

高分子辅助化学溶液沉积法制备涂层导体 SrZrO₃(SZO)缓冲层

张欣¹, 王文涛¹, 张勇¹, 张敏¹, 张酣², 雷鸣¹, 赵勇^{1,3}

(1. 西南交通大学 超导与新能源研究开发中心 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031;

2. 北京大学 物理系, 北京 100871; 3. 新南威尔士大学 材料科学与工程学院, 澳大利亚 悉尼 2052)

摘要: 采用高分子辅助的化学溶液沉积法, 通过 720~800 °C 之间进行烧结成相, 分别在氩气和空气中 SrTiO₃ (STO) 单晶基底上沉积得到织构良好的 SrZrO₃ (SZO) 外延薄膜, 重点研究不同热处理气氛对 SZO 薄膜织构和表面微结构的影响。结果表明: 氩气中制得的 SZO 外延薄膜 *c* 轴取向较好, 且表面更加平整致密; 氩气中 770 °C 制备的 SZO 薄膜厚度超过 230 nm。而空气中制得的 SZO 薄膜表面呈现局部团聚和开裂。在氩气中采用高分子辅助的化学溶液沉积法有利于制备出低成本、高性能的涂层导体用单一 SZO 缓冲层。

关键词: 涂层导体; SrZrO₃ 缓冲层; 化学溶液沉积法; 织构

中图分类号: TB33; TB34; O511^{+.3}

文献标志码: A

Preparation of SrZrO₃ (SZO) buffer layer for coated conductors by polymer-assisted chemical solution deposition method

ZHANG Xin¹, WANG Wen-tao¹, ZHANG Yong¹, ZHANG Min¹, ZHANG Han², LEI Ming¹, ZHAO Yong^{1,3}

(1. Key Laboratory of Magnetic Levitation Technologies and Maglev Trains, Ministry of Education,

Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

3. School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052, NSW, Australia)

Abstract: The highly epitaxial SrZrO₃ (SZO) buffer layer was deposited on SrTiO₃ single crystal substrate both in Ar and in air by a polymer-assisted chemical solution deposition method at a temperature window of 720–800 °C, which is a temperature range suitable for mass preparation of coated conductors. The effects of different atmosphere on the quality of final SZO were investigated. The results show that SZO buffer layers yielded in argon displays a smooth and crack-free surface and a good in-plan and out-plan orientation. Especially, the thickness is beyond 230 nm. However, the agglomeration and cracks begin to appear when the SZO buffer layers are fabricated in air. Using polymer-assisted chemical solution deposition method and fabricating in argon may be an effective measure to obtain the thick and high quality single SZO buffer layers.

Key words: coated conductor; SrZrO₃ buffer layer; chemical solution deposition; texture

近年来, 高温超导材料的工业化生产与应用已日趋临近。第二代高温超导材料 REBa₂Cu₃O_{7-x} (简写成 REBCO, RE 为钕或镧系元素), 由于其优良的本征电磁特性, 其应用前景将较第一代高温超导材料更加广

阔^[1-2], 其中探索低成本的缓冲层材料制备工艺是第二代高温超导材料——涂层导体大规模应用的重要基础。人们研究了许多缓冲层材料, 包括 SrTiO₃^[3-4]、La₂Zr₂O₇^[5-6]、CeO₂^[7] 和 REBiO₃^[8-9] 等, 而缺乏高效率

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50872116, 51102199); 中央高校专项基础研究基金资助项目(SWJTU09ZT24)

收稿日期: 2011-12-20; **修订日期:** 2012-06-30

通信作者: 王文涛, 讲师, 博士; 电话: 028-87601142; E-mail: wtwang@swjtu.edu.cn

低成本的制备技术是制约其产业化和大规模应用的瓶颈, 为此, 人们做了大量探索, 其中之一就是探索价格低廉的缓冲层制备工艺^[10-11]。目前, 制备缓冲层的方法有物理气相沉积(PVD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)和化学溶液沉积(CSD)等。CSD 法具有成本低、操作相对简单、成分控制精确以及适合大面积沉积等独特优势, 已逐渐成为制备缓冲层和 REBCO 层的主要工艺方法和研究热点。

