

YBCO 薄膜微结构的表征

刘翠秀¹ 陈向明¹ 唐卫华² 王勇¹ 徐明¹
麦振洪¹ 贾全杰³ 郑文莉³ 姜晓明³ 高矩²

1 (中国科学院物理研究所 北京 100080)

2 (香港大学物理系 香港)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用 X 射线衍射技术和扫描电镜详细表征了生长在 Y-ZrO₂(YSZ)衬底上 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO)薄膜的微结构. 结果发现, 采用 Eu₂CuO₄(ECO)做缓冲层, 可以提高 YBCO 薄膜的质量, 而不改变其超导性能.

关键词 YBCO X 射线技术 微结构

1 引言

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO)薄膜由于表面微波电阻较低, 与铁电薄膜结合可以得到低损耗、可调性的微波元件等优点, 有广泛的应用前景, 如谐振器、滤波器等. 近年来, 人们将具有优良可调性的铁电薄膜与高温超导薄膜组合, 发展铁电/高温超导多层膜可调性电容器 (如大容量动态随机存储器 DRAM) 等, 已经成为当前的研究热点. 铁电薄膜/超导薄膜结构的研制, 不仅可以开拓新的应用范围和开辟新的器件, 而且有利于研究高温超导机制. 但由于薄膜的质量较差, 界面和表面的粗糙度大, 制约了其应用研究. 影响 YBCO 薄膜质量的因素有衬底的性质、薄膜和衬底的晶格失配度以及制备的工艺条件等. 众所周知, 稳定的氧化锆是常用生长外延 YBCO 薄膜的衬底之一, 但是由于 YSZ 的晶格常数($a = 5.14\text{\AA}$)与 YBCO($a = 3.82\text{\AA}$, $b = 3.88\text{\AA}$)的相差较大, 致使生长出来的 YBCO 薄膜质量不高. 另外 YBCO 中的 Ba 极易扩散到衬底中, 与 YSZ 发生反应, 形成中间层^[1,2]. 在生长过程中, YBCO 中 Ba 的失去可以导致 YBCO 薄膜晶体结构的不完美和生长过程的不连续, 从而降低它的超导性能^[1]. 该问题在只有几个纳米厚的超薄薄膜的生长过程中就变得尤为严重. 另外有报道氧缺少时也会影响 YBCO 薄膜的结构^[3]. 为了提高 YBCO 薄膜的质量, 在生长过程中人们采用不同的缓冲层^[3-5]. 多数缓冲层是 123 结构, 这样结构的缓冲层生长出的薄膜的形貌很差, 性能也由于缺氧受到很大的影响^[6].

在本文中, 采用 Eu₂CuO₄(ECO)作为在 YSZ 衬底上生长 YBCO 薄膜的缓冲层. ECO 具有稳定的立方结构, 晶格常数为 $a = 3.90\text{\AA}$, 与 YBCO 匹配的很好. 纯的 ECO 表现为

半导体性质, 在低温下有较大的电阻, 适合作为高 T_c 结的缓冲材料. ECO 薄膜的表面很光滑. 而且用 ECO 作为缓冲材料, 不影响 YBCO 的超导性能. 对采用和没采用缓冲层的 YBCO 薄膜, 用 X 射线技术对其结构进行了表征, 并应用扫描电镜观察了其形貌变化. 结果表明用 ECO 作缓冲层生长出来的 YBCO 薄膜的表面光滑, 结晶性能好, 有效地克服了中间层的出现; 对于 YSZ 衬底, ECO 是一种较好的缓冲材料.

2 实验

本文所用的样品是由香港大学提供的, 采用改进后的偏轴 RF 磁控溅射法制备而成. 靶材是一个经过烧结的直径为 50mm, 厚度为 4mm 的 YBCO 陶瓷盘. 溅射气体为高纯 Ar 及 O_2 的混合气体, 气压比 Ar/ O_2 在 3/1 和 4/1 之间. 溅射气压保持在 10—20Pa 左右. 为了控制温度, 衬底用银胶粘附在加热器上, 热电偶放置于其中, 用来测定衬底的温度. 对 ECO 和 YBCO 薄膜而言, 衬底溅射温度分别是 730—750℃ 及 750—770℃. 溅射完成后, 薄膜在 450℃、氧气压为 10^5 Pa 的气氛下, 原位退火 20—30min. 样品的名义结构为 #113: YBCO/ECO/YSZ; #114: YBCO/YSZ.

