

# 涂层导体用金属基带表面对过渡层成核的机理研究\*

丁发柱 古宏伟† 张 腾 戴少涛 彭星煜 周微微

(中国科学院电工研究所,中国科学院应用超导重点实验室,北京 100190)

(2011年2月25日收到;2011年5月23日收到修改稿)

涂层导体用金属基带的表面状况对在其上制备的过渡层的形貌和取向有很大影响.在Ni单晶、轧制辅助双轴织构基带(RABiTS)Ni和经过硫化处理的Ni基带三种不同衬底上采用磁控溅射法制备了CeO<sub>2</sub>过渡层.结果表明,在Ni单晶和硫化处理的Ni基带上制备的CeO<sub>2</sub>薄膜取向较差,而在RABiTS Ni上制备的CeO<sub>2</sub>薄膜完全呈c轴取向,表面平整致密.反射高能电子衍射图显示,RABiTS Ni具有的c(2×2)的S超结构对CeO<sub>2</sub>薄膜的取向生长起到了很重要的作用.

**关键词:** 涂层导体, 金属基带, 超结构, 过渡层

**PACS:** 74.70.-b, 74.70.Ad

## 1. 引 言

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(YBCO)涂层导体(也被称为第二代高温超导带材)与第一代Bi系高温超导带材相比,涂层导体在高磁场下具有负载高电流的能力,可以在较高的温度和磁场下应用.并且YBCO涂层导体载体材料一般为Ni基合金,不需使用贵金属材料,其制备成本可以大幅度降低,是当前超导领域研究的一个热点<sup>[1-3]</sup>.YBCO涂层导体由金属合金基带、种子层、阻挡层、帽子层、稀土钡铜氧超导层、保护层以及稳定层等构成,是一种多层结构.在YBCO涂层导体的研制中,如何得到具有双轴织构特性的YBCO超导层是关键.围绕基带及过渡层织构特性的来源、传递和加强,目前形成了主要的三条技术路线.第一条技术路线是美国橡树岭国家实验室Goyal等<sup>[4]</sup>于1996年发明的通过大变形量的轧制加工并进行高温退火获得具有双轴织构特性的Ni合金基带,即轧制辅助双轴织构基带(RABiTS)路线.第二条技术路线是1991年日本Iijima等<sup>[5]</sup>提出,并由美国洛斯阿拉莫斯国家实验室等进一步发展的在非织构的基带上采用离子束

轰击迫使沉积的氧化物薄膜取向生长获得双轴织构氧化物薄膜的方案,即离子束辅助沉积路线.第三条技术路线是Bauer等<sup>[6]</sup>提出、德国Theva公司为主发展的在氧化物薄膜沉积时使非织构基带与沉积源以某一角度倾斜布置使氧化物薄膜获得织构取向的方法,即倾斜基片沉积路线.

RABiTS Ni合金技术路线的制备效率高、制备成本低、工艺稳定,容易获得数千米长的基带,是涂层导体所使用的最重要的基带.Ni合金基带也是研究最系统、最深入的涂层用织构基带.目前国际上研究Ni合金基带的重点是采用不同方法制备高钨含量强织构的Ni合金基带<sup>[7-10]</sup>,我国北京工业大学索红莉研究小组<sup>[11,12]</sup>在这方面也取得了很多开创性的成果.然而对于涂层导体,Ni基带表面的原子排列状况直接决定了在其上制备的过渡层的取向,进而最终影响涂层导体的性能,本文对这一问题进行了详细研究.

## 2. 实 验

为了研究Ni合金基带表面状况对过渡层的影响,我们在Ni单晶、RABiTS Ni和经过硫化处理的

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00105)和国家自然科学基金(批准号:51002149)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guhw@mail.iee.ac.cn

Ni 基带三种不同衬底上采用磁控溅射法制备了 CeO<sub>2</sub> 薄膜. 具体工艺如下: 首先对基片在酒精和丙酮中分别用超声波清洗 2—5 min, 晾干后放入真空腔体. 溅射时的本底真空为  $4.5 \times 10^{-4}$  Pa, 基片温度为 600 °C, 升温速率为 15 °C/min, 溅射电流为 0.5 A, 溅射电压为 280 V, 工作总气压为 1 Pa, 水汽分压为  $3 \times 10^{-3}$  Pa. 溅射完毕后样品随炉冷却至室温.