研究表明, 在 Ni 基金属上自氧化外延 NiO ^[12-17], 再在 NiO 上外延生长缓冲层和 REBCO 超导涂层的这一架构将是一种施之可行的架构, 而 SrZrO_3 缓冲层是迄今发现与 NiO 晶格最为匹配的缓冲层材料之一, NiO 立方晶体结构的晶格常数为 $0.418 \text{ \AA}$, SrZrO_3 立方晶体结构的晶格常数为 $0.408 \text{ \AA}$, 它们的晶格失配度只有 2.4% , SrZrO_3 能够较好地外延生长在 NiO 上。 SrZrO_3 缓冲层的成相温度相对较低, 这将进一步降低涂层导体的制备成本, 从而推动第二代高温超导带材的工业化进程^[18]。

目前, 国外已在 NiO 上和其他基底上成功制备出织构良好 SrZrO_3 的薄膜, 采用的方法主要为 PLD 法^[19-21], 所制得薄膜厚度为 $200\sim 400 \text{ nm}$, 而采用高分子辅助的化学溶液沉积法制备 SrZrO_3 薄膜还没见到有公开报道。单纯的 CSD 方法难以在较大的厚度范围内制备高品质的 SrZrO_3 缓冲层, 为此, 本文作者采用高分子辅助的化学溶液沉积法, 对制备具有较大厚度的 SrZrO_3 缓冲层进行了探索, 利用 SrTiO_3 单晶作基片, 分别在高纯 Ar (99.999%) 和空气下进行制备, 并在氩气中制备出具有高度外延特性、表面致密平整、厚度超过 230 nm 的 SrZrO_3 缓冲层薄膜。

1 实验

选用 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 $\text{SrTiO}_3(100)$ 单晶基片作基底。以丙酸作为溶剂, 以乙酸锶和乙酰丙酮锆作为前驱物。先将乙酸锶和乙酰丙酮锆搅拌溶于丙酸中后静置 10 min , 形成先驱溶液, 再加入聚乙烯醇缩丁醛(PVB), 搅拌使其溶解以提高溶液的黏度, 从而得到有机物体系。最终的溶液中离子浓度约为 $c(\text{Sr}^{3+})=c(\text{Zr}^{3+})=0.20 \text{ mol/L}$ 。缓冲层薄膜是通过匀胶机把前驱胶体旋涂在单晶基片上, 随后热处理得到的。薄膜涂敷以后先在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右干燥, 然后在 $\text{Ar}(99.999\%)$ 环境中以适当的升温速度在 $220\sim 620 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行连续的前驱液分解, 最后在氩气中 $720\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间退火。而另一

组样品在空气下进行制备, 退火温度都为 $720\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

取少量前驱胶体在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右缓慢蒸干成块状固体, 然后研磨成干燥细粉, 利用 Netzsch STA 449-C Jupiter 的 DSC/TGA 分析系统对样品进行差热性能的测试, 研究干凝胶粉的吸热放热效应和质量变化过程, 根据差热分析测试结果制定分解成相工艺。用 X 射线衍射(Philips X'Pert MRD)对薄膜进行结构和物相分析。织构情况通过 X 射线 ϕ 扫描和 ω 扫描进行表征, 所用光源为 $\text{CuK}\alpha$, 波长为 0.154 nm 。 SZO 缓冲层薄膜的表面微观形貌用环境扫描电镜(ESEM)来表征。原子力显微镜(AFM, Seiko Instrument Inc.)用来刻画 SZO 缓冲层的结晶质量和表面粗糙度。薄膜的厚度通过 Ambios-XP-2 台阶仪来测量。

2 结果与讨论

干凝胶粉的吸热放热效应和质量变化情况可通过 DSC 和 TGA 曲线分析研究(见图 1)。如图 1 中的 TGA 曲线所示, 在室温到 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 质量减少了 44% ; 在 $350\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 质量减少了 5.5% ; 从 $710 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 质量变化不明显。在 $170\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 由于存在前驱胶体的分解过程, 吸放热不均匀, 所以 DSC 曲线上波动较频繁, 并且 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 存在较强放热和吸热峰。在 $710 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后, TGA 曲线开始趋于平行横坐标, 表明基本分解完毕。依据以上结果, 确定整个工艺过程如下: 在室温到 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间缓慢干燥, 以适当的升温速度在 $220\sim 620 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间进行连续的前驱胶体分解, 然后再在 $720\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间进行成相热处理。本文作者着重研究成相热处理工艺在氩气(99.999%)和空气中对 SZO 外延薄膜质量的影响。

