

低能离子对高温超导  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜的表面改性和机理

王三胜 李方 吴晗 张竺立 蒋雯 赵鹏

Low-energy ion beam modified surface property and mechanism of high temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film

Wang San-Sheng Li Fang Wu Han Zhang Zhu-Li Jiang Wen Zhao Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 036103 (2018) DOI: 10.7498/aps.20170822

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20170822>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[SrTiO<sub>3</sub>\(001\) 衬底上多层 FeSe 薄膜的分子束外延生长](#)

Molecular beam epitaxy growth of multilayer FeSe thin film on SrTiO<sub>3</sub> (001)

物理学报.2016, 65(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127401>

[硼膜制备工艺、微观结构及其在硼化镁超导约瑟夫森结中的应用](#)

Preparation, microstructure of B film and its applications in MgB<sub>2</sub> superconducting Josephson junction

物理学报.2016, 65(1): 017401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.017401>

[浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程](#)

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217402>

[混合物理化学气相沉积法制备 MgB<sub>2</sub> 单晶纳米晶片的研究](#)

Study on single crystal MgB<sub>2</sub> nanosheets grown by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(23): 237401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237401>

[SrTiO<sub>3</sub>\(001\) 衬底上单层 FeSe 超导薄膜的分子束外延生长](#)

Molecular beam epitaxy of single unit-cell FeSe superconducting films on SrTiO<sub>3</sub>(001)

物理学报.2014, 63(2): 027401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027401>

# 低能离子对高温超导 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜的表面改性和机理\*

王三胜<sup>1)</sup> 李方<sup>1)</sup> 吴晗<sup>1)†</sup> 张竺立<sup>1)</sup> 蒋雯<sup>1)</sup> 赵鹏<sup>1)2)</sup>

1)(北京航空航天大学, 微纳测控与低维物理教育部重点实验室, 北京 100191)

2)(湘潭大学材料科学与工程学院, 湘潭 411105)

(2017年4月14日收到; 2017年10月28日收到修改稿)

低能氩离子束轰击并后退火处理的离子束表面改性, 会影响高温超导薄膜的表面结构和超导特性, 但是其中的深刻微观机理不清楚. 本文通过连续改变离子束轰击时间, 系统研究了离子束表面改性对于超导膜结构和临界电流密度的影响. 通过扫描电子显微镜、X射线衍射、 $J_c$ -scanning 测试表征样品的结构特性和超导特性, 并得出内应变、氧空位缺陷等参量. 研究表明, 经过表面改性的钇钡铜氧( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , YBCO)薄膜, 随轰击时间增加表面形貌会变得更加均匀致密,  $a$ 轴晶粒消失, 并且临界电流密度有了显著的提高. 由化学键收缩配对模型分析得出, 临界电流密度的提高与薄膜内应变增大和引发的局部YBCO结构中Cu—O键收缩有关.

**关键词:** 钇钡铜氧, 离子束表面改性, 临界电流密度, 化学键收缩配对模型

**PACS:** 61.72.Hh, 74.25.Sv, 74.78.-w, 74.62.Dh

**DOI:** 10.7498/aps.67.20170822

## 1 引言

离子束与固体材料表面的相互作用是个极其复杂的过程, 碰撞过程中可能发生物理吸附、离子沉积、弹性和非弹性散射、电荷转移以及离子注入等一系列现象<sup>[1,2]</sup>. 这些现象与入射离子束的种类和能量、靶材料的种类和密度等参数有着密切关系. 因此, 离子束与固体材料相互作用被广泛应用于材料分析和材料表面改性技术<sup>[1,3]</sup>, 其中碰撞过程中发生的溅射效应是一种十分重要的机制. 自Grove<sup>[4]</sup>首次在实验中观测到溅射现象以来, 随着人们对溅射现象的理解进一步深入, 溅射效应被广泛应用于纳米技术等各个领域<sup>[5-7]</sup>. 比如, 离子束轰击靶材料产生的溅射束流, 可以用来沉积薄膜<sup>[8]</sup>以及应用于半导体、超导体等材料的表面改性; 低

能(0.1—10 keV)离子束轰击材料时, 由于其初始动能足够克服材料的表面势垒进入材料内部, 并能够引起原子的级联碰撞. 但是, 由于入射粒子的能量较低, 不足以对更深层的材料造成较大损伤, 因此, 在低能离子束表面改性实验中, 轰击产生的溅射效应不仅可以去除材料表面层, 而且会造成一定的材料损伤.

