科 学 通 报
第 42 卷 第 12 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 6 月

【研究简报】

低温低氧压下激光法在金属基底上沉积高温超导薄膜的缓冲层钇稳定氧化锆

熊旭明 周岳亮 陈正豪 吕惠宾 朱爱军 崔大复 杨国桢
(中国科学院物理研究所光物理实验室,中国科学院凝聚态物理中心,北京 100080)

关键词 YSZ 缓冲层 金属基底 PLD

制备高临界电流 J_c 的高温超导线材与带材是高温超导走向强电应用的重要课题. 与 Bi 系及 T1 系相比, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO)的不可逆线低,在液氮温区仍有很强的钉扎力. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$已在单晶基片上生长出很高质量的薄膜[1], J_c 高达$(5\sim6)\times10^6$ A/cm^2. 但是单晶基底对强电应用是不利的,为了使 YBCO 薄膜的优良性能应用于带材,必须把 YBCO 沉积到可弯曲并且便宜的金属基底上. 为防止金属基底与 YBCO 之间的扩散反应,用钇稳定氧化锆(YSZ)做缓冲层. 但是用这种薄膜沉积法得到的带材由于不是外延生长, J_c 为 $10^3\sim10^4$ A/cm^2 [2,3]. 近来人们[4~6]用离子束辅助沉积法(IBAD)在金属基底上得到具有平面内织构的 YSZ 缓冲层,并在其上外延生长出J_c达到10^6 A/cm^{2}的YBCO薄膜,这使得IBAD薄膜法成

在这里,函数类 $H_s^\alpha(C)$和 $D_s^\alpha(C)$的定义见文献[2]116, 124.

注 1 利用标准正态分布函数

$$\Phi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{x}e^{-\frac{t^2}{2}}dt,$$

用替换 $x'=\Phi\left(\frac{1}{1-x}-\frac{1}{x}\right)$代替(*)式亦有相同功效.

注 2 对于 $D\subseteq G_s$,命

$$\varphi_f(x)=\begin{cases}f(x), & 若\ x\in D,\\ 0, & 若\ x\in G_s\setminus D,\end{cases}$$

虽然也能保积分值,但它如同平移周期化方法一样,将被积函数的光滑性丧失殆尽,因而只能适用于 Monte-Carlo 法——此法对被积函数的光滑性没有任何要求.

致谢 感谢王元院士给予的有益讨论. 本工作为国家"攀登"计划和浙江省自然科学基金资助项目.

参 考 文 献

1 华罗庚,王 元. 数值积分及其应用. 北京:科学出版社,1963
2 华罗庚,王 元. 数论在近似分析中的应用. 北京:科学出版社,1978
3 Коробов Н М. Теоретические Методы в Приближенном Анализе. Москва: Физматгиз, 1963
4 Крылов А Н. Лекции о Приближенных Вычислениях. Москва: Гостехиздат, 1950

(1996-03-28 收稿,1996-06-26 收修改稿)

为制备高温超导带材的一个非常有前途的方法.

IBAD之所以成为在制备高温超导带材方法中获得最高 J_c 的方法,是因为其在膜的沉积过程中,利用定向离子束对不同取向的晶粒的选择性溅射,抑制不合要求的取向晶粒的生长,在金属基底上长出高质量的YSZ双轴取向膜,这层YSZ膜对以后的在其上外延生长的YBCO质量至关重要. 要形成YBCO(001)//YSZ(110)的外延关系,YSZ薄膜的(100)面必须与基片表面平行,即形成(100)取向,但由于YSZ(111)面是密排面,自由能小,故在高温下,在无外延关系的基底上是形成(111)取向的[2,3]. 由于这一点以及金属在高温下易氧化,IBAD沉积YSZ都是在低温下进行的. 另外,由于离子源工作条件的限制,气压一般在 10^{-2} Pa左右,这种低温低氧压的沉积环境是不同于以往沉积YSZ薄膜的高温高氧压的条件. 研究这种条件下(无离子束时)YSZ的生长过程,可以把除离子束以外的沉积条件对膜的影响与离子束对膜的影响区分开来,以便更好地了解离子束对膜的作用,也为多参数的IBAD沉积过程选择参数提供氧压、靶距的参考值. 本文研究了低温低氧压下YSZ成膜过程,低温下YSZ膜能形成(100)择优取向,研究了其成因及氧压、靶距对它的影响.

