.

图 9 给出了 Al_{2s} , Ti_{4f} 的 XPS 谱随刻蚀时间的变化. 可以看出, 在刻蚀 5 min 后, Ti_{4f} 峰明显增强; 当刻蚀 10 min 后, Ti_{4f} 峰的强度及峰形基本不变; 当刻蚀 20 min 后, Ti_{4f} 峰开始变得稍弱一些; 当刻蚀 30 min 后, Ti_{4f} 峰变得很微弱, 说明已经刻蚀到了 CeO_2 薄膜层, 可以看到此时有微量的 Al_{2s} . 当刻蚀时间超过 45 min, 基本上观察不到 Ti_{4f} 峰了, 同时 Al_{2s} 峰逐渐增强. 实验表明, 在先驱膜的高温长时间的退火晶化过程中, 加剧了 Al 在 CeO_2 薄膜中的扩散, 已经接近到 $\text{Ti-2212}/\text{CeO}_2$ 的界面层, 但是, Al 仍没有扩散到超导薄膜的底层.

与图 5 比较, 可以看出, 在原位单温工艺法中, 采用一个高温温度生长的 CeO_2 薄膜上所制备的 Ti-2212 薄膜, 衬底的 Al 可以扩入超导薄膜的底层, 其扩入深度约为 20 nm; 而在这里采用原位双温工艺法所制备的样品, 在先驱膜的高温长时间的后退火晶化过程中, 衬底的 Al 并没有扩散到超导薄膜的底层.

3.2.3. 采用原位双温工艺法制备 CeO_2 薄膜对 Ti-2212 薄膜的超导特性的影响

图 10 给出了 530 nm 样品的 XRD θ - 2θ 图样. 图中显示, 除了 Ti-2212 (001), CeO_2 (001) 和基片峰外, 没有其他衍射峰, 薄膜是纯 c 轴取向的. 同时, Ti-2212 (001) 衍射峰的强度很大 (0010) 衍射峰的半高宽只有 0.212° . 而在原位单温工艺法中, 采用一个高温温度生长 40 nm 厚的 CeO_2 薄膜上所生长的 Ti-2212 薄膜, 其 (0010) 峰的半高宽为 0.259° . 说明在采用原位双温工艺法所制备的 CeO_2 薄膜上所生长的 Ti-2212 薄膜, 其 c 轴取向更好, 晶粒更大.

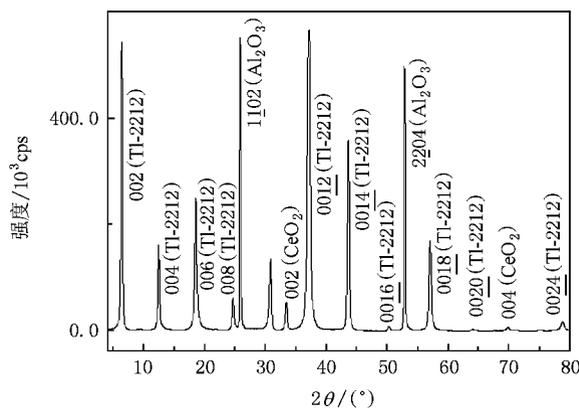
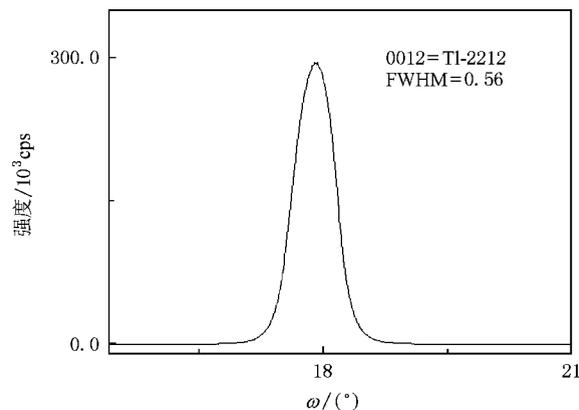
图 10 Ti-2212 薄膜的 XRD 谱图

图 11 为 Ti-2212 薄膜的 (0012) 峰的摇摆曲线. 半高宽只有 0.56° , 峰形对称性好. 该样品的半高宽明显小于采用原位单温工艺法所制样品的值 (为 0.612°)^[4], 说明在采用原位双温工艺法所制备的 CeO_2 薄膜上生长的 Ti-2212 薄膜, 其结构更完整, 各

图 11 Ti-2212 薄膜 (0012) 峰的摇摆曲线

晶粒或晶胞的 c 轴一致性更好。

50 nm 和 530 nm 样品超导特性的测量结果为：临界温度分别为 103.1 K 和 108.2 K, 临界电流密度分别为 1.2 MA/cm^2 和 6.58 MA/cm^2 (77 K, 0 T), 530 nm 样品的微波表面电阻(77 K, 10 GHz) 大约为 $185 \mu\Omega$, 比文献 [8, 9] 报道的值高很多。其原因是我们采用原位双温工艺法所沉积的 CeO_2 薄膜, 具有较小的表面粗糙度, 有利于 Tl-2212 晶粒的层状生长, 各晶粒更容易熔结成更大的晶粒, 因此晶界所占的体积较小, 最终使 J_c 得到大幅度的提高。由图 7-9 的 XPS 深度剖析也表明, 采用原位双温工艺法所制备的 CeO_2 缓冲层, Al 在界面的扩散量少, 扩散深度小, 使得先驱膜在退火晶化过程中, Al 没有扩入到超导薄膜之中, 这有利于提高底层超导薄膜晶体结构的完整性, 从而使上层薄膜的结晶质量得到提高。图 10 也表明, Tl-2212 薄膜的 (0012) 峰的半高宽只有 0.56° , 比用其他方法所制备的样品小很多, 说明超导薄膜的晶粒较大, 晶体结构完整性得到了很大的改善, 因此, 超导薄膜的主要特性参数得到显著提高。同时, 我们采用新方法所制备的缓冲层表面粗糙

