

在金属基片上激光沉积 YBCO 超导薄膜*

王又青 粟 飙 王秋良 安承武 范永昌 黄新堂** 陆冬生
(华中理工大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 介绍了在金属基片上激光沉积缓冲层和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 高温超导薄膜的研究结果。在带 yttria-stabilized-zirconia (YSZ) 缓冲层的 NiCr 合金基片上, 激光原位沉积出 YBCO 超导薄膜, 薄膜的零电阻转变温度为 84 K, 77 K 时临界电流密度约为 2000 A/cm^2 ; 缓冲层的取向可以通过选择适当的沉积参数来改善; 用扫描隧道电子显微镜对 YBCO 薄膜的微观结构分析表明: 完善的螺旋生长结构可能是优质 YBCO 超导薄膜的一个重要特征。

关键词 激光沉积, 超导薄膜, 金属基片, 螺旋生长结构, 缓冲层。

1 引 言

在单晶基片上(如 SrTiO_3 、YSZ、 MgO 、 LaAlO_3 等), 利用激光沉积 YBCO 超导薄膜技术, 可获得临界转变温度 T_c 为 92 K、在 77 K 时的临界电流密度大于 10^6 A/cm^2 的超导薄膜^[1]。然而这些基片面积较小且容易脆裂, 使超导薄膜的应用范围受到限制。为了使高温超导薄膜应用于电力系统, 需要在柔韧性好的金属基体上沉积出有一定线度的超导薄膜(即超导带材)。利用激光沉积高温超导薄膜的工艺来制备超导带材是一项新的技术, 然而直接在金属基片上激光沉积的 YBCO 薄膜, 其超导性能很差^[2, 3]。由于金属基片被加热后, 在基片和 YBCO 薄膜之间产生了很严重的相互扩散, 因此需要在金属基片上先沉积一层缓冲层, 然后再在缓冲层上沉积超导薄膜^[3, 4]。本文介绍了在带缓冲层的金属基片上沉积 YBCO 超导薄膜的研究结果。

2 实 验

制备超导薄膜需在氧气环境中和高温的条件下进行, 因此基片应有良好的化学稳定性。Ni、Cu、Ag、Pd 等金属是较适合于这些条件的。但 Cu 在沉积中很容易氧化, Ag 和 Pd 为贵金属, 而 Ni 在高温下有很强的抗氧化性, 它的热传导系数与 YBCO 很接近, 而且这种金属柔韧性好, 可以拉伸成薄带, 因此本文选择了 Ni 作为研究的基体材料。所用的 Ni 基金属材料是 NiCr 合金(Hastelloy c-276), 先把 NiCr 合金切成 10 mm 长、5 mm 宽、0.3 mm 厚的小片, 用小于 $1 \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏进行机械抛光, 然后把它分别放在去离子水和乙醇里, 用超

* 国家自然科学基金资助项目。

** 华中师范大学物理系, 武汉 430074。

收稿日期: 1997-10-09; 收到修改稿日期: 1998-04-06

声波进行清洗,最后用氮气吹干表面,包装封好后放在干燥皿中保存待用。

为了避免 YBCO 薄膜与 NiCr 合金间的界面反应使超导性能退化,需要先在 NiCr 合金表面沉积一层 YSZ 缓冲层。由于 YSZ 的晶格常数是 5.147,属于立方晶系, YBCO 的晶格常数 $a = 3.82$, $b = 3.89$, YBCO 超导薄膜与 YSZ 的最佳晶格匹配关系为 $[001] \text{YSZ} // [110] \text{YBCO}$,只有 $[001]$ 取向的 YSZ 缓冲层是适合于制备 c 轴取向的外延 YBCO 薄膜的,因此需要控制在 NiCr 合金基片上沉积的 YSZ 薄膜的取向。

实验装置如图 1 所示,采用 XeCl 准分子激光器 ($\lambda = 308 \text{ nm}$),激光输出能量为 300 mJ,脉冲宽度为 28 ns,激光束经一石英透镜聚焦到靶上,在靶上的能量密度约为 $2 \sim 3 \text{ J/cm}^2$,激光脉冲重复频率为 10 Hz。基片与靶的距离为 4 cm。沉积 YSZ 缓冲层和超导薄膜是在同一真空室内进行的。