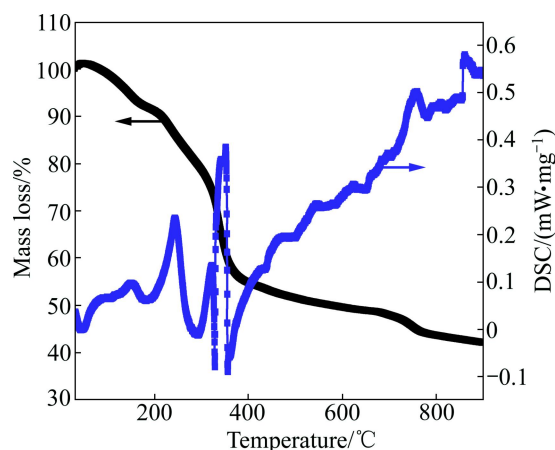


图 1 SrZrO_3 胶体的 DSC 和 TGA 曲线

Fig. 1 DSC and TGA curves of SrZrO_3 colloid

图 2(a)和(b)所示分别为不同温度下在氩气和空气中沉积在 STO 单晶基底上的 SZO 缓冲层的 XRD 谱。从图 2(a)和(b)可以看出,除了 STO 单晶片的衍射峰以外,所有薄膜均具有纯的 SZO(100)和(200)单晶衍射峰,显示了良好的 c 轴晶粒取向。此外,氩气中制得的薄膜具有更强的单晶衍射峰(见图 2(a)),表明薄膜具有最佳的 c 轴结构;并且在 770 和 800 °C 下制得的 SZO 的(100)和(200)峰均很强,说明在氩气气氛中 770 和 800 °C 下制得的样品均已成相充分。

图 2(c)所示为氩气和空气中制得的 SZO 缓冲层(200)单晶衍射峰相对强度随成相温度的变化情况。为了更加直观地描述出不同气氛下样品的结构情况,定义 $I_{(200)}^{SZO}/I_{(100)}^{STO}$ 为 SZO(200)峰强度值, $I_{(100)}^{STO}$ 为基底 STO(100)峰强度值, $\gamma = I_{(200)}^{SZO}/I_{(100)}^{STO}$, 即为 SZO 缓冲层(200)单晶衍射峰相对强度值。从图 2(c)可以看出,不论是在氩气中制备还是在空气中制备,两类薄膜的 γ 值都在 700 °C 达到最大值,说明 700 °C 制得的样品结构性能更好,进而表明 700 °C 可能是用高分子辅助化学溶液沉积法制备涂层导体 SrZrO_3 缓冲层的最适宜的温度。同时,由图 2(c)可以清晰地看出,在氩气中制备的 SZO 缓冲层的 γ 值明显都大于在空气中制备的

SZO 缓冲层的 γ 值,这充分说明氩气更加适合制备出结构良好的 SZO 缓冲层。

图 3 所示为不同温度下制得的 SZO 缓冲层表面的 SEM 像。从图 3 可以看出,氩气中制得的样品表面都很平整致密,无洞无缝(见图 3(a));而空气中制得的样品表面出现了大量的团聚,甚至孔洞和裂纹(见图 3(b))。分析认为,空气中氧分压大,有机物和羧酸盐会发生快速和剧烈的分解反应,从而造成局部分解不均匀,容易出现团聚和裂纹,进而造成成相不够完整。这也可能是空气中制备样品的单晶衍射峰没有氩气中制备样品的单晶衍峰强的原因。在氩气中更易制备出形貌平整致密、无洞无缝的 SZO 缓冲层。