实验中所使用的 Ni 单晶是 [100] 取向(即完全呈 c 轴取向), 由合肥科晶材料技术有限公司生产. RABiTS Ni 由德国固体和材料研究所生产. 硫化处理 Ni 基带的工艺是把超声清洗过的 RABiTS Ni 晾干放入真空腔体, 在本底真空度为  $5 \times 10^{-5}$  Pa、基体温度为 550 °C 的条件下持续加热 1 h, 把吸附在 RABiTS Ni 的杂质原子清除, 然后在 H<sub>2</sub>S 气体分压为  $5 \times 10^{-4}$  Pa、硫化温度为 700—800 °C, 硫化时间为 10—20 min 的条件下对 Ni 基带进行处理. 硫化完毕后随炉冷却至室温.

采用 FEI-Siron 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 进行薄膜表面形貌的观察. 采用 Philips X'Pert MRD 型 X 射线衍射 (XRD) 仪、X 射线  $\phi$  扫描对样品作结构和成分分析. 采用反射高能电子衍射 (RHEED) 仪对基片的表面原子结构进行观察.

### 3. 结果及讨论

YBCO 涂层导体一般是三层结构, 即基底、缓冲层和超导层. 缓冲层主要起到三方面的作用. 一是把衬底的织构传递给 YBCO 超导层, 为 YBCO 的外延生长提供条件. 二是阻止衬底中金属原子向超导层扩散及氧向衬底扩散, 防止基带氧化. 三是缓冲层有好的机械稳定性, 还能与超导层、基带结合良好. CeO<sub>2</sub> 为立方晶体萤石结构, 晶格常数是 0.5411 nm. CeO<sub>2</sub> 的 [110] 晶向的晶格与 Ni 和 YBCO 的晶格失配度分别仅为 8.09% 和 1.3%, 且化学性质稳定、机械强度高、结构致密, 是一种非常适合在 Ni 基带与 YBCO 超导层之间加入的过渡层材料. 因此, 本文选取 CeO<sub>2</sub> 薄膜作为研究对象, 在基带上制备的 CeO<sub>2</sub> 薄膜的取向将决定 YBCO 涂层导体的性能. 我们对不同衬底上制备的 CeO<sub>2</sub> 薄膜进行了 XRD 的  $\theta$ - $2\theta$  扫描分析, 所得结果如图 1 所示. 经 JCPDS 卡片检索, 在 Ni (100) 单晶上制备的样品在  $2\theta$  约为 28.54°, 33.07° 和 59.078° 处出现的衍射峰分别对应 CeO<sub>2</sub> 的 (111), (200) 和 (222) 峰, 说明在 Ni (100) 单晶上制备 CeO<sub>2</sub> 过程中有 CeO<sub>2</sub> (111) 和 CeO<sub>2</sub>

(200) 两种取向的晶粒同时形核和长大. 并且 CeO<sub>2</sub> (111) 的衍射峰强度与 Ni (200) 的衍射峰强度之比  $I_{\text{CeO}_2(111)}/I_{\text{Ni}(200)}$  远大于  $I_{\text{CeO}_2(200)}/I_{\text{Ni}(200)}$ , 说明 CeO<sub>2</sub> (111) 晶向的晶粒占优. 而在 RABiTS Ni 上制备的 CeO<sub>2</sub> 完全呈 {001} 取向, 没有其他衍射峰, 非常适合在 CeO<sub>2</sub> 薄膜上制备具有 c 轴取向的 YBCO 超导薄膜. 在 700 和 800 °C 硫化处理的 Ni 基带上制备的样品既有 CeO<sub>2</sub> (111) 的衍射峰也有 CeO<sub>2</sub> (200) 的衍射峰, 但 CeO<sub>2</sub> (200) 取向的晶粒占优. 为了进一步研究不同基体对 CeO<sub>2</sub> 薄膜取向性的影响, 我们采用 Philips X'Pert 型 XRD 仪对样品作了 (111)  $\phi$  扫描和极图分析.