1 实验条件

实验是在一台离子束辅助沉积的脉冲激光沉积(PLD)系统上进行的. 氧气与氩气为工作气体. 基片是抛光过的Ni基合金,10 mm×3 mm×0.7 mm大小,放入腔内前用丙酮、乙醇超声清洗. 一束XeCl (308 nm)准分子激光入射到一YSZ (10%(摩尔百分数)Y_2O_3)旋转烧结靶上,能量密度为1～2 J/cm^2,激光束在靶上扫描以改善膜厚的均匀性. 沉积速率为0.1～0.3 nm/s. 基片一般不加热. 膜厚400～600 nm. 沉积前真空抽到 3×10^{-4} Pa. 膜的取向由X射线衍射图分析.

2 结果与讨论

2.1 低温下YSZ(100)取向的生长分析

我们的实验表明,在高温下(750℃),YSZ膜表现为较强的(111)取向,与文献[2,3]同. 在低温下沉积,(111)峰消失,代之为较弱的(100)取向,图1是在激光能量为100 mJ,靶距

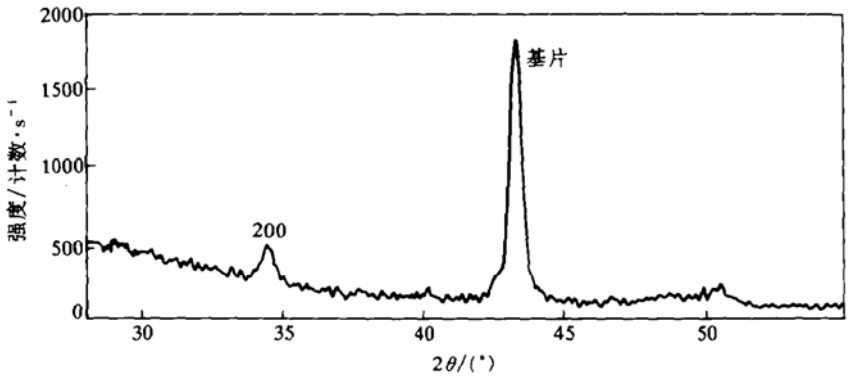

图1 在激光能量为100 mJ,靶距45 mm,O_2 + Ar总气压为0.1 Pa,氧分压为0.05 Pa,室温条件下沉积的YSZ的X射线衍射图

45 mm, O_2 + Ar 总气压为 0.1 Pa, 氧分压为 0.05 Pa, 室温条件下沉积的 YSZ 的 X 射线衍射图, 无 YSZ(111)峰, 存在 YSZ 的(200)峰. (200)衍射峰较弱较宽可能是因为不完全的(100)织构及晶粒较小. 我们认为, 在高温下, 生长条件接近平衡态, (100)取向的晶粒与(111)取向的晶粒相比自由能大, 不易成核, 故膜是(111)取向的. 而在远离平衡态的低温下, 影响膜取向的因素不光是平衡态能量的大小, 生长动力学参数如生长速度将起重要作用. 由于温度低, 各种取向的晶粒都有相差不大的成核密度, 但(100)取向的晶粒的生长速度比(111)取向的晶粒的生长速度大, 随着沉积的进行, (100)取向的晶粒渐渐超出了(111)取向的晶粒, 最终覆盖了(111)取向的晶粒, 抑制了其生长. 如图 2 所示.