为了更加详细和全面地了解氩气中制得的 SZO 薄膜样品的结构和形貌,对 770 °C 下制得的样品进行了 ϕ 扫描、 ω 扫描和原子力显微镜(AFM)的测试表征。见图 4(a)所示为 SZO 薄膜 770 °C 制备样品(101)峰的 ϕ 扫描结果,其半高宽(FWHM)为 1.014°,表明其有良好的面内结构;图 4(b)所示为其(200)峰的 ω 摇摆曲线的测试结果,其半高宽(FWHM)为 0.236°,显示薄膜的 c 轴取向一致性良好,有良好的面外结构;图 4(c)所示为其原子力显微镜(AFM)扫描结果,显示样品的

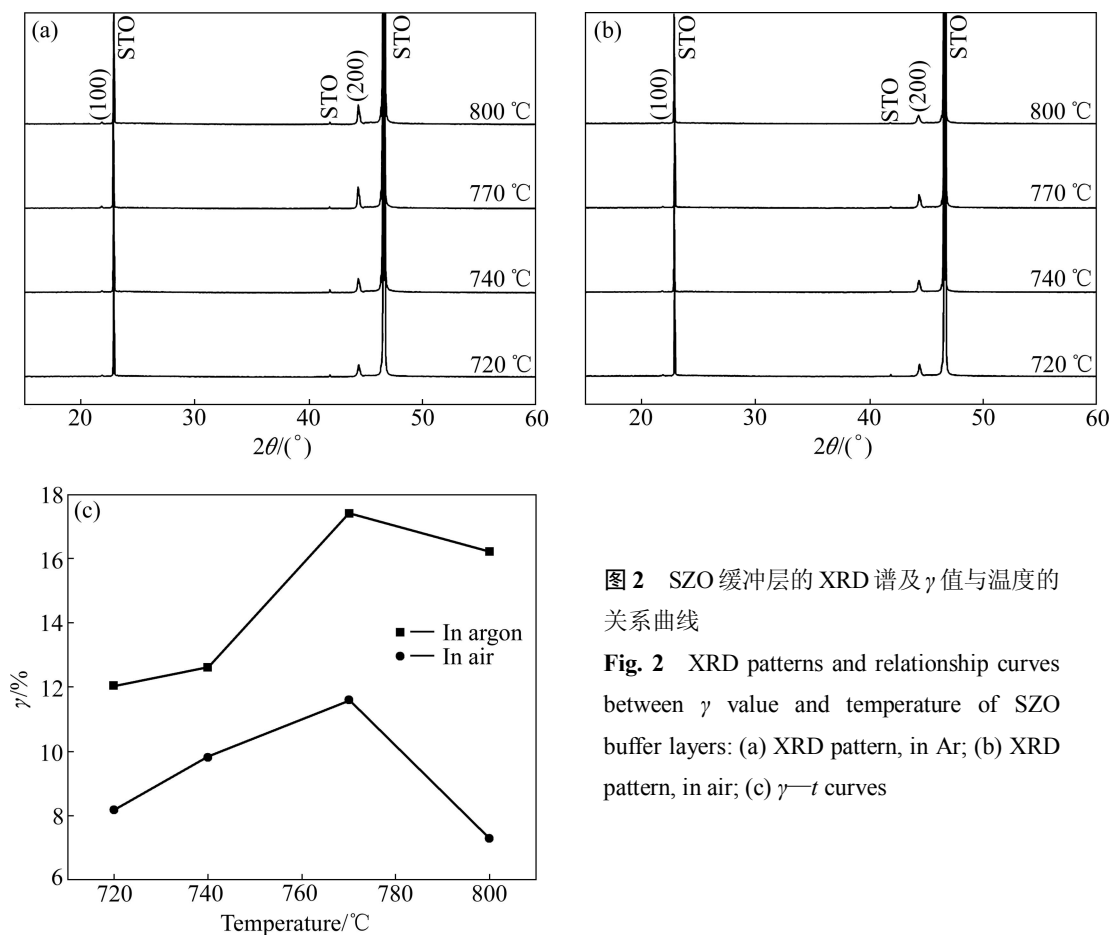


图 2 SZO 缓冲层的 XRD 谱及 γ 值与温度的关系曲线

Fig. 2 XRD patterns and relationship curves between γ value and temperature of SZO buffer layers: (a) XRD pattern, in Ar; (b) XRD pattern, in air; (c) γ - t curves