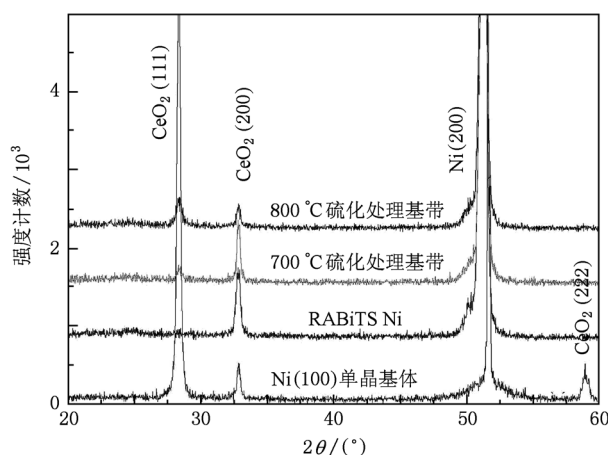


图 1 在不同基体上制备得到的 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 谱

薄膜在面内的取向以及薄膜与基片的外延关系采用 X 射线  $\phi$  扫描进行测试. 一般是将 X 射线管和探测器固定于样品的某一大倾角衍射峰位置, 通过样品绕自身法线的旋转, 收集不同旋转角时测得的信号. 由于 CeO<sub>2</sub> 的外延为四方晶格, 所以扫描曲线中的衍射峰应具有 90° 旋转对称性, 理想的谱图中应具有四个相隔 90° 的窄峰, 若有其他峰出现, 则说明有其他面内取向生长的晶粒; 若峰变宽, 则说明面内外延的取向一致性变差. 极图是常用的描绘织构空间取向的极射赤面投影图, 即是晶体各 {h k l} 面法向在样品坐标系内分布状态的一种表达方法. 它以轧面为投影面, 示出样品轧向、横向和轧面法向的极射赤面投影点. 图 2 和图 3 分别是在不同基体上制备得到的 CeO<sub>2</sub> 的 (111)  $\phi$  扫描谱和极图.

图 2(a) 所示为在 Ni 单晶基体上制备得到的 CeO<sub>2</sub> 的 (111)  $\phi$  扫描谱. 从图 2(a) 可以看出, 在

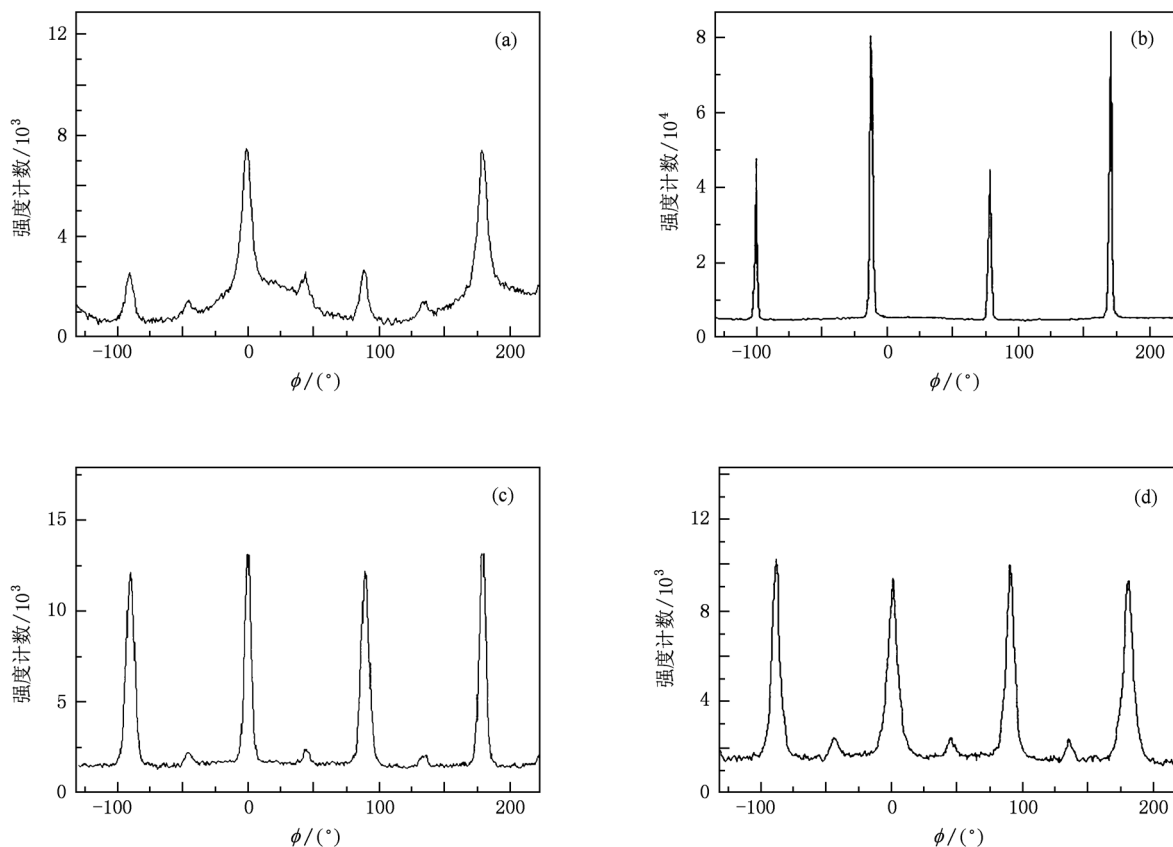


图2 在不同基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  的(111) $\phi$ 扫描谱 (a)Ni(100)单晶,(b)RABiTS Ni,(c)700 °C硫化处理的Ni基带,(d)800 °C硫化处理的Ni基带