3 结果与讨论

从样品的高角衍射图谱可知 YBCO 薄膜和 ECO 均是沿着 (001) 方向生长. 为了详细了解各层的情况, 在 YBCO 薄膜的 (005) 衍射峰做了摇摆曲线 (如图 1 所示), 结果发现

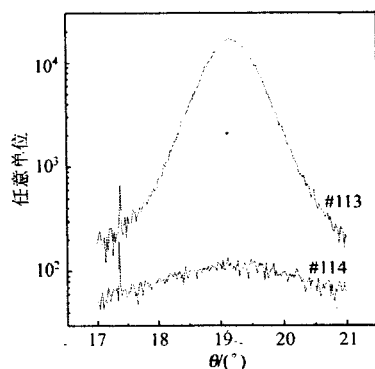


图 1 YBCO 薄膜(005)的摇摆曲线

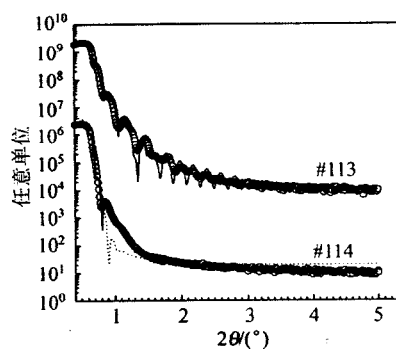


图 2 样品的反射率曲线及其模拟结果

○ 实验曲线, — 模拟结果.

#114 的半高宽明显大于 #113 的, 说明 YBCO 薄膜的结晶性能由于 ECO 而得到很大的改善. 众所周知, YSZ 和 YBCO 之间存在较大的晶格失配, 直接在 YSZ 上溅射 YBCO, 可能会导致二次晶粒的生成, 而且个别 YBCO 晶粒会沿着 a , b 方向生长, Ba 的扩散会导致中间相的生成等. 而 ECO 与 YBCO 晶格常数相差不大, 由 YSZ 和 YBCO 之间引起的应力或者其他别的缺陷均可以被 ECO 缓冲掉, 而且 ECO 的存在还可以阻止中间层 $BaZrO_3$ 的生成, 这一点后面反射率结果可证明.

图 2 为#113 和#114 的反射率曲线,通过对反射率曲线的模拟,可以得到多层膜中各层的厚度和原子密度以及表面和界面粗糙度,模拟计算结果见表 1. 从#113 的反射率曲线上可以观察到几个 Bragg 峰,而#114 上只能看到一个,说明#113 的界面比较平整.

从表中可以看出,每个样品的表面粗糙度均比其界面粗糙度大,可能是由于在制备过程中,高能量的粒子轰击表面,导致其表面粗糙度增大.#114 的表面粗糙度比#113 的大很多,根据经验,#113 比#114 多一层膜,其表面粗糙度应该大一些,结果正好相反,说明 ECO 起了相当重要的作用.高矩等人^[2]研究发现,YBCO 直接在 YSZ 上生长,在开始生长时,一些颗粒会优先生长,导致薄膜生长的不连续,形成所谓的岛状结构,而且薄膜生长起始状态对薄膜以后的形貌有很大的影响.在#113 中,ECO 与 YBCO 的晶格常数相差不大,晶格匹配较好,ECO 的表面比较平整,可以有效地防止 YBCO 直接在 YSZ 上生长的种种不利现象的发生,使得#113 的表面比较光滑.对于#114 样品,计算了 YBCO 和 YSZ 之间存在 BaZrO₃ 和没有 BaZrO₃ 两种情况,结果发现显然是 BaZrO₃ 存在

表 1 #113 和#114 的反射率模拟结果

名称	各个子层	原子密度(±0.001)	厚度/(±2Å)	表面和界面粗糙度
				$\sigma / \text{rms}(\pm 2\text{Å})$
#113	YBCO	0.075	255	$\sigma_{\text{air/YBCO}}=23$
	YBCO	0.071	15	$\sigma_{\text{YBCO/YBCO}}=3$
	ECO	0.075	408	$\sigma_{\text{YBCO/ECO}}=6$
	YSZ	0.088		$\sigma_{\text{ECO/YSZ}}=3$
#114	YBCO	0.075	400	$\sigma_{\text{air/YBCO}}=53$
	BaZrO ₃	0.070	65	$\sigma_{\text{YBCO/BZO}}=21$
	YSZ	0.087		$\sigma_{\text{BZO/YSZ}}=5$

的结果比较合理.证明在样品制备过程中,YBCO 和 YSZ 发生反应,生成了 BaZrO₃.该结果跟 Alarco^[7-9]等人的发现一致,而且也被我们的掠入射实验结果所证实.从上可知,ECO 的存在改善了 YBCO 的结晶性能和外延性,表面平整度也得到很大的提高.