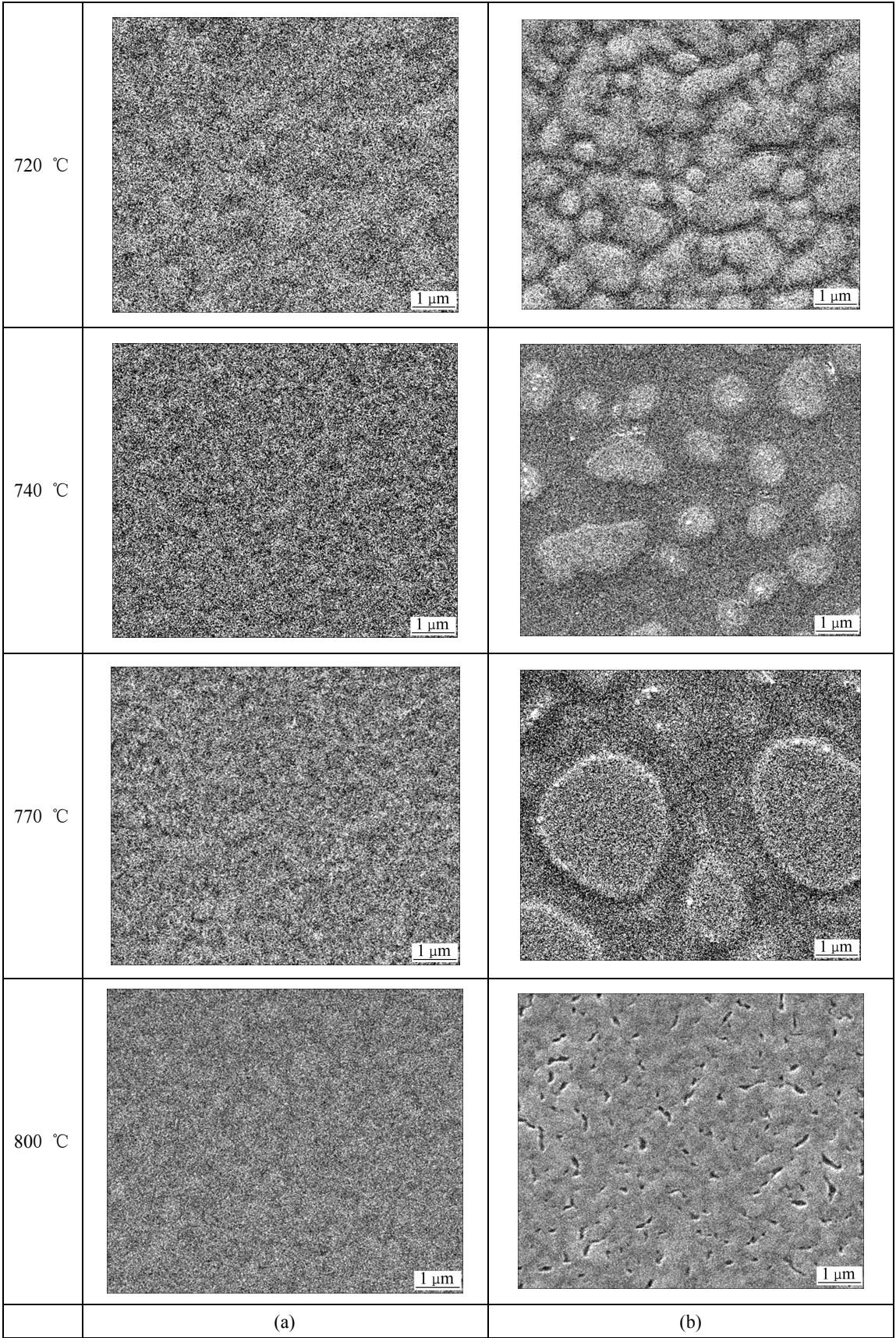


图 3 不同温度下 SZO 缓冲层表面的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of surfaces of SZO layers deposited on STO single crystal substrate at different temperatures: (a) In Ar; (b) In air