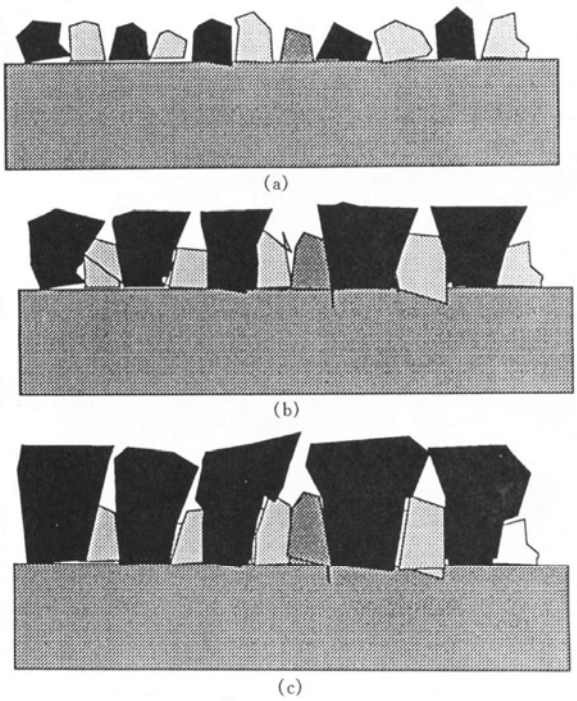

图 2　低温下 YSZ 膜生长竞争示意图

白色晶粒为(111)取向; 黑色为(100)取向. (a)膜开始阶段为多晶; (b) (100)晶粒生长速度快, 高出(111)晶粒; (c) (100)晶粒最终覆盖了(111)晶粒, 形成(100)取向

为了证实这一机理, 我们用离子束把图 1 的膜减薄到几个不同的厚度(厚度由减薄时间推算得到), 作它们的 X 射线衍射图, 并用它们的膜厚对(200)峰高归一化, 结果示于图 3. 可见随厚度的增加, 归一化的(200)峰高随着增加, 表明(100)取向是在沉积过程中随着膜厚的增加而逐渐占据优势的.

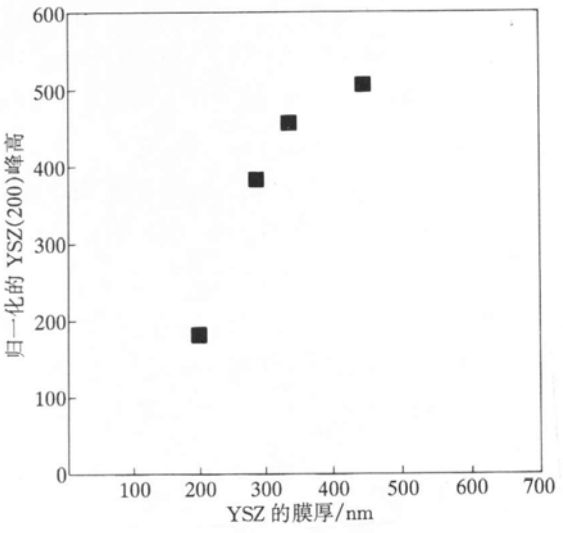

图 3　以膜厚 YSZ 归一化的(200)峰高随着厚度的变化关系

厚度小于 150 nm 时, (200)峰已难以分辨

为了进一步证实这一机理, 根据图 3, 我们先在低温下沉积了约 50 nm 的 YSZ, 再提高基片温度到 500℃ 继续沉积到 600 nm, 这时膜表现为较强的(111), (220)取向及一些弱的(200)峰(见图 4(a)). 但是在低温下把膜生长到 350 nm 再升温到 500℃ 继续沉积到 600 nm, 则膜保持(100)取向, 且(200)峰强有所提高(见图 4(b)), 这也说明(100)取向是在膜较厚时才占据优势的. 如果低温下把膜生长到 350 nm 再升温到 800℃, 然后继续沉积到 600 nm, 这时出现了(111)衍射峰, 这大概由于是温度过高, 低温下形成的(100)晶粒较小, 结构松散, 易在高温下向(111)取向的晶粒转变.