Ni(100)单晶基体上制备得到的样品除了四个相隔  $90^\circ$  的衍射峰外还有四个强度不等的弱峰出现. 其极图则显示除了四个比较明显的斑点为  $\text{CeO}_2$  的(00 $l$ )的衍射峰外,还有很多卫星点和宽化现象的斑点,说明该条件下制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜中的晶粒取向比较杂乱. 而在 RABiTS Ni 上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜的  $\text{CeO}_2$ (111)面呈同心圆环状分布,其中的四个明显且没有任何卫星点或宽化现象的斑点为  $\text{CeO}_2$  的(00 $l$ )的衍射峰,表明  $\text{CeO}_2$  薄膜完全呈  $c$  轴取向. 在 RABiTS Ni 上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜的  $\phi$  扫描谱显示样品只有四个相隔  $90^\circ$  的衍射峰,说明  $\text{CeO}_2$  薄膜有很强的旋转立方织构(Ni 和  $\text{CeO}_2$  的晶格常数分别为 0.3524 和 0.5411 nm,外延生长时二者形成  $45^\circ$  旋转生长,其错配度为 5.4%). 从在硫化基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜的  $\phi$  扫描谱中可以看出,除了四个相隔  $90^\circ$  的衍射峰外,还有四个强度相近同样相隔  $90^\circ$  的衍射峰,说明该条件下制备的  $\text{CeO}_2$  薄膜既有[00 $l$ ]晶向的晶粒也存在[ $h$  $h$  $h$ ]晶向的晶粒. 这与图 1 中 XRD 的  $\theta$ - $2\theta$  的分析结果相

一致.

图 4 为在不同基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜表面的 FESEM 照片. 从图 4 可以看出,  $\text{CeO}_2$  薄膜的表面形貌随基体的变化而变化. 在 Ni(100)单晶基体上制备得到的样品表面颗粒比较少且不连续,表面有明显的裂纹. 产生裂纹的原因可能是外延  $\text{CeO}_2$  薄膜与基体之间存在着较大的晶格失配,外延薄膜的晶格处于应变状态产生较大应力所致. 而在 RABiTS Ni 上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜表面非常平整致密. 在硫化处理的 Ni 基带上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜的表面虽然颗粒密度比较大,但存在很多片状结构,整个薄膜粗糙且不连续.

综合以上分析可以得出,尽管采用的基体都是 Ni,但 Ni 的表面处理对磁控溅射法制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜影响很大. 在单晶 Ni 基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜无论是结晶取向还是表面形貌都不利于在其上面制备具有织构的 YBCO 薄膜,而在 RABiTS Ni 上制备的  $\text{CeO}_2$  薄膜则非常适合于制备高质量的 YBCO 薄膜. Ni(100)单晶(纯度为 99.9999%)与