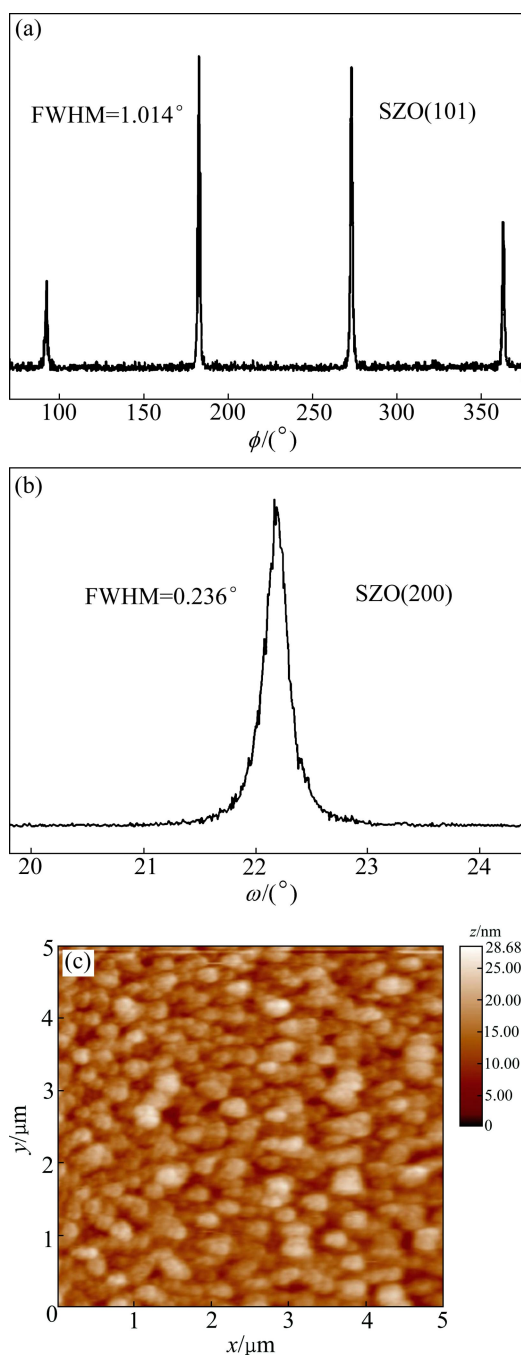


图4 氩气中 770 °C 下制得的 SZO 缓冲层

Fig. 4 SZO buffer layers fabricated in Ar at 770 °C: (a) ϕ scanning pattern, peak (101); (b) ω scanning pattern, peak (200); (c) AFM surface micrograph, 5 $\mu\text{m}\times 5 \mu\text{m}$

薄膜表面均方根粗糙度(R_{rms})为 3.68 nm, 晶粒整齐有序, 表面平整, 有利于后续超导层的生长。

良好的织构性能和平整致密、无洞无缝的表面形貌是缓冲层所要具备的重要性能, 而薄膜的厚度也是评价缓冲层性能的一个非常重要的方面, 薄膜相对较厚将更有效地阻止 REBCO 层和金属基板之间的化学

扩散^[22-23]。图 5 所示为氩气中 770 °C 制得的 SZO 缓冲层的台阶仪测试结果。由图 5 可知, SZO 薄膜的厚度达到了 230 nm。由此可见, 用高分子辅助的化学溶液沉积法所获得的 SZO 缓冲层有望作为单一缓冲层可有效地阻止金属基板向超导层的扩散。

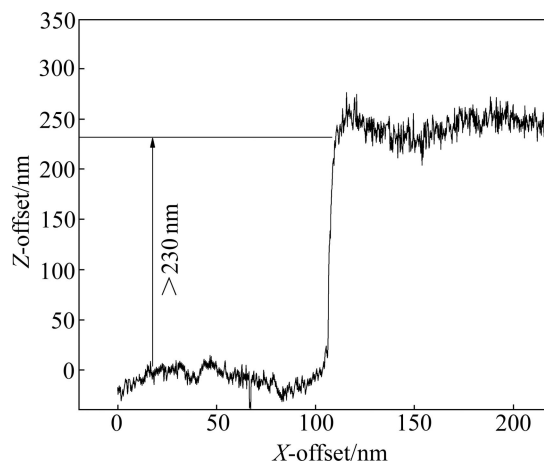


图5 氩气中 770 °C 下制得的 SZO 缓冲层的台阶仪测试结果

Fig. 5 Surface profile result of SZO buffer layer fabricated at 770 °C in Ar

3 结论

1) 利用高分子辅助化学溶液沉积法在 SrTiO_3 (STO) 单晶基底上成功制备出一系列表面致密平整、无空洞裂纹、并具有良好的 c 轴织构的 SrZrO_3 缓冲层薄膜。