2.2　氧压的影响

为了保持条件一致, 去除气压变化对激光羽辉的影响, 实验是在保持总压不变, 只改变氧

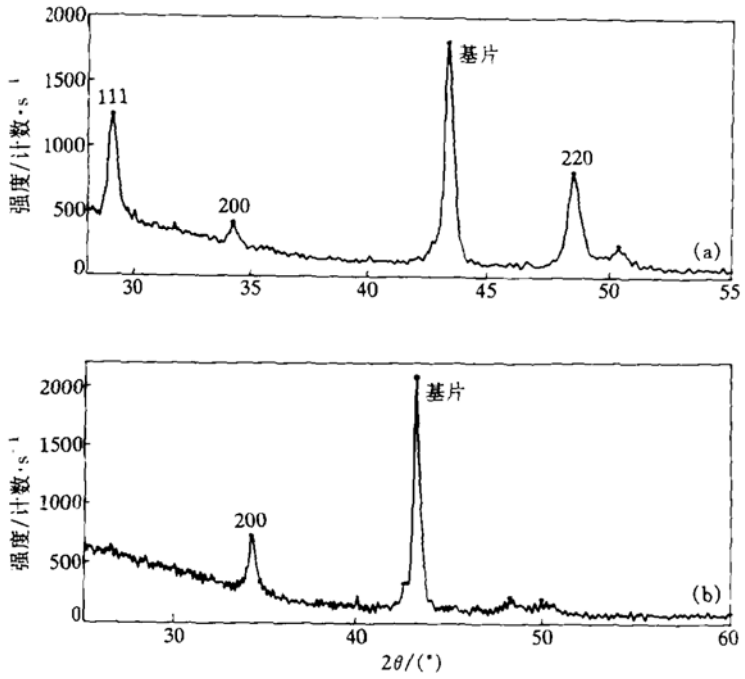

图 4 在低温下沉积了约 50 nm 的 YSZ，再提高温度到 500℃ 继续沉积到 600 nm 的 YSZ 薄膜的衍射图(a)和在低温下沉积了约 350 nm 的 YSZ，再提高温度到 500℃ 继续沉积到 600 nm 的 YSZ 薄膜的衍射图(b)

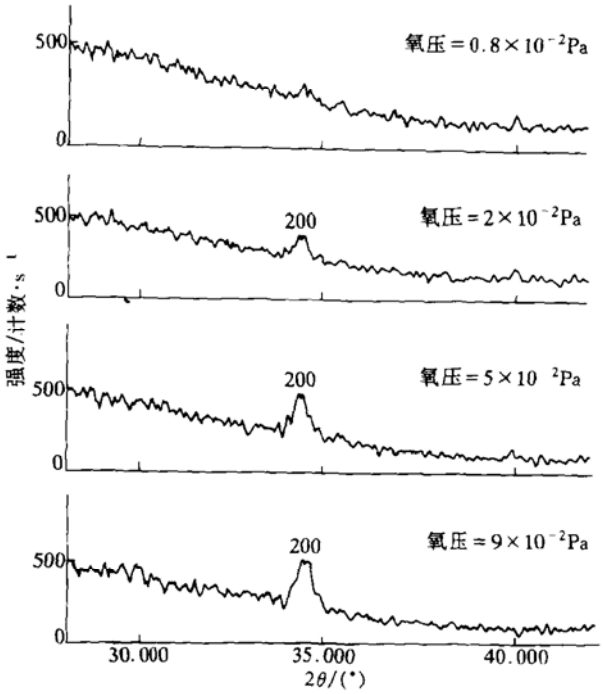

图 5 不同氧分压下的 YSZ 薄膜衍射图

分压下进行的. 图 5 是在激光能量 100 mJ，总压 0.1 Pa，室温，不同氧分压下沉积的 YSZ 的 X 射线衍射图. (200)峰高随氧分压的提高而提高，在很低的氧分压下，既无(111)峰，也无(200)峰. 我们认为这是由于缺氧而使晶格严重畸变，趋于非晶结构. 由 YSZ 的结晶性随氧压的变化关系可以看出，在氧压为 10^{-1} Pa 以下时，沉积的 YSZ 是处于缺氧下生长的，因此在 IBAD 中使用离子氧或活性氧以增加 YSZ 的氧含量是必要的.