早期利用溅射效应对离子束掠入射到高温超导钇钡铜氧( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , YBCO)薄膜表面进行改性处理的实验, 往往伴随着材料损伤诱发超导性能降低的不良效果<sup>[9]</sup>. 经过长期探索, 我们课题组提出了一种低能离子束轰击并后退火处理的离子束表面改性技术, 这种方法成功提高了YBCO薄膜的超导电磁特性<sup>[10]</sup>. 本文通过改变入射低能离子束时间的方式, 进一步详细研究了这种表面改性的方法; 并从内应变和氧空位缺陷等角度对外

\* 国家自然科学基金(批准号: 61473023)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2014AA032703)和航天科技创新基金(批准号: 10300002012117002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wh19951004ln@163.com

理前后样品进行了微观分析, 以及表面改性对于溶胶-凝胶法制备的超导薄膜表面形貌和临界电流密度的影响.

## 2 实验

实验样品是采用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 在铝酸镧 ( $\text{LaAlO}_3$ ) 衬底上制备的高温超导 YBCO 薄膜 [11,12], 膜厚为 200 nm. 在样品制备过程中, 采用减压蒸馏法得到浓度为 1.2 mol/L 的 YBCO 前驱体溶液, 然后将前驱体溶液均匀旋涂到  $\text{LaAlO}_3$  衬底上. 凝胶膜经过热解和再烧结的热处理工艺, 最终得到具有超导相的高温超导 YBCO 薄膜. 图 1 给出了热处理工艺流程, 其中图 1(a) 为 YBCO 凝胶膜热解处理, 图 1(b) 为 YBCO 前驱膜烧结和后退火处理. 离子束表面改性技术中离子束轰击实验在真空腔室中进行, 使用的氩 ( $\text{Ar}^+$ ) 离子源为考夫曼离子源 [10]. 轰击过程中离子束流保持在 20 mA, 能量为 400 eV, 选取束流入射角度与薄膜样品法线夹角  $63^\circ$ , 轰击时间分别为 8, 10, 12 min, 样品台以恒定速度旋转, 并通入循环水冷却以保证薄膜维持在  $16\text{--}20^\circ\text{C}$  温度范围内.

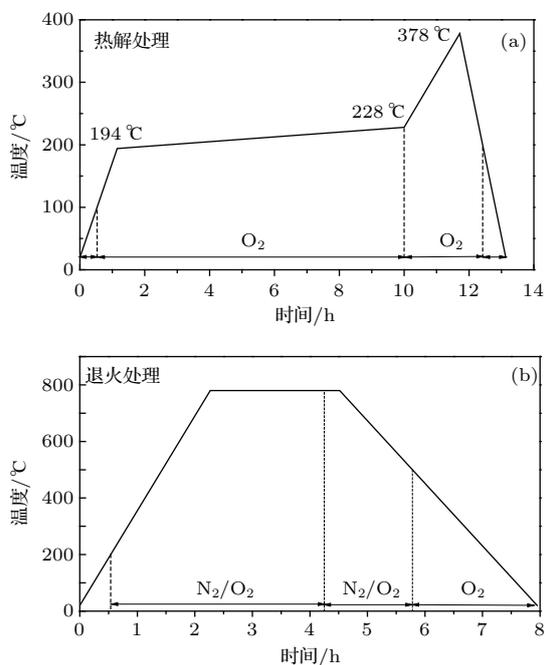


图1 热处理流程图 (a) YBCO凝胶膜热解处理; (b) YBCO前驱膜烧结处理及 $\text{Ar}^+$ 离子束轰击后退火处理

Fig. 1. Heat-treatment schedule: (a) Pyrolysis treatment of YBCO gel films; (b) sintering treatment of YBCO precursor films and annealing treatment of YBCO films after  $\text{Ar}^+$  ion beam bombardment.

在离子束表面改性实验中, 经过低能  $\text{Ar}^+$  离子束轰击处理的 YBCO 薄膜需要再进行后退火处理, 流程见图 1(b). 首先, 热处理炉中通入干燥氮气 ( $\text{N}_2$ )、氧气 ( $\text{O}_2$ ) 混合气体, 升至  $200^\circ\text{C}$  后改通入湿  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  混合气体. 当温度升温到  $780^\circ\text{C}$  时, 保温 2 h 15 min. 然后, 在干燥的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  混合气体中降温至  $525^\circ\text{C}$  后通入干燥的纯  $\text{O}_2$  气体充氧并降至室温. YBCO 薄膜原始样品和经过表面改性处理的薄膜样品结构特性使用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试进行表征, 表面形貌通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 测试进行表征, 样品的临界电流密度  $J_c$  测试用德国 THEVA 公司的  $J_c$ -scanning 进行.