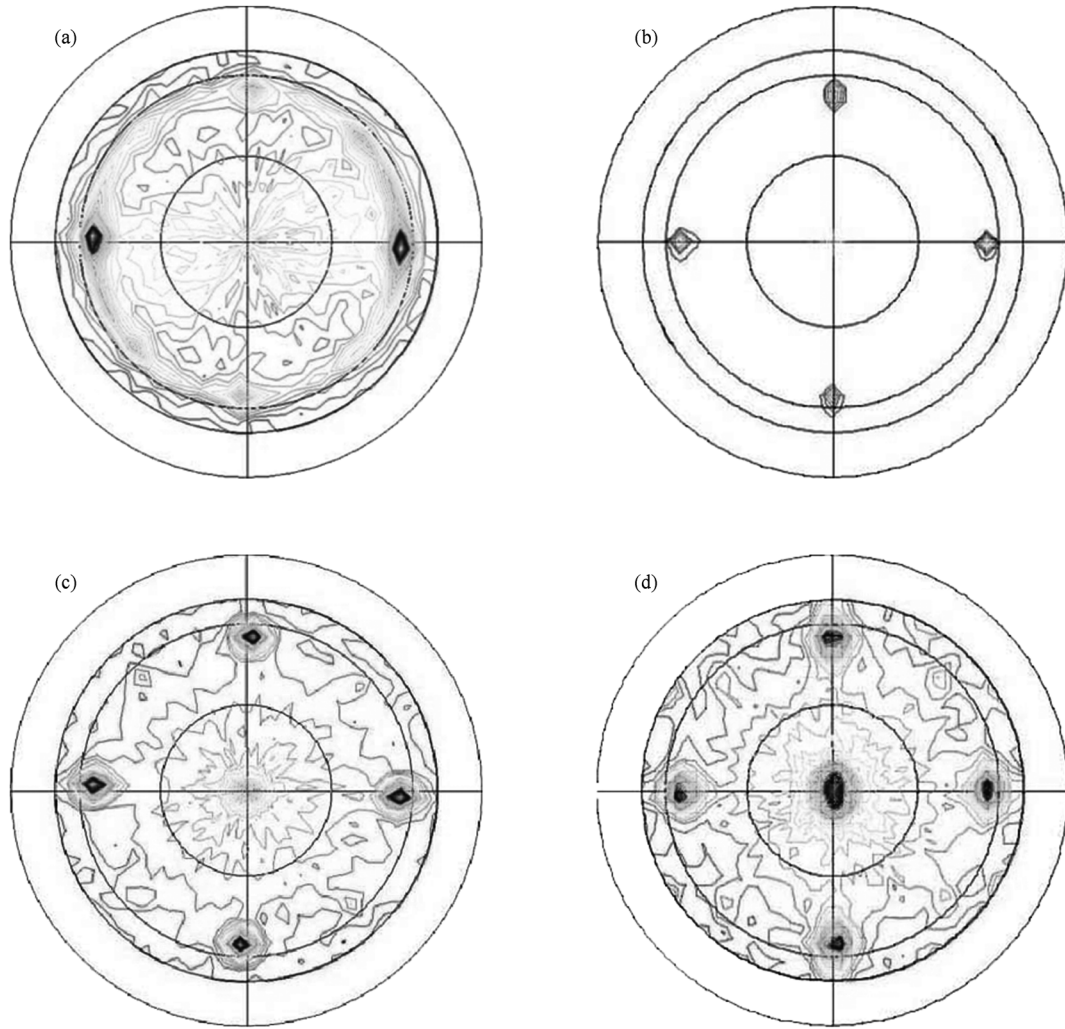


图3 在不同基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  的极图 (a) Ni(100)单晶, (b) RABiTS Ni, (c) 700 °C 硫化处理的 Ni 基带, (d) 800 °C 硫化处理的 Ni 基带

RABiTS Ni (RABiTS Ni 制作工艺是通过一定的形变速率下使金属材料经受轧制的变形作用, 总变形量一般为原材料厚度的 95%, 并且通常以每次轧制 10% 的变形量经多道轧制完成, 每道轧制后要经过退火处理, 轧制完成后还要经过再结晶处理以获得理想的  $\langle 100 \rangle$  织构) 相比, 纯度更好, 织构更强. 但在纯度和织构均优于 RABiTS Ni 的 Ni 单晶上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜的取向和形貌却很差. 分析认为, 基片的表面原子状态可能对制备外延  $\text{CeO}_2$  薄膜起到重要的作用. 为了更好地分析不同衬底的表面状态, 我们对样品进行了 RHEED 分析.

为了清晰地观察衬底的 RHEED 图, 先对 Ni 表面进行处理. 表面处理的具体工艺是抽真空至  $10^{-6}$  Pa, 加热至 550 °C 并保温 1 h. 经表面处理后, Ni 在空气中吸附的 C, O 杂质原子被有效清除, 从而得到

干净的 Ni 表面. 图 5 是电子束沿晶向  $\langle 100 \rangle$  照射的 RABiTS Ni 和 Ni(100) 单晶的 RHEED 图. 从图 5 可明显地观察到两个样品表面都有条纹, 说明样品表面原子排列比较有序, 样品表面非常平整 (Ni 单晶的平整度比 RABiTS Ni 高, 其衍射条纹也更加清晰). 与 Ni 单晶的 RHEED 图相比, RABiTS Ni RHEED 图多了两条条纹 (见图 5 (a) 中箭头所指处), 且这两条衍射条纹恰恰在 Ni 衍射条纹的中间. 而电子束沿晶向  $\langle 110 \rangle$  照射的 RABiTS 基带的 RHEED 图案则没有这两条衍射条纹. 这说明 RABiTS Ni 表面存在着  $c(2 \times 2)$  的超结构.

我们还对 RABiTS Ni 的表面成分进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 结果如图 6 所示. 分析结果表明, RABiTS 基带表面含有 S 元素.