2.3 靶距的影响

在多组分的 YBCO 的 PLD 沉积中，靶距的选择主要基于两点考虑. 一是保持膜的组分最接近靶的组分[7,8]，二是使羽辉到达基片时的沉积粒子能量较适合[9]. YSZ 中钇与锆质量基本上相等，

可以认为是单组分的. 另外,在低气压下羽辉中粒子能量损失较少,粒子能量随靶距变化不大,故靶距对成膜的影响应该不是很显著. 图 6 是(200)峰与靶距的关系,除在靶距 30 mm 下强度下降且有(111)出现外,在靶距大于 40 mm 下(200)峰高都差不多,可见靶距对成膜的影响不大.

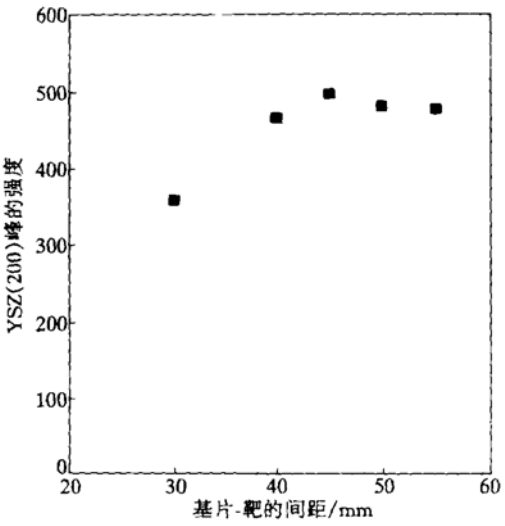

图 6　YSZ 薄膜的 X 射线衍射(200)峰与靶距的关系

3　结论

我们在低温低氧压的条件下,在多晶的 Ni 基合金带上用脉冲激光法(PLD)沉积了高温超导薄膜的缓冲层 YSZ,膜为(100)织构取向. 分析了其成因为生长竞争机制,而非成核竞争机制. 氧分压的提高使 YSZ 的(100)织构增强. 除小靶距外,YSZ 的(100)织构基本上不随靶距变化,为 IBAD 沉积 YSZ 确定了氧分压应尽量高,靶距为 45 mm 较好.

致谢　本工作为国家超导中心资助项目.

参　考　文　献

1 Singh R K, Narayan J, Singh A K. *In situ* processing of epitaxial Y-Ba-Cu-O high T_c superconducting film on $SrTiO_3$ and YSZ substrates of 500～650℃. Appl Phys Lett, 1989, 54(22): 2 271～2 773

2 Narumi E, Song L W, Yang F, et al. Critical current density enhancement in Y-Ba-Cu-O films on buffered metallic substrates. Appl Phys Lett, 1991, 58(11): 1 201～1 204

3 Reade R P, Mao X L, Russo R E. Characterization of Y-Ba-Cu-O thin films and Yttria-stabilized zirconia intermediate layers on metal alloys grown by pulsed laser deposition. Appl Phys Lett, 1991, 59(6): 739～741

4 Lijima Y, Onabe K, Futaki N, et al. Structural and transport properties of biaxially aligned Y-Ba-Cu-O films on polycrystalline Ni-based alloy with ion beam modified buffer layers. J Appl Phys, 1993, 74(3): 1 905～1 910

5 Reade R P, Berdahl P, Russo R E. Laser deposition of biaxially textured Yttria-stabilized zirconia buffer layers on polycrystalline metallic alloys for high critical current Y-Ba-Cu-O thin films. Appl Phys Lett, 1992, 61(18): 2 331～2 233

6 Xu X D, Foltgn S R, Arendt P N. Properties of Y-Ba-Cu-O thick films on flexible buffered metallic substrates. Appl Phys Lett, 1995, 67(16): 2 397～2 399

7 Singh R K, Narayan J. Pulsed laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model. Phys Rev B, 1990, 41(13): 8 843～8 859

8 Foote M C, Jones B B, Barner J B, et al. Composition variations on pulsed laser deposited Y-Ba-Cu-O thin films as a function of deposition parameters. Physica C, 1992, 201: 176～182

9 Kim H S, Kwok H S. Correlation between target-substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of $YBa_2Cu_3O_7$. Appl Phys Lett, 1992, 61(18): 2 234～2 236

(1996-11-11 收稿,1997-02-03 收修改稿)