## 3 实验系统及测量结果

图 2 是 YBCO 薄膜表面的 SEM 图. 离子束表面改性前和离子束轰击时间分别为 8, 10 和 12 min 并后退火处理的离子束表面改性后样品表面形貌分别如图 2(a)—(d) 所示. 在未经处理的 YBCO 原始样品中, 可以观察到如图 2(a) 所示的微小孔洞以及明显的  $a$  轴针状晶粒. 较高的  $a$  轴针状晶粒比例会降低超导薄膜的临界电流密度 [13]. 通过离子束表面改性后的样品 (如图 2(b)—(d) 所示),  $a$  轴晶粒均能够被有效去除. 在图 2(b) 中薄膜表面仍存在微小的孔洞, 但是相比于图 2(a) 所示的原始样品, 孔洞数量有明显的减少. 经过更长时间轰击并后退火处理的 YBCO 样品中几乎没有孔洞, 薄膜更加均匀致密, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示. 经过后退火处理后, 最外层表面的孔洞得到修复 [14]. 这是由于离子束轰击过程中, 低能  $\text{Ar}^+$  离子束的部分能量会以大量缺陷、无序化等方式转移到 YBCO 薄膜中, 并使其处于高能态. 后退火处理可以进一步提高薄膜能量并跨越势垒, 达到良好的晶粒生长和外延生长的更低能量状态. 因此, 离子束表面改性技术可以使 YBCO 薄膜处于高能态并跨越势垒达到低能态, 造成原子迁移和退火后晶粒的重新生长, 从而能够使 YBCO 薄膜表面更加平整, 孔洞得以消除.

图 3 给出了 YBCO 薄膜的 XRD 图谱. 其中, 图 3(a)—(d) 分别为原始样品以及离子束轰击时间分别为 8, 10 和 12 min 并后退火处理的离子束表面改性后样品的 XRD 图谱. 图 3(a)—(d) 所示样品的 XRD 图谱均显示出 YBCO 薄膜具有明显的

(00 $l$ )取向. 在YBCO薄膜的衍射峰中, 由于(005)峰的峰值较大且不会受到LaAlO<sub>3</sub>衬底峰的影响. 因此, 通常将(005)峰的半高全宽(full width at half maximum, FWHM)作为衡量薄膜外延取向的重要参数<sup>[15]</sup>. 其中, (005)峰的FWHM越小, 说明薄膜样品的外延取向越好; (005)峰的FWHM越大, 说明薄膜样品的外延取向越差. 图4表示的是

YBCO薄膜(005)峰的FWHM随离子束轰击时间变化的曲线. 从图4可以观察到, 实验测得的(005)峰的FWHM随离子束轰击时间的增加有变大的趋势. 这也就是说, 薄膜的 $c$ 轴外延性取向变差. 根据离子在物质中的停止和射程(the stopping and range of ions in matter, SRIM)软件模拟结果表明, 当400 eV Ar<sup>+</sup>离子以垂直于法线方向63°的夹角斜

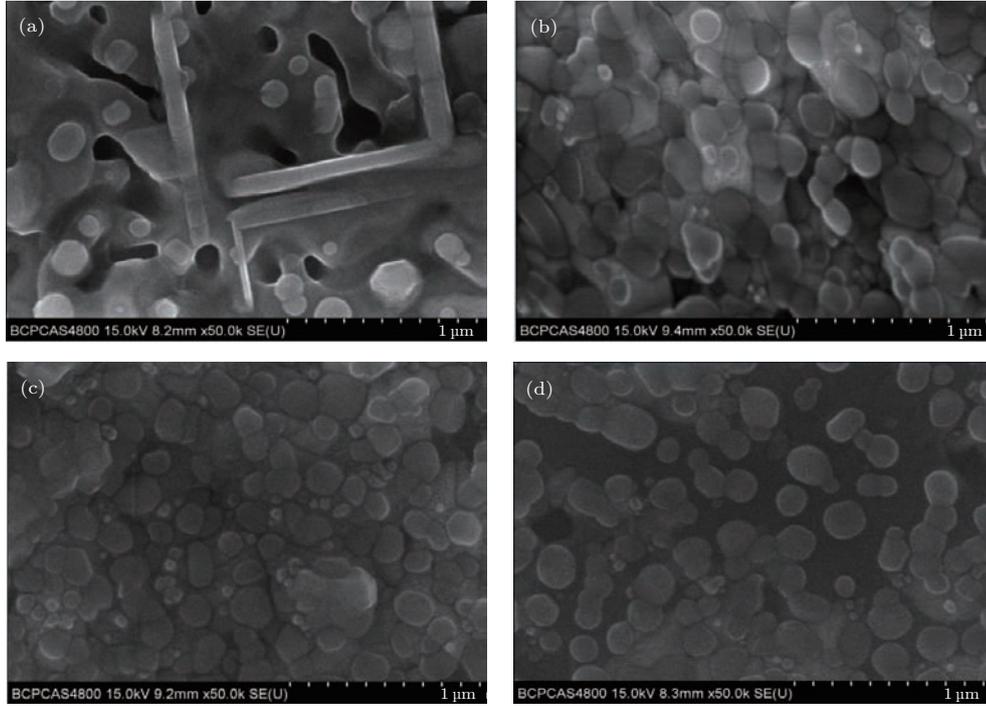


图2 YBCO薄膜样品SEM图 (a) 处理前; (b) 离子束轰击8 min后退火处理; (c) 离子束轰击10 min后退火处理; (d) 离子束轰击12 min后退火处理

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the YBCO films: (a) Initial sample; (b) bombardment time of 8 min and annealing treatment; (c) bombardment time of 10 min and annealing treatment; (d) bombardment time of 12 min and annealing treatment.