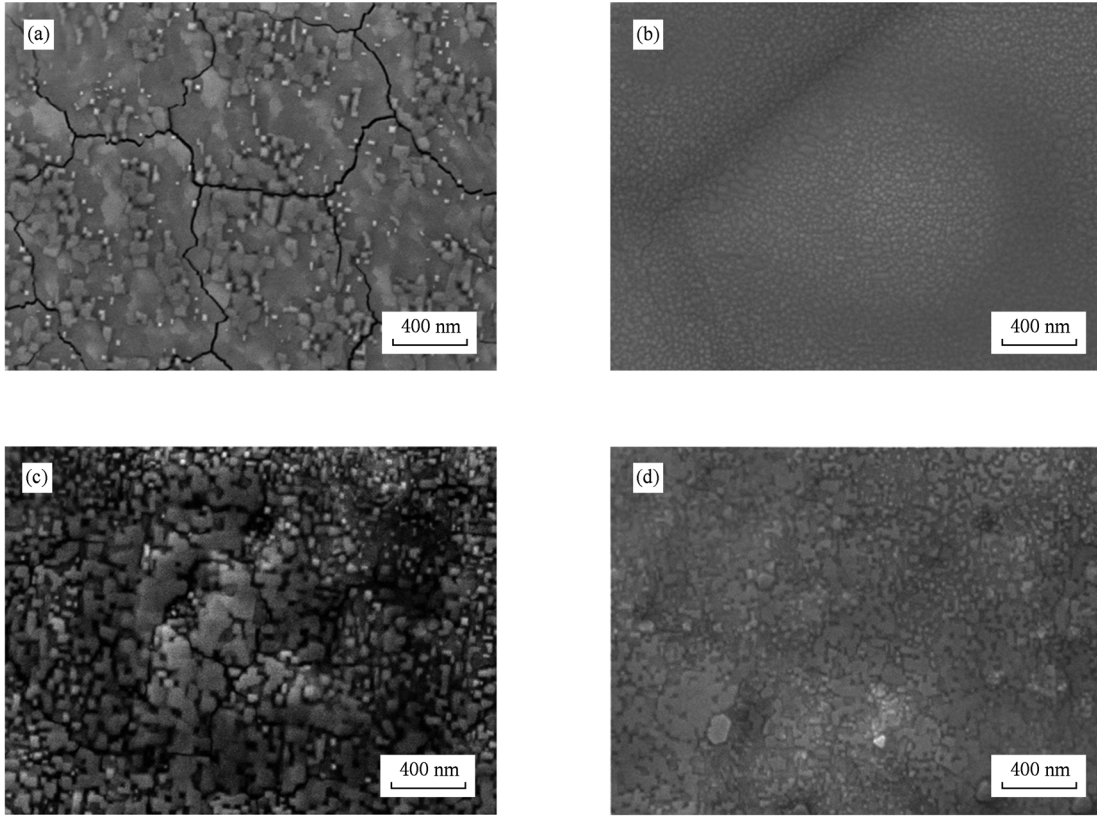


图4 在不同基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  的 FESEM 照片 (a)  $\text{Ni}(100)$  单晶, (b) RABiTS Ni, (c)  $700\text{ }^\circ\text{C}$  硫化处理的 Ni 基带, (d)  $800\text{ }^\circ\text{C}$  硫化处理的 Ni 基带