2) 探索了成相温度及制备气氛对外延 SrZrO_3 缓冲层薄膜性能的影响, 发现在氩气气氛中 770 °C 的成相温度更易制备出具有良好织构, 表面平整致密, 无洞无缝的 SrZrO_3 缓冲层薄膜。

3) 所制得的 SrZrO_3 缓冲层膜厚达到 230 nm。充分表明, 在氩气中采用高分子辅助化学溶液沉积法容易制得具有可观厚度的 SrZrO_3 缓冲层薄膜, 并可作为潜在的单一缓冲层有效地阻止 REBCO 层和金属基板之间的化学扩散, 从而大大降低高温超导涂层导体的制备成本。

REFERENCES

- [1] WATANABE T, IWAI H, MUROGA T, MIYATA S, YAMADAA Y, SHIOHARA Y. Advances in coated conductor development at SRL-nagoya coated conductor center [J]. Physica C, 2004, 419: 412-414.

- [2] OBRADORS X, PUIG T, POMAR A, SANDIUMENGE F, MESTRES N, COLL M, CAVALLARO A. Progress towards all-chemical superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors [J]. *Supercond Sci Technol*, 2006, 19: 13–26.
- [3] SATHYAMURTHY S, SALAMA K. Processing aspects of MOD strontium titanate buffer layers for coated conductor applications [J]. *Physica C*, 2002, 377(3): 208–216.
- [4] SIEGAL M P, CLEM P G, DAWLEY J T, ONG R J, RODRIGUEZ M A, OVERMYER D L. All solution-chemistry approach for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2710–2712.
- [5] ENGEL S, KNOTH K, HÜHNE R, SCHULTZ L, HOLZAPFEL B. An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured CeO_2 cap layers on $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -buffered long lengths of biaxially textured Ni-W substrates for YBCO-coated conductors [J]. *Supercond Sci Technol*, 2005, 18: 1385–1390.
- [6] 王 榕, 索红莉, 陈艳玲, 刘 敏, 赵 跃, 叶 帅, 高忙忙, 周美玲. 化学溶液法制备涂层导体过渡层 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 厚膜的研究[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(2): 396–400.
WANG Rong, SUO Hong-li, CHENG Yan-ling, LIU Min, ZHAO Yue, YE Shuai, GAO Mang-mang, ZHOU Mei-ling. Fabrication of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thick layers by chemical solution deposition for coated conductors [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(2): 396–400.
- [7] 河 东, 索红莉, 赵 跃, 高忙忙, 刘 敏, 叶 帅, 祝永华, 王 榕, 马 麟, 周美玲. 在 NiW 合金基底上用化学溶液法制备 $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 过渡层[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37: 165–168.
HE Dong, SUO Hong-li, ZHAO Yue, GAO Mang-mang, LIU Min, YE Shuai, ZHU Yong-hua, WANG Rong, MA Lin, ZHOU Mei-ling. Fabrication of CeO_2 capped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers on NiW substrate via chemical solution deposition process [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37: 165–168.
- [8] 孙瑞萍, 李 果, 蒲明华, 王文涛, 赵 勇. 涂层导体 $\text{DyBiO}_3(\text{DBO})$ 缓冲层的低温制备[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(5): 901–904.
SUN Rui-ping, LI Guo, PU Ming-hua, WANG Wen-tao, ZHAO Yong. Low temperature processing technology for preparation of potential DyBiO_3 buffer layers of coated conductors [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(5): 901–904.
- [9] 张 欣, 蒲明华, 张 红, 雷 鸣, 张 勇, 赵 勇. 化学溶液沉积法制备涂层导体 $\text{SmBiO}_3(\text{SBO})$ 缓冲层的研究[J]. *低温物理学报*, 2011, 33(4): 83–86.
ZHANG Xin, PU Ming-hua, ZHANG Hong, LEI Ming, ZHANG Yong, ZHAO Yong. The research on preparation of SBO buffer layers for coated conductors by chemical solution deposited methods [J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2011, 33(4): 83–86.