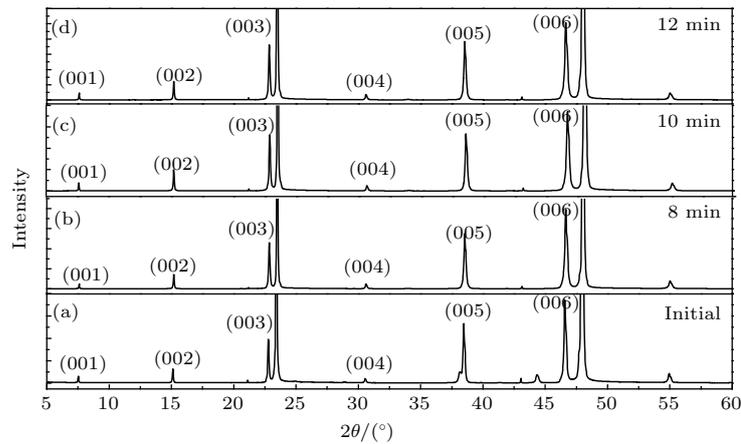


图3 YBCO薄膜XRD图谱 (a) 原始样品; (b) 轰击时间8 min并后退火处理; (c) 轰击时间10 min并后退火处理; (d) 轰击时间12 min并后退火处理

Fig. 3. XRD spectra of YBCO films: (a) Initial sample; (b) bombardment time of 8 min and annealing treatment; (c) bombardment time of 10 min and annealing treatment; (d) bombardment time of 12 min and annealing treatment.

入射到YBCO样品时, 不仅靶原子从薄膜表面中溅射出来, 而且也会在表面以下约0.9 nm深处达到Ar<sup>+</sup>离子浓度峰值(即投影射程≈0.9 nm), 其中射程歧离为0.6 nm. 这说明, 低能Ar<sup>+</sup>离子束不仅会发生溅射效应, 也会对薄膜造成一定的损伤, 并且这部分损伤主要集中在薄膜表面. 同时, 又由于存在级联碰撞形成大量离位原子和点阵空位. 可以推测得到薄膜c轴外延性的下降主要归因于表层损伤产生的晶格变形. 虽然经过离子束表面改性的YBCO薄膜表面形貌(见图2(b)—(d) SEM图)变得更加致密, 但是根据薄膜的XRD图谱和SRIM软件模拟结果, 薄膜c轴外延取向性的下降和轰击造成的结构损伤依然存在并保留在表面层下.

为了进一步验证这种结构损伤的存在, 利用William-Hall方程<sup>[16]</sup>(见(1)式)处理YBCO(00l)峰的FWHM与Bragg衍射角的关系, 研究离子束

不同轰击时间对YBCO薄膜的内应变、平均晶粒尺寸等因素的影响.

$$\beta^2 \cos^2 \theta = 16\varepsilon^2 \sin^2 \theta + \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2, \quad (1)$$

其中,  $\beta$ 是衍射峰的FWHM,  $\theta$ 是Bragg衍射角,  $\varepsilon$ 是样品的内应变,  $\lambda$ 是CuK $\alpha$ 的波长,  $D$ 是平均晶粒尺寸.

图5是YBCO薄膜样品William-Hall图, 其中直线是对数据的线性拟合. 根据拟合结果, 除(002)峰 $\beta^2 \cos^2 \theta$ 数据比拟合直线偏大外, YBCO样品(00l)峰的 $\beta^2 \cos^2 \theta$ 与 $\sin^2 \theta$ 数值呈现良好的线性关系. YBCO薄膜的内应变数值大小可以通过计算线性拟合直线斜率得到. 表1列出了在不同实验条件下根据YBCO薄膜的XRD图谱计算得到的内应变 $\varepsilon$ , c轴晶格常数 $c$ 和(005)峰值FWHM等参数. YBCO薄膜的氧含量可以通过等式 $(7 - \delta) = 75.250 - 5.856c$ 估计得到<sup>[17]</sup>. 其中,  $(7 - \delta)$ 是YBCO薄膜的氧含量,

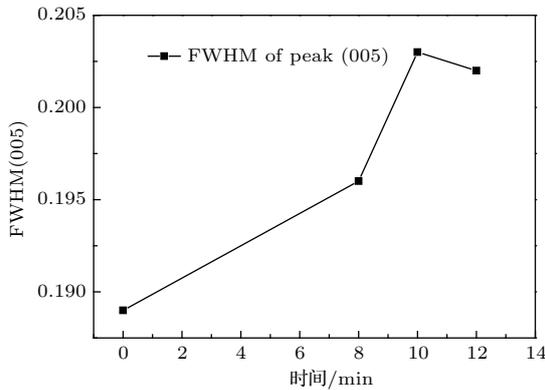


图4 YBCO样品(005)衍射峰FWHM随离子束轰击时间的变化

Fig. 4. Bombardment time dependence of FWHM of (005) peak of YBCO films.