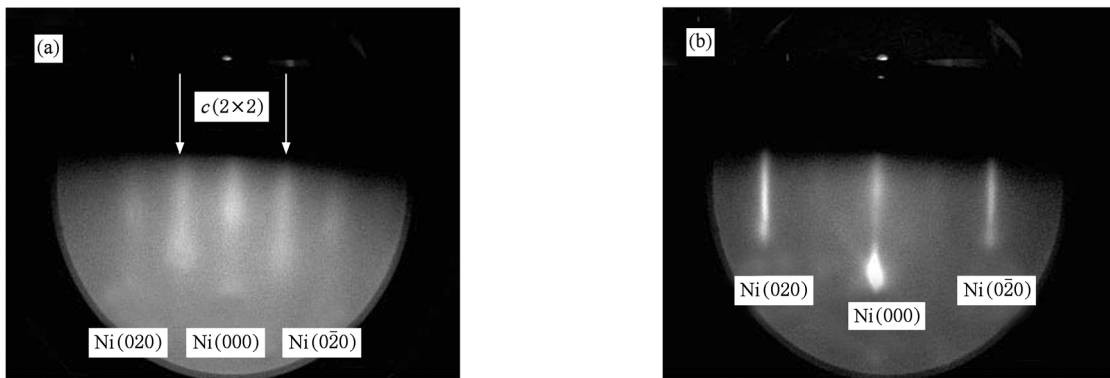


图5 不同基体的 RHEED 图 (a) RABiTS Ni, (b)  $\text{Ni}(100)$  单晶

综合以上结果可知, RABiTS 基带表面存在的  $c(2 \times 2)$  超结构为  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构. 这些 S 原子有序地填充在四个 Ni 原子之间的空位置. 具有  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构的 Ni 基体及在其上沉积的  $\text{CeO}_2$  薄膜的结构如图 7 所示.  $\text{CeO}_2$  薄膜在 RABiTS Ni 上沉积形核的过程中, 萤石结构的  $\text{CeO}_2$  中的 O 占位与 Ni 基带表面的 S 原子形成良好的匹配, 如图 7(b) 中标注的 O(1), O(2), O(3) 和 O(4) 对应于图 7

(a) 中的 S(1), S(2), S(3) 和 S(4). 很显然, 具有  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构对氧化物缓冲层在 Ni 基带上的形核起到了很重要的作用. 一方面,  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构作为模板可以很好地与 O 原子所在(001)晶面相匹配; 另一方面, S 元素和 O 元素同属于 VI 族, 有相似的化学性质. 已经在 Ni 表面存在的 S 模板很容易使 O 离子在特定的位置沉积, 促使(00l) 外延薄膜的形核.

通过研究在不同基体上制备  $\text{CeO}_2$  薄膜,发现尽管 Ni 单晶具有很强的织构,但以 Ni 单晶作为衬底制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜取向很差,并且表面有裂纹.而在 RABiTS Ni 基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜完全呈  $c$  轴取向,表面平整致密. RABiTS Ni 具有  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构对氧化物缓冲层形核起到了很重

要的作用.  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构不但起到了模板作用,并且 S 元素与 O 元素有相同的价态使沉积的氧化物缓冲层沿  $(00l)$  方向外延生长. 经过硫化处理的 RABiTS Ni 虽然表面有大量的 S 元素,但并没有形成相应的  $c(2 \times 2)$  的超结构,影响了  $\text{CeO}_2$  薄膜的外延生长.

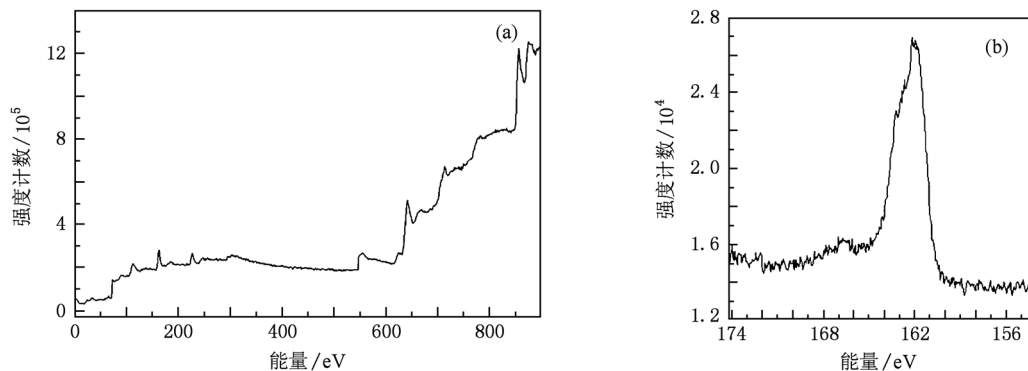


图6 RABiTS Ni 的 XPS (a)全谱,(b) S 2p 谱

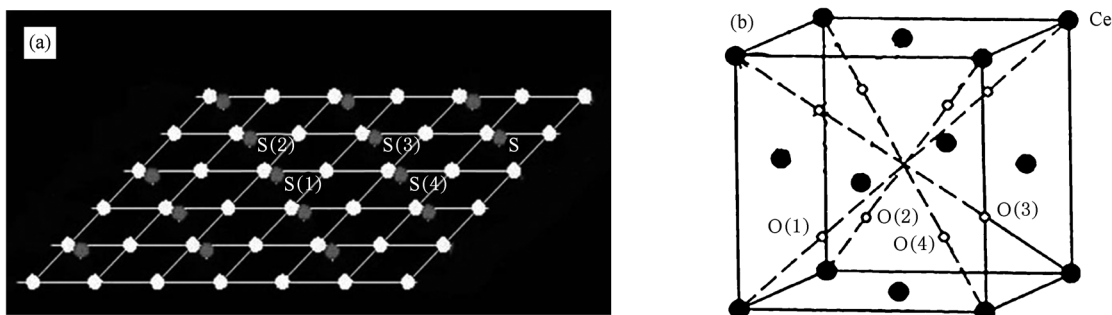


图7 具有  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构的 Ni 表面及在其上沉积的  $\text{CeO}_2$  结构示意图 (a) RABiTS Ni 表面结构,(b)  $\text{CeO}_2$  结构