扫描电镜可以用来比较直观的观察样品的表面形貌.对作为 YBCO 薄膜的缓冲层材料而言,表面是否平整是一个很主要的因素. ECO 不同于以前所用的 123 结构的缓冲层材料,它具有平整的表面和稳定的四方结构.图 3 是放大 35k 倍的 YBCO 薄膜的扫描

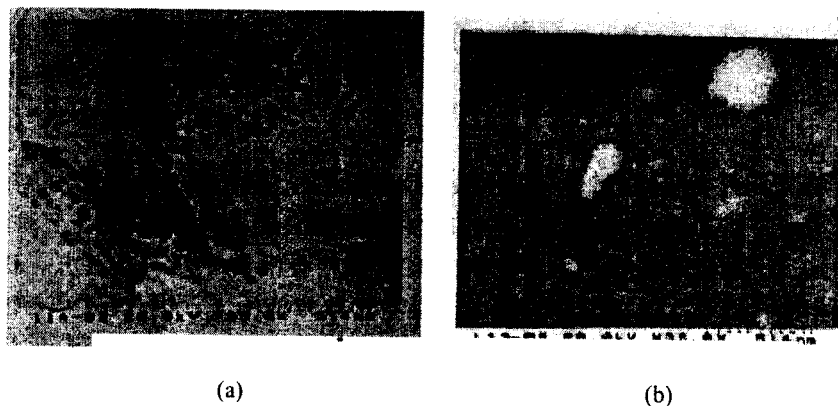


图 3 #113 和#114 的扫描电镜形貌图

电镜图 (a)为#114; (b)为#113)。从图 3(a)可以看到岛状结构, 一些大颗粒以及一些 a , b 取向生长的颗粒存在于#114 样品上, 因此样品的表面比较粗糙。相对于#114 而言, #113 样品的表面, 除了一些较小的坑外, 没有发现其他结构, 其表面平整性较好。ECO 的存在极大地提高了 YBCO 薄膜的表面性质。

4 结论

综上所述, 对于在 YSZ 上生长 YBCO 薄膜, ECO 是一种比较好的缓冲材料。它不仅可以提高 YBCO 薄膜的表面平整度, 改善 YBCO 薄膜的结晶性和外延性, 而且可以防止 YBCO 和 YSZ 之间化学反应的发生, 避免降低 YBCO 的超导性能。

该论文是在北京同步辐射实验室 (BSRF) 的支持下完成的, 另外还要感谢清华大学陶琨老师的帮助。

参考文献(References)

- 1 WEN J G, Traeholt C, Zandbergen H W et al. *Physica*, 1993, C218:29
- 2 GAO J, WONG W H, Xhie J. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67:2232; Chin C C, Morishita T, Sugimoto T. *J. Cryst. Growth*, 1993, 132:82
- 3 Terashima T, Shimura K, Bando Y. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67:1362
- 4 Grekhov I, Baydakova M, Borevich V et al. *Physica*, 1997, C276:18
- 5 GAO J, Klopman B B G, Reitsma A E et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71:2333; CHANG C C, WU X D, Ramesh R et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57:1815
- 6 Fisher B, Koren G, Genossar J et al. *Physica*, 1991, C176:75
- 7 Alarco J A, Brorsson G, Olin H et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75:3202
- 8 Tietz L A, Carter C B, Lathrop D K et al. *J. Mater. Res.*, 1989, 4:1072
- 9 GAO J, WONG W H. *Physica*, 1995, C251:330

Microstructural Characterization of YBCO Thin Films Grown on YSZ

LIU Cui-Xiu¹ CHEN Xiang-Ming¹ TANG Wei-Hua² WANG Yong¹ XU Ming¹
MAI Zhen-Hong¹ JIA Quan-Jie³ ZHENG Wen-Li³ JIANG Xiao-Ming³ GAO Ju²

1 (Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

2 (Department of Physics, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China)

3 (Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Ultrathin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with good crystallinity and superconductivity were prepared by a modified off-axis sputtering with an Eu_2CuO_4 buffer layer. The microstructure of YBCO thin films with or without buffer layer, were studied by using scanning electron microscopy and X-ray techniques. It was found that the epitaxy and crystallinity of the grown YBCO have been significantly enhanced by using the ECO buffer layer, and the surface of the YBCO films with buffer is more smooth. The results also show that the ECO buffer can efficiently block the interaction between YBCO and yttria stabilized ZrO_2 substrate.

Key words YBCO, X-ray techniques, microstructure