表1 YBCO薄膜内应变、c轴晶格常数、氧含量、(005) FWHM

Table 1. Internal strain, c-axis lattice parameters, oxygen content, and FWHM of (005) peak of YBCO films.

| 样品      | 内应变/% | c轴晶格常数 | 氧含量   | FWHM/(005) |
|---------|-------|--------|-------|------------|
| Initial | 0.121 | 11.685 | 6.820 | 0.189      |
| 8 min   | 0.132 | 11.682 | 6.841 | 0.196      |
| 10 min  | 0.138 | 11.682 | 6.841 | 0.203      |
| 12 min  | 0.139 | 11.683 | 6.831 | 0.202      |

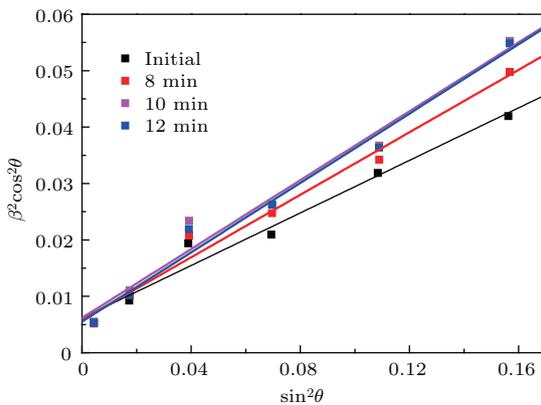


图5 YBCO样品William-Hall图(其中直线是对数据的线性拟合)

Fig. 5. William-Hall plots of YBCO films. Solid lines are linear fitting for the points.

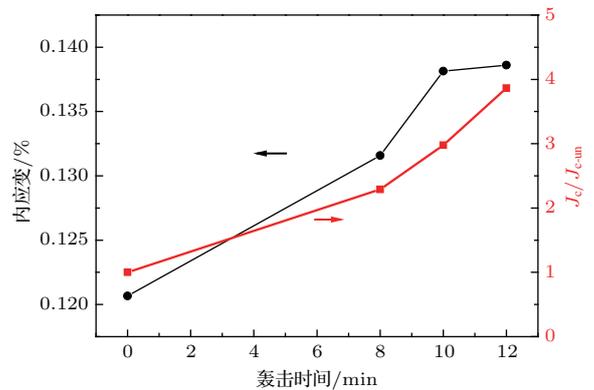


图6 YBCO薄膜内应变(黑)及临界电流密度比率(红)随离子束轰击时间的变化曲线

Fig. 6. Bombardment time dependence of internal strain (black) and critical current density ratio (red) of YBCO films.

$c$ 是晶体的 $c$ 轴晶格常数. 样品的 $c$ 是根据样品的XRD图谱中(00 $l$ )衍射峰的峰位, 使用Bragg定律计算得到. 如表1所列, 离子束表面改性后样品的氧含量普遍高于未经处理的原始样品氧含量. 这说明后退火处理能够提高YBCO薄膜的晶格氧含量, 从而修复部分导电平面的氧缺陷. 原始样品以及经过8, 10, 12 min Ar<sup>+</sup>离子束轰击并后退火处理样品的内应变分别为0.121%, 0.132%, 0.138%, 0.139%. 这说明随着离子束轰击时间的增加, 薄膜样品的内应变逐渐增大, 这种增加可能来源于离子束的轰击导致的局域无序, 这也和离子束轰击后 $c$ 轴衍射峰FWHM增加现象一致.

图6为离子束改性处理YBCO薄膜内应变(黑)及临界电流密度比率 $J_c/J_{c-un}$ (红)随离子束轰击时间的变化曲线. 其中,  $J_c/J_{c-un}$ 是经过离子

束表面改性处理的样品与原始样品的临界电流密度之比. 值得注意的是, 经过8, 10, 12 min Ar<sup>+</sup>离子束轰击并后退火处理的表面改性样品, 其临界电流密度分别是原始样品的2.289倍、2.977倍、3.863倍. 测试结果表明, 经过离子束表面改性的YBCO薄膜临界电流密度均达到原始样品的2.2倍以上, 并且 $J_c/J_{c-un}$ 随离子束轰击时间的增加而提高. 这说明随着离子束轰击时间的增加, 薄膜样品的内应变逐渐增大,  $J_c/J_{c-un}$ 也逐渐提高, 这应与离子束轰击导致的局域无序形成的磁通钉扎增强有关联. 通过YBCO薄膜的内应变和临界电流密度变化规律可以进一步验证: 虽然经过后退火处理YBCO薄膜表面形貌变得更加致密, 但是低能Ar<sup>+</sup>离子束轰击带来的结构损伤和局域无序仍然存在.

