

# 热处理参数对 LZO 膜外延生长的影响

于泽铭, 王 耀, 金利华, 李成山, 张平祥

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 研究了热处理参数对 LZO 膜外延生长的影响。结果显示实验条件范围内, 升高热处理温度、延长热处理时间和加快升温速度有利于提高 (400)<sub>LZO</sub> 衍射峰的强度。相对于热处理温度、热处理时间和升温速度, LZO 膜的织构类型对热处理时的氧分压十分敏感, 氧分压直接影响到能否制备出具有单一织构成分的 LZO 膜。进一步分析显示, 传统的形核生长理论可以很好地解释热处理温度、热处理时间和升温速度对 LZO 膜外延生长的影响。增加氧分压对 LZO 膜的外延生长存在双重作用, 一方面提高氧分压可以降低膜中的积碳量, 有利于 LZO 晶粒的长大, 但另一方面, 提高氧分压降低膜中的积碳后将导致对自发形核长大过程的抑制作用减弱, 最终使得 LZO 膜不具有单一的立方织构。因此, 更合理地控制/改变不同热处理阶段的氧分压才能在改善 LZO 膜生长动力学的同时又不影响其外延生长。

**关键词:** La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(LZO)缓冲层; 化学溶液沉积技术; 外延生长

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2683-04

采用多技术组合开发具有多层膜结构的涂层导体<sup>[1-3]</sup>是目前高温超导材料的研究热点。国内外的研究结果表明<sup>[4-6]</sup>, TFA-MOD (metalorganic deposition method using trifluoroacetates)技术是开发超导层低成本制备技术的最佳选择, 但对于缓冲层来说, 无论是结构或是制备技术, 还处于不断优化和发展之中。

在众多氧化物中, 仅有少量氧化物可以采用化学溶液沉积技术在金属基带上制备出具有良好织构取向的氧化物膜<sup>[7-10]</sup>, 其中以 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO) 为代表。LZO 是一种很稳定的氧化物, 其立方晶格常数为 0.382 nm, 与 NiW 基带 (失配度: -7.8%) 和 YBCO (失配度: -0.8%) 都有很好的晶格匹配性。因此, 在开发缓冲层低成本制备技术时, 众多的研究者都特别关注 LZO 膜的制备技术<sup>[11-14]</sup>。

从技术上说, 通过优化制备过程参数可以制备出具有良好立方织构取向的 LZO 膜<sup>[11-14]</sup>, 但对 LZO 膜的外延生长机制, 目前还没有很好的解释。本实验首先对改变热处理温度、热处理时间、升温速度和氧分压 4 个参数对 LZO 膜外延生长的影响进行研究, 然后分析各热处理参数对 LZO 膜外延生长的影响权重。

## 1 实 验

将乙酰丙酮镧与乙酰丙酮锆按镧与锆原子比为 1:1 混合均匀后溶于丙酸中, 溶液浓度控制为 0.2 mol/L<sup>[15]</sup>。

以丙酮做为介质, 在超声清洗器中清洗 Ni-5at%W (Ni5W) 合金基带 15 至 20 min。清洗完毕后立刻利用热风吹干基带。

采用旋涂技术, 将前驱溶液涂敷在 Ni5W 金属基带表面。旋涂过程工艺参数为: 转速 2500 r/min、加速度 3000 r/s; 旋涂时间 30 s。旋涂后的样品在 80 °C、空气条件下干燥 2 min, 获得带有前驱膜的样品。将带有前驱膜的样品在不同条件下(不同气氛、不同热处理温度、不同热处理时间和不同升温速度)进行热处理。

热处理后的样品采用 XRD 分析技术分析样品的织构特性。考虑到 LZO 晶体结构的高度对称性, 本实验以 LZO 膜  $\theta-2\theta$  曲线中的 (400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度表征 LZO 膜的织构特性。作者认为 Ni5W 的特性是一致的, 因此在分析 LZO 衍射峰时, 以 Ni5W 的 (200) 衍射峰强度为基础归一化不同样品 (400)<sub>LZO</sub> 衍射峰的强度, 通过比较不同热处理条件制备的样品的 (400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度的变化程度, 判定热处理参数的影响权重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热处理参数对 LZO 膜外延生长的影响

前期研究结果<sup>[14, 16]</sup>显示热处理过程中保护性气体的流动情况对 LZO 膜的织构类型有很大影响, 因此本研究过程中将气体的流量控制为 48 L/h, 以便消除气体流动的影响。

收稿日期: 2015-10-10

基金项目: 国际合作项目 (2012DFA50780); 陕西省创新团队项目 (2013KCT-07)

作者简介: 于泽铭, 男, 1973 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: zeming.yu@c-nin.com

图 1 给出了热处理温度对 LZO 膜结构特性的影响 (热处理时间为 40 min、升温速度为 600 °C/h)。从图中可以看出,所有样品的  $\theta$ - $2\theta$  曲线上仅有(400)衍射峰,同时随着热处理温度的增加,(400)<sub>LZO</sub> 衍射峰的强度不断增强。与 800 °C 处理的样品相比,当热处理温度为 900 °C 时,(400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度增加了 50%,而当热处理温度高于 900 °C 时,(400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度基本保持一致。