在沉积 YSZ 缓冲层时,基片加热到 630°C ,沉积时间 15 min,沉积过程中充入一定压强的氧气,沉积结束后自然冷却到室温,然后打开真空室将 YSZ 靶材换作 YBCO 靶材;沉积 YBCO 超导薄膜时,基片加热到 570°C ,沉积过程中保持 27 Pa 的氧压,沉积时间为 10 min,沉积结束后,在基片温度仍为 570°C 时立即给真空室充入 $1.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的氧压,并保持基片冷却到室温。

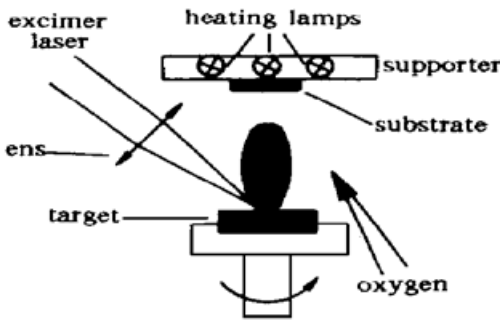


Fig. 1 Scheme of thin film deposition by laser

3 结果分析

用以上方法制备的超导薄膜无需退火即可在液氮温区呈超导态,但缓冲层的取向直接影响到超导薄膜的生长结构和性能。

在激光沉积 YSZ 缓冲层的过程中, NiCr 合金基片加热到 630°C ,分别给真空室里通入压强不同的氧气,发现 YSZ 缓冲层的结构和取向与氧压有关,在氧压分别为 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 1.33 Pa 的情况下, YSZ 缓冲层的 X 射线衍射图谱如图 2 所示。在图中可以看到氧压为 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时,只有 (111) 取向;而氧压为 1.33 Pa 时,有明显的 (111) 峰和 (002) 峰。由于 YSZ 属于立方晶系,出现 (002) 峰,就意味着 YSZ 薄膜内存在 (001) 取向的晶粒,它与 YBCO 超导薄膜的晶格常数较为匹配。

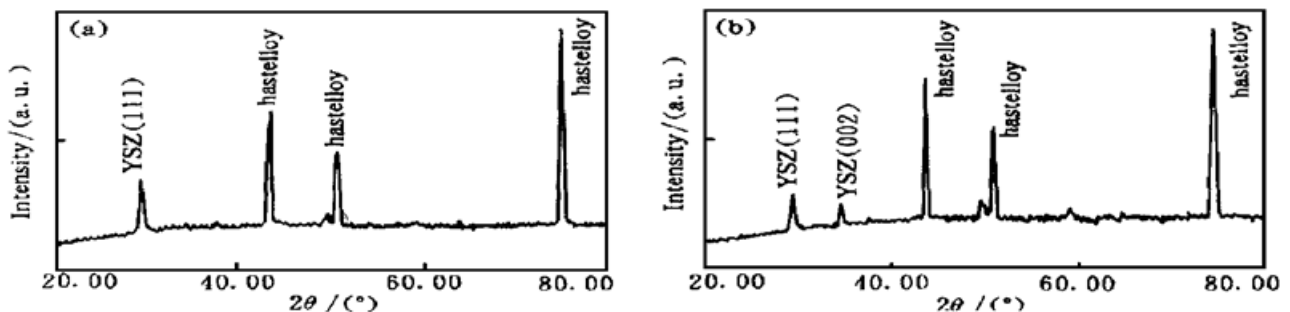


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of YSZ thin films at different pressures of oxygen (a) $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, (b) 1.33 Pa

在 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 1.33 Pa 氧压的沉积条件下制备出 YSZ 缓冲层后,再分别在这两种基片上沉积 YBCO 薄膜。它们的 X 射线衍射图(如图 3 所示)显示出这两种情况下 YBCO 薄膜主要是 c 轴取向,且图 3(b)所示的 YBCO 薄膜晶格的择优取向性更强。值得注意的是 YSZ 缓冲层不是 (001) 取向的单晶,说明所制备的 YBCO 超导薄膜不是外延生长的。根据成核理论,