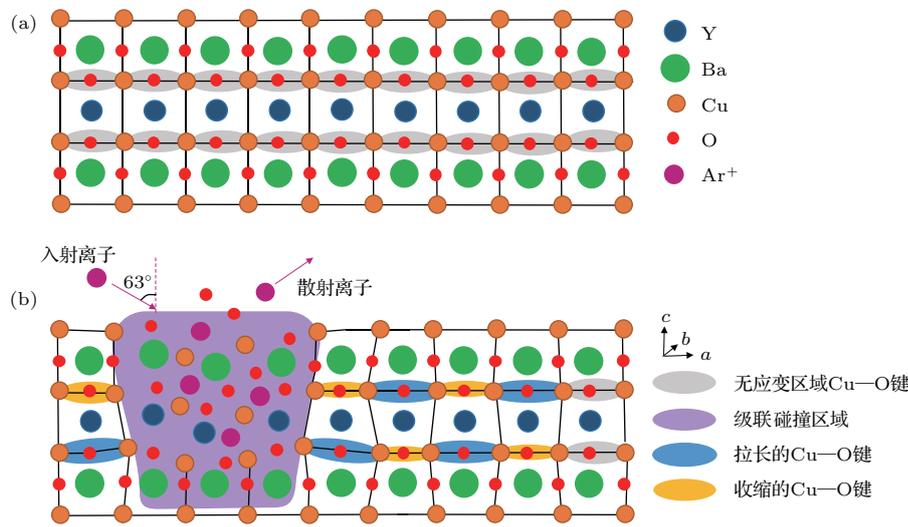


图7 YBCO 晶体结构图 (a) 未受离子束轰击区域; (b) 经过离子束轰击并后退火处理的级联碰撞和内应变造成Cu—O键形变的区域

Fig. 7. Schematic sketch of YBCO crystal structure: (a) Normal region without surface modification treatment; (b) cascade collision region caused by ion beam bombardment and Cu—O bond deformation region caused by internal strain after annealing.

表2 YBCO 样品临界电流密度和厚度 (其中厚度为经过离子束表面改性处理的膜厚, 原始样品的厚度为200 nm;  $J_{c-un}$  为未经处理样品临界电流密度;  $J_{c-theory}$  为由于膜厚变化推算出临界电流密度的理论值;  $J_c$  为离子束表面改性处理后样品临界电流密度的实验值)

Table 2. Various parameters of YBCO samples. The pristine thickness of film is 200 nm;  $J_{c-un}$  is the critical current density of film before modification;  $J_{c-theory}$  is the theoretical critical current density deduced by different thicknesses of film;  $J_c$  is the critical current density of YBCO film after ion beam surface modification.

| 轰击时间/min | 厚度/nm | $J_{c-un}/MA \cdot cm^{-2}$ | $J_{c-theory}/MA \cdot cm^{-2}$ | $J_c/MA \cdot cm^{-2}$ |
|----------|-------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 8        | 180   | 1.21                        | 1.28                            | 2.77                   |
| 10       | 170   | 0.87                        | 0.94                            | 2.59                   |
| 12       | 160   | 0.73                        | 0.82                            | 2.82                   |

图7为YBCO晶体结构示意图,其中图7(a)是未受离子束轰击区域,图7(b)为经过离子束轰击并后退火处理的级联碰撞和内应变造成Cu—O键形变的区域.从图7可以观察到,低能Ar<sup>+</sup>离子束轰击带来的结构损伤会造成YBCO薄膜晶格结构的形变和局域无序,可能会引起薄膜临界电流密度的变化.薄膜临界电流密度显著提高的机制可以通过Deutscher等<sup>[18-21]</sup>提出的化学键收缩配对(bond-contraction pairing, BCP)模型解释