#### 4. 结 论

本文研究了在 Ni 单晶、RABiTS Ni 和经过硫化处理的 Ni 基带三种不同衬底上采用磁控溅射法制备得到的  $\text{CeO}_2$  过渡层的形貌和结构. 研究表明,在基带上制备外延取向的氧化物过渡层不仅与基带

的织构有关,而且基带的表面原子排列状况也起到了非常重要的作用. RABiTS Ni 具有  $c(2 \times 2)$  的 S 超结构在氧化物过渡层形核的过程中不仅起到了模板作用,并且由于 S 元素与 O 元素有相同的价态,从而诱导沉积的氧化物缓冲层沿  $(00l)$  方向外延生长. 在 RABiTS Ni 基体上制备得到的  $\text{CeO}_2$  薄膜完全呈  $c$  轴取向,表面平整致密.

[1] Fleshler S, Buczek D, Carter B, Cedrone P, DeMoranville K, Gannon J, Inch J, Li X, Lynch J, Otto A, Podtburg E, Roy D, Rupich M, Sathyamurthy S, Schreiber J, Thieme C, Thompson E, Tucker D, Nagashima K, Ogata M 2009 *Physica C* **469** 1316  
 [2] Shi D Q, Ma P, Ko R K, Kim H S, Chung J K, Song K J, Park C 2007 *Chin. Phys. B* **16** 2142

[3] Ding F Z, Gu H W, Zhang T, Dai S T, Xiao L Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027402  
 [4] Goyal A, Norton D P, Budai J D, Paranthaman M, Specht E D, Kroeger D M, Christen D K, He Q, Saffian B, List F A, Lee D F, Martin P M, Klabunde C E, Hartfield E, Sikka V K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 795

- [5] Iijima Y, Tanabe N, Kohno O, Ikeno Y 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 769
- [6] Bauer M, Metzger R, Semerad R, Berberich P, Kinder H 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **585** 35
- [7] Sakamoto H, Nagasu Y, Ohashi Y, Nakasaki R, Mimura M, Nakai A 2007 *Physica C* **463—465** 600
- [8] Zhou Y X, Ghalsasi S V, Hanna M, Tang Z J, Meng R L, Salama K 2007 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** 3428
- [9] Eickemeyer J, Hühne R, Güth A, Rodig C, Klauß H, Holzapfel B 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 105012
- [10] Kim K T, Lim J H, Kim J H, Joo J 2004 *Physica C* **412—414** 859
- [11] Suo H L, Zhao Y, Liu M, Zhang Y X, He D, Ma L, Ji Y, Zhou M L 2008 *Acta Mater.* **56** 23
- [12] Suo H L, Zhao Y, Liu M, Ma L, He D, Zhang Y X, Zhou M L 2007 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** 3420

## Effect of substrate topography for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors on the nucleation mechanism of buffer layer\*

Ding Fa-Zhu Gu Hong-Wei<sup>†</sup> Zhang Teng Dai Shao-Tao Peng Xing-Yu Zhou Wei-Wei

(Key Laboratory of Applied Superconductivity, Institute of Electrical Engineering,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 25 February 2011; revised manuscript received 23 May 2011)

### Abstract

The surface condition of substrate tape is an important factor to obtain epitaxial buffer layer on biaxially textured Ni tape for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  coated conductors. We prepare ceria films on Ni single crystal, biaxially textured Ni tape and sulfured Ni substrates by direct current magnetron sputtering. The results show that the ceria films prepared on Ni single crystal and sulfured Ni substrates each have a poor-textured grain structure. However, the ceria film fabricated on rolling assisted biaxially textured substrate (RABiTS) exhibits a good *c*-axis texture and desirable surface morphology. Reflection high-energy electron diffraction analysis indicates that the  $c(2 \times 2)$  superstructure on the RABiTS Ni surface has a dramatic effect on the heteroepitaxial growth of oxide buffer layer.

**Keywords:** coated conductors, metal tape, superstructure, buffer layer

**PACS:** 74.70.-b, 74.70.Ad

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CBA00105) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002149).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: guhw@mail.iee.ac.cn