在衬底表面成核势垒较低, 容易成核。热力学表明^[5]: 在衬底表面成核时, 最先形成的晶面应是自由能较低的低指数晶面。从 YBCO 晶胞的非对称性分析可知^[6], YBCO 的(001)面是自由能最低的晶面, 所以(001)面将在衬底表面优先生成, 在此基础上生长起来的晶粒就具有 c 轴取向。

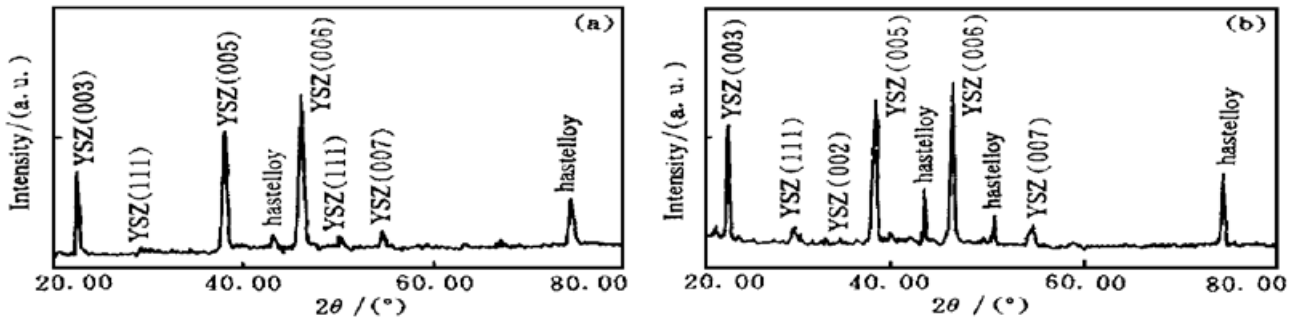


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of YBCO/YSZ/NiCr thin films

对超导薄膜 a、b 的测试结果表明, 薄膜 a 的零电阻转变温度为 80 K, 临界电流密度几百 A/cm^2 。薄膜 b 的零电阻温度为 84 K, 77 K 时的临界电流密度为 $2000 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。图 4 是它们的温度-电阻特性曲线。这表明当缓冲层 YSZ 中有(001)取向时, 所制备的 YBCO 薄膜具有更好的超导电特性。

在带缓冲层的金属基片上的超导薄膜的微观结构与单晶基片上的超导薄膜有些差别。Marilyn Hawley 等人通过用原子力显微镜(AFM)和扫描隧道电子显微镜(STM)对在 SrTiO_3 、YSZ、MgO、 LaAlO_3 等单晶基片上沉积的超导薄膜的表面进行观察, 发现当薄膜与基片的晶格之间失配度较小时, 在此基片上生长的薄膜具有螺旋式结构^[7]。本文利用扫描隧道电子显微镜对在带 YSZ 缓冲层的金属基片上沉积的超导薄膜表面进行了观察, 也发现了相同的现象。

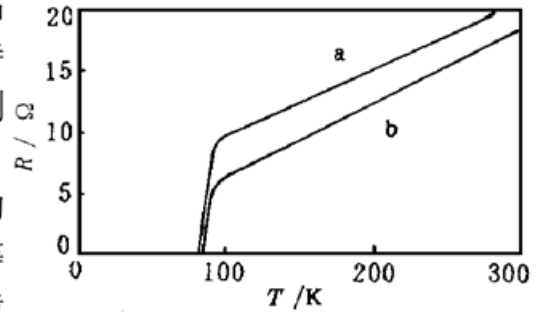


Fig. 4 Resistance R vs. temperature T of YBCO/YSZ(111)/NiCr thin films

在薄膜 a 的扫描隧道电子显微镜图像中(如图 5)看不到螺旋式生长结构或层状结构, 说明该薄膜的结构发育不好, 超导薄膜不是外延生长。

在薄膜 b 的扫描隧道电子显微镜图像中(如图 6), 超导薄膜的螺旋式生长结构明显可见, 这说明在 NiCr 合金基片上制备含有 YSZ(002)的缓冲层后, 使超导薄膜的生长结构和超导电性都得到了改善。其原因是 YBCO 超导薄膜在 YSZ 基片上外延生长的匹配关系是(001)