$$\Delta = 2 \frac{(t_{\text{CuO}})^2}{U} - 4t_0, \quad (2)$$

其中,  $2\Delta$  是破坏电子对所需的能量,  $t_{\text{CuO}}$  是Cu原子的d轨道和临近氧(O)原子p轨道间的整体移位,  $U$  是原位库仑斥力,  $4t_0$  是半键宽.从图7(b)可以观察到,低能Ar<sup>+</sup>离子束轰击薄膜表面会造成内部原子的级联碰撞,退火处理后的材料内部仍残留的缺陷会造成材料晶格结构形变.  $t_{\text{CuO}}$  对与Cu原子临近的O原子的d轨道和p轨道重叠十分敏感.缺陷诱导Cu—O键发生拉长和收缩的形变,如图7(b)中导电层铜氧面(copper-oxygen planes, CuO<sub>2</sub>面)上拉长(蓝色区域)和收缩(黄色区域)的Cu—O键所示. Cu—O键的收缩会导致  $t_{\text{CuO}}$  值急剧增大,同时  $t_0$  降低,从而导致破坏超导电子对需要更高的能量,由此就提高了YBCO薄膜的载流能力.在离子束表面改性实验中,随着离子束轰击时间增加,薄膜内应变会逐渐增大.由于YBCO薄膜内应变逐渐增大(见表1和图6),会造成局部Cu—O键收缩(如图7(b)中黄色区域的Cu—O键)更剧烈<sup>[20,21]</sup>.因此,破坏YBCO薄膜超导电子对所需的能量  $2\Delta$  就会随着离子束轰击时间增加而提高.

此外,低能离子束轰击对YBCO薄膜造成的减薄效应也会造成样品临界电流密度的提高.根据离子束刻蚀速率估算离子束轰击对YBCO薄膜的减薄膜厚,通过薄膜厚度降低对临界电流密度影响的理论  $J_c \propto 1/\sqrt{L}$  计算临界电流密度的变化<sup>[22]</sup>,其中  $L$  是样品厚度.在表2所列的计算结果中,根据薄膜厚度推算得出的理论临界电流密度远小于离子束表面改性样品实验测得的数值.因此,单纯考虑由溅射效应造成的样品减薄效应,并不是导致样品临界电流密度提高的关键.从上面的综合分析得知,在离子束表面改性实验中,残留在材料表层内部的晶格缺陷导致的内应变,是YBCO薄膜临

界电流密度显著提高的主要因素.增大的内应变会使YBCO晶体中部分Cu—O键剧烈收缩,这极大地增加了破坏超导电子对所需的能量,从而进一步提高样品的临界电流密度.

## 4 结 论

本文主要研究了YBCO薄膜采用低能Ar<sup>+</sup>离子束表面改性(离子束轰击并后退火处理)过程中,薄膜表面结构和超导电流密度特性随离子束轰击时间的变化.通过SEM分析YBCO样品的表面形貌,发现经过低能Ar<sup>+</sup>轰击并后退火的YBCO薄膜表面,针状a轴晶粒随轰击时间增加而减少以至消失.原子迁移和退火后晶粒的重新生长会导致薄膜表面形貌变得更加致密,但是级联碰撞造成的内部晶体结构损伤仍然存在,并且在晶格内部产生内应变,降低了YBCO薄膜外延取向性.根据XRD测试结果分析,这种内应变随着轰击时间增加而连续增大.  $J_c$  测试表明,离子束表面改性的YBCO样品临界电流密度是原始样品的2.2倍以上,并且离子束表面改性的样品与原始样品的临界电流密度的比值  $J_c/J_{c-\text{un}}$  会随离子束轰击时间的增加而提高.虽然YBCO薄膜的临界电流密度与薄膜厚度有关,但是通过计算得出离子束轰击造成的溅射减薄效应并不是导致样品临界电流密度增大的主要原因.根据BCP模型,经过离子束表面改性处理后,增大的内应变造成了CuO<sub>2</sub>面上的Cu—O键剧烈收缩,导致晶体内部破坏超导电子对所需的能量增加,从而进一步使YBCO薄膜载流能力显著提高.

## 参考文献

- [1] Wesch W, Wendlers E 2016 *Ion Beam Modification of Solids Ion-Solid Interaction and Radiation Damage* (Vol. 61) (Switzerland: Springer)
- [2] Was G S 2017 *Fundamentals of Radiation Materials Science Metals and Alloys* (Vol. 2) (Berlin: Springer)
- [3] Cybart S A, Bali R, Hlawacek G, Röder F, Fassbender J 2016 *Focused Helium and Neon Ion Beam Modification of High-T<sub>C</sub> Superconductors and Magnetic Materials* In: Hlawacek G, Götzhäuser A (eds) *Helium Ion Microscopy* (Switzerland: Springer) p415
- [4] Grove W R 1853 *Philos. Mag. Ser. 4* **5** 203
- [5] Castro M, Cuerno R, Vázquez L, Gago R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 016102
- [6] Szabo O, Flickyngerova S, Tvarozek V, Novotny I 2014 *Proc. 29th International Conference on Microelectronics (MIEL 2014)* Belgrade, Serbia May 12-14, 2014 p245