度较小, 先驱膜的退火温度较低, 能有效地提高无裂纹超导薄膜的厚度^[18], 使得较厚的 Tl-2212 薄膜仍具有良好的超导参数。

4. 结 论

在蓝宝石基片上生长 CeO_2 缓冲层的质量对随后生长的 Tl-2212 薄膜超导特性有重要影响。实验结果表明, 制备 CeO_2 缓冲层原位双温工艺法, 具有工艺简单, 所制备的缓冲层薄膜表面粗糙度小、衬底材料原子扩散量少等特点。在采用原位双温工艺法沉积 CeO_2 薄膜过程中, 低温段温度的选择是很关键的一个环节, 生长温度过低或过高, 都不利于提高薄膜的整体质量。实验结果还表明, 在先驱膜的高温后退火过程中, 40 nm 厚的 CeO_2 薄膜就能有效地阻挡衬底材料原子对超导薄膜底层的扩散。在该缓冲层上所外延生长厚度为 530 nm Tl-2212 超导薄膜具有优越的电学性能, 其临界温度和临界电流密度分别达到 108.2 K, 6.58 MA/cm^2 , 微波表面电阻只有 $185 \mu\Omega$ 。

- [1] 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]
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Schneidewind H, Manzel M, Bruchlos G, Kirsch K 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 200
- [5] Holstein W L, Parisi L A, Wilker C, Flippen R B 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2014
- [6] 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]
- [7] 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]
- [8] Sundaresan A, Asada H, Crisan A 2003 *Physica C* **388-389** 473
- [9] Schneidewind H, Stelzner T 2003 *IEEE Trans. Appl. Superconduct* **13** 2762
- [10] Nie J C, Yamasaki H, Mawatari Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195421
- [11] Wu Z Q, Wang B 2001 *The Growth of Thin Film* (Beijing: Science Press) p141 (in Chinese) [吴自勤、王 兵 2001 薄膜生长(北京:科学出版社)第 141 页]
- [12] Xie Q L, Yan S L, Zhao X J, Fang L, Ji L, Zhang Y T, You S T, Li J L, Zhang X, Zhou T G, Zuo T, Yue H W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 519 (in Chinese) [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 2008 物理学报 **57** 519]
- [13] 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
- [14] Xie Q L, Yan S L, Fang L, Zhao X J, You S T, Ji L, Zhang X, Zhou T G, Zuo T, Yue H W, Wang Z 2008 *Rare Metal Materials and Engineering* **4** 369 (in Chinese) [谢清连、阎少林、方 兰、赵新杰、游石头、季 鲁、张 旭、周铁戈、左 涛、岳宏卫、王 争 2008 稀有金属材料与工程(增刊) **4** 369]
- [15] Wang X, Rodriguez J A, Hanson J C 2005 *The Journal of Chemical Physics* **123** 221101
- [16] Hughes A E, Gorman J D, Patterson P J K, Carter R 1996 *Surface and Interfact Analysis* **24** 634
- [17] Lu R T, Yan S L, Fang L, He M, Zhao X J, Ma Y C, Li W 2003 *Physica C* **399** 43
- [18] Freund L B, Suresh S 2003 *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation, and Surface Evolution* [卢磊等译 2007 薄膜材料-应力、缺陷的形成和表面演化(北京:科学出版社)第 187 页]

The *in situ* two-temperature process of preparation of CeO_2 films on sapphire substrates and technical improvements of fabrication of Tl-2212 films *

Xie Qing-Lian^{1)†} Wang Zheng²⁾ Huang Guo-Hua¹⁾ Wang Xiang-Hong¹⁾ You Feng²⁾
Ji Lu²⁾ Zhao Xin-Jie²⁾ Fang Lan²⁾ Yan Shao-Lin²⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering , Guangxi Teachers Education University , Nanning 530001 , China)

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

(Received 17 February 2009 ; revised manuscript received 1 April 2009)

Abstract

The preparation of CeO_2 buffer layers on r-cut sapphire substrates by *in situ* two-temperature process and Tl-2212 superconducting films has been studied. The results of XPS and AFM show that this simple process of growing buffer layer produces CeO_2 film with smooth surface , which can hold back the diffusion of Al from sapphire into Tl-2212 film. The 530 nm thick Tl-2212 films grown on the CeO_2 buffer layers subsequently possess excellent electrical property. The films have a high transition temperature ($T_c = 108.2$ K) , a high critical current density ($J_c = 6.58$ MA/cm² at 77 K and zero applied magnetic field) and a low surface resistance ($R_s = 185$ $\mu\Omega$ at 10 GHz and 77 K) , and their superconductivity can be improved significantly.

Keywords : Tl-2212 superconducting thin film , r-cut sapphire , CeO_2 buffer layer , *in situ* two-temperature process

PACC : 7475 , 6855

*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 Program for Excellent Talents in Guangxi Higher Education Institutions (Grant No. RC2007024) .

† E-mail : xieqingL2002@126.com