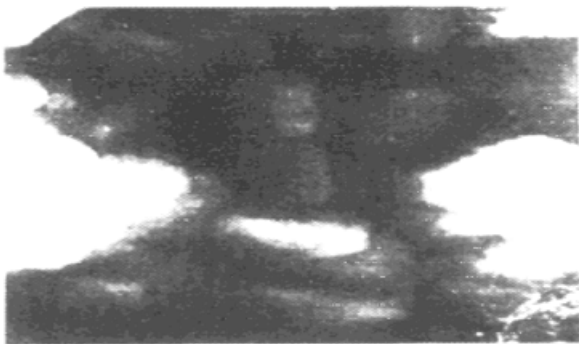


Fig. 5 STM image of thin film a (scanning area: $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$)

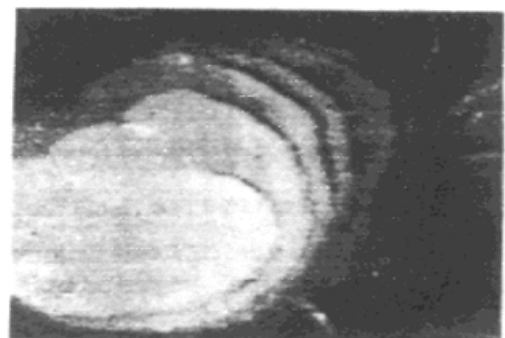


Fig. 6 STM image of thin film b (scanning area: $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$)

YSZ//(110)YBCO, (001)YSZ 是有利于生长 c 轴取向的 YBCO 薄膜的缓冲层结构。

由此可见: 高温超导薄膜中是否有螺旋生长结构和这种结构发育是否完全, 与其超导性能好坏密切相关; 螺旋结构发育越完善, 薄膜的超导性能也就越好。

结 论 通过激光沉积法先在 NiCr 合金基片表面上生长一层 YSZ 缓冲层, 然后再在该缓冲层上成功地淀积出零电阻温度 T_c 为 84 K、临界电流密度 J_c 为 2000 A/cm^2 的 YBCO 超导薄膜。薄膜与基底的晶格之间失配度越小, 其超导电性能也就越好, 并具有越明显的螺旋生长结构。

参 考 文 献

- [1] Wu X D, Shaheen S A, Jisrawi N *et al.*. Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(3) : 619~ 622
- [2] Yamaguchi T, Aoki S, Sadakata N. Superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films prepared by chemical vapor deposition on SrTiO_3 and metal substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(8) : 1581~ 1583
- [3] Iijima Y, Onabe K, Tanabe N *et al.*. In-plane aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tapes by PVD methods. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(9) : 1848~ 1851
- [4] Wu X D, Foltyn S R, Arendt P N *et al.*. Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thick films on flexible buffered metallic substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(16) : 2397~ 2399
- [5] 孔庆升. 薄膜电子学. 北京: 电子工业出版社, 1994. 第一章
- [6] Iye Y, *et al.*. Angular dependent transport studies in the mixed state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$. *Physica C(Netherlands)*, 1990, **166**(1~ 2) : 62~ 70
- [7] Hawley M, Raistrick I D, Beery J G *et al.*. Growth mechanism of sputtered films of YBCO studied by scanning tunneling microscopy. *Science*, 1991, **251**(3) : 1587~ 1589

YBCO Superconducting Thin Film Preparation on Metallic Substrates by Laser

Wang Youqing Su Biao Wang Qiuliang An Chengwu
Fan Yongchang Huang Xintang Lu Dongshen

(National Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(Received 9 October 1997; revised 6 April 1998)

Abstract $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) superconducting thin films with $T_c(R=0)$ of 84 K and J_c of $2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ at 77 K, on polycrystalline Ni-based alloys with buffer layers of yttria-stabilized-zirconia (YSZ), are prepared in situ by excimer laser and primarily c -axis oriented. The orientation of laser-deposited YSZ buffer layers on NiCr alloys can be improved by choosing the suitable preparing parameters. The microstructure of the YBCO thin films, investigated with a scanning tunneling microscopy, shows that the spiral growth structure may be an important characteristic of the high quality YBCO superconducting thin films.

Key words laser deposition, YBCO film, metallic substrates, spiral growth structure, buffer layer.