- [7] Kröger H, Reinke P, Büttner M, Oelhafen P 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114706
- [8] Wang S S, Zhang Y, Zhang Z L, Jiang W, Li F, Chen Z Y 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **444** 291
- [9] Hebard A F, Fleming R M, Short K T, White A E, Rice C E, Levi A F J, Eick R H 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1915
- [10] Sun Z Y, Wang S S, Wu K, Liu Q, Han Z 2004 *Physica C* **412–414** 1331
- [11] Zhao B, Sun Z Y, Shi K, Yang J, Sun Y P, Han Z H 2003 *Physica C* **386** 342
- [12] Dawley J T, Clem P G, Siegal M P, Tallant D R, Overmyer D L 2002 *J. Mater. Res.* **17** 1900
- [13] Vermeir P, Feys J, Schaubroeck J, Verbeken K, Bäcker M, van Driessche I 2012 *Mater. Chem. Phys.* **133** 998
- [14] Hanley L, Sinnott S B 2002 *Sur. Sci.* **500** 500
- [15] Biswal R, John J, Mallick P, Dash B N, Kulriya P K, Avasthi D K, Kanjilal D, Behera D, Mohanty T, Raychaudhuri P, Mishra N C 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 053912
- [16] Jiang H G, Rühle M, Lavernia E J 1999 *J. Mater. Res.* **14** 549
- [17] Benzi P, Bottizzo E, Rizzi N 2004 *J. Cryst. Growth* **269** 625
- [18] Deutscher G, de Gennes P G 2007 *C. R. Phys.* **8** 937
- [19] Deutscher G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 122502
- [20] Deutscher G 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 112603
- [21] Llordes A, Palau A, Gázquez J, Coll M, Vlad R, Pomar A, Arbiol J, Guzmán R, Ye S, Rouco V, Sandiumenge F, Ricart S, Puig T, Varela M, Chateigner D, Vanacken J, Gutiérrez J, Moshchalkov V, Deutscher G, Magen C, Obradors X 2012 *Nat. Mater.* **11** 329
- [22] Wördenweber R 1999 *Supercond. Sci. Technol.* **12** R86

# Low-energy ion beam modified surface property and mechanism of high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film\*

Wang San-Sheng<sup>1)</sup> Li Fang<sup>1)</sup> Wu Han<sup>1)†</sup> Zhang Zhu-Li<sup>1)</sup> Jiang Wen<sup>1)</sup> Zhao Peng<sup>1)2)</sup>

1) (Key Laboratory of Micro-nano Measurement, Manipulation and Physics, Ministry of Education, Beihang University, Beijing 100191, China)

2) (Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

( Received 14 April 2017; revised manuscript received 28 October 2017 )

## Abstract

The interaction between ion beam and solid target is widely used in material modification. For the high temperature superconducting thin film modification, however, earlier experiments show that the samples are accompanied by the degradation in superconducting properties due to the structural damage of materials. In order to improve surface morphologies and superconducting properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) thin films, we introduce a new ion beam structure modification (ISM) method. Although the ion bombardment time parameter effect is not clear, the related mechanism should be clarified. In this paper, the bombardment processes with duration times of 8 min, 10 min and 12 min are investigated in a vacuum chamber with an  $\text{Ar}^+$  Kaufman ion source, and the direction between the incident ion beam and the normal of sample is fixed at a certain angle. Surface morphologies and the microstructures of YBCO samples are characterized by scanning electron micrographs and X-ray diffraction patterns, respectively. In the respect of superconducting properties, the critical current density  $J_c$  is measured by  $J_{c\text{-scanning}}$  test. The results indicate that the needle-like  $a$ -axis grains and pores disappear gradually with the increase of the ion bombardment time. In order to characterize the effects of ion beam bombardment time on the internal strain in YBCO thin films, the relationship between the full width at half maximum and the Bragg diffraction angle of YBCO (00 $l$ ) peak is studied by the William-Hall equation. The results show that the internal strain in YBCO thin film increases with increasing the ion beam bombardment time. At the same time, the critical current density  $J_c$  value of the sample after ISM processing increases, which is more than 2.2 times higher than that of the initial sample. The main reason for the increases of critical current density  $J_c$  in YBCO thin film is due to the drastic shrink of Cu—O bond caused by the increasing internal strain. Based on the bond contraction pair theory, the shrink of Cu—O bond improves the energy to break Cooper-pairs, and then increases the current carrying capacity of high temperature superconducting YBCO thin film, especially in copper-oxygen ( $\text{CuO}_2$ ) plane. The ISM process might be a useful method of markedly improving the surface morphology, meanwhile, the critical current density  $J_c$  value also increases in high temperature superconducting YBCO thin film.

**Keywords:**  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ion beam surface modification, critical current density, bond contraction pair model

**PACS:** 61.72.Hh, 74.25.Sv, 74.78.-w, 74.62.Dh

**DOI:** 10.7498/aps.67.20170822

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61473023), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2014AA032703), and the Aerospace Science and Technology Innovation Fund of CASC (Grant No. 10300002012117002).

† Corresponding author. E-mail: [wh19951004ln@163.com](mailto:wh19951004ln@163.com)