- [10] PHILLIPS J M. Substrate selection for high-temperature superconducting thin films [J]. *J App Phys*, 1996, 79: 1829–1848.
- [11] BHUIYAN M S, PARANTHAMAN M, SALAMA K. Solution-derived textured oxide thin films [J]. *Supercond Sci Technol*, 2006, 19: 1–21.
- [12] EICKEMEYER J, SELBMANN D, HÜHNE R, WENDROCK H, HANISCH J, GUTH A, SCHULTZ L, HOLZAPFEL B. Elongated grains in textured substrate tapes and their effect on transport currents in superconductor layers [J]. *Applied Physics Letter*, 2007, 90: 012510–012513.
- [13] WANG R P, WANG H H, ZHOU Y L, PAN S H, LIU C F, WU X, LIU D M, ZHANG P X, ZHOU L. Self-oxidized NiO on cube-textured Ni for YBCO coated superconductor [J]. *Physica C*, 2000, 339(3): 166–170.
- [14] EICKEMEYER J, SELBMAN D, WENDROCK H, HÜHNE R, HÄNISCH J, HOLZAPFEL B. Pre-oxidized cube textured nickel tapes for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ coated conductors [J]. *Physica C*, 2007, 460/462: 1411–1412.
- [15] YUAN G, YANG J, SHI K. Epitaxial buffer layers on Ni and Cu-Ni substrates for Y-Ba-Cu-O film [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2001, 11: 3382–3384.
- [16] WATANABE T, MATSUMOTO K, MAEDA T, TANIGAWA T, HIRABAYASHI I. Long length oxide template for YBCO coated conductor prepared by surface-oxidation epitaxy method [J]. *Physica C*, 2001, 357/360: 914–922.
- [17] HÜHNE R, SELBMANN D, EICKEMEYER J, HÄNISCH J, HOLZAPFEL B. Preparation of advanced buffer layer architectures for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ coated conductors based on surface oxidized Ni tapes [J]. *Physica C*, 2007, 460/462: 1413–1414.
- [18] PARANTHAMAN M P, SATHYAMURTHY S, BHUIYAN M S, GOYAL A, KODENKANDATH T, LI X, ZHANG W, THIEME C L H, SCHOOP U, VEREBELYI D T, RUPICH M W. Improved YBCO coated conductors using alternate buffer architectures [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2005, 15(2): 2632–2634.
- [19] HÜHNE R, HOLZAPFEL B, KURSUMOVIC A, EVETTS J E, CAVALLARO A, SANDIUMENGE F, POMAR A, PUIG T, OBRADORS X. Preparation of MZrO_3 ($M=\text{Ba}, \text{Sr}$) buffer layers on surface oxidized Ni/NiO templates by PLD and MOD [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2005, 15(2): 3024–3027.
- [20] MIU D, MARTINEZ J C, MAIER M, ADRIAN H. Pulsed laser deposition of SrZrO_3 as a buffer layer for ferroelectric thin films [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, 8(1): 24–26.
- [21] KAMITANI A, WAKANA H, ADACHI S, TANABE K. Investigation of BaZrO_3 and SrZrO_3 insulating layers on La-YBCO ground plane for high- T_c devices [J]. *Physica C*, 2004, 412/414: 1414–1418.
- [22] PARANTHAMAN M P, SCHOOP U. Doped LZO buffer layers for laminated conductor: US7683010 [P]. 2010-03-23.
- [23] ENGEL S, KNOTH K, HÜHNE R, SCHULTZ L, HOLZAPFEL B. An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured CeO_2 cap layers on $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -buffered long lengths of biaxially textured Ni-W substrates for YBCO-coated conductors [J]. *Supercond Sci Technol*, 2005, 18: 1385–1390.

(编辑 何学锋)