由图 1 中的结果可知,当热处理温度高于 900 °C 时,热处理温度的影响变得不明显,因此,在研究其他热处理参数影响时,热处理温度选择为 950 °C。前期研究结果显示<sup>[17]</sup>,热处理 40 min 就可获得表面特性良好的 LZO 膜。考虑到热处理时间越短,样品性能对升温速度越不敏感,越有利于实现辊到辊动态热处理。因此,在本实验中分别选择热处理 10 min 和降低升温速度 (300 °C/h) 作为实验点,进行对比实验。图 2 和图 3 给出了热处理 10 min 和升温速度为 300 °C/h 时 LZO 膜的  $\theta$ - $2\theta$  扫描曲线。为了比较方便,也将热处理 40 min 获得样品的  $\theta$ - $2\theta$  曲线分别绘制在图 2 与图 3 中。由图 2 和图 3 中的结果可知,实验中选择的热处理时间和升温速度不影响 LZO 膜的织构类型,LZO 膜都具有良好的 *c* 轴取向。但与 800 °C 处理 40 min 获得的 LZO 膜的 (400)<sub>LZO</sub> 衍射峰相比,在 950 °C 条件下即使仅热处理 10 min,所获得的样品的(400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度也增加了 1 倍。也就是说当热处理温度足够高时,LZO 膜的外延生长速度十分迅速。延长热处理时间可使 (400)<sub>LZO</sub> 衍射峰的强度有所提高 (约 20%),但效果不如增加热处理温度明显。对于改变升温速度,LZO 膜的特性变化也不大,降低升温速度仅改变了 10% 左右的衍射峰强度。这说明 LZO 膜的织构特性对升温速度的依赖关系明显小于对热处理温度的依赖关系。

综上所述,对于热处理过程中的 3 个基本参数,热处理温度对 LZO 膜的外延生长影响最大,热处理时间次之,热处理过程中升温速度的影响最不明显。

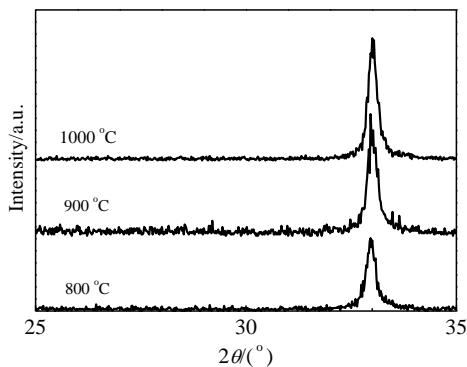


图 1 不同温度处理样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples heated at different temperatures

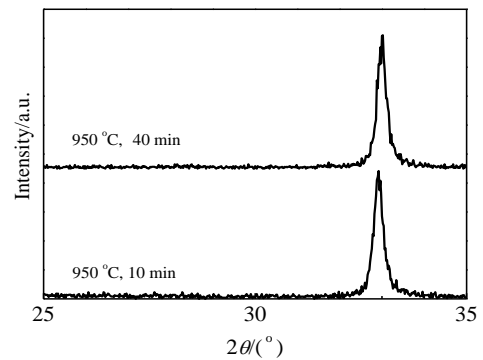


图 2 热处理时间对(400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度的影响

Fig.2 Influence of heating time on the intensities of (400) peaks

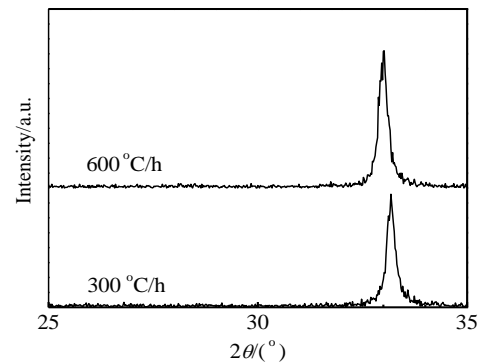


图 3 升温速度对(400)<sub>LZO</sub> 衍射峰强度的影响

Fig.3 Influence of heating rate on the intensities of (400) peaks

有机前驱物分解过程中,氧分压的变化直接影响了前驱物的热解过程,进而影响到氧化物膜的晶化生长过程。实验过程中比较了 4 种氧含量不同的气氛 (Ar-5% $H_2$ 、Ar-5% $H_2$  与 Ar 的混合气体(混合比例 1:1)、Ar-5% $H_2$  与 Ar-200  $\mu$ L/L  $O_2$  (混合比例 1:1) 的混合气体、Ar) 对 LZO 膜外延生长的影响。热处理前,采用氧分析仪分析了出口处气体的氧含量。4 种气体的氧含量分别为: 7.1, 10.3, 16.8 以及 60  $\mu$ L/L。图 4 给出了 4 种条件下获得的样品的  $\theta$ - $2\theta$  扫描曲线。从图 4 中可发现,热处理过程中,升高氧分压导致 LZO 膜的  $\theta$ - $2\theta$  曲线上出现明显的(222)衍射峰,在 Ar 气氛中处理的样品的  $\theta$ - $2\theta$  曲线还出现了由于基带被氧化而形成的其它相的衍射峰。根据粉末衍射数据可知,LZO 粉末的  $I(400)/I(222)$  比值为 0.6。本实验结果显示,除 Ar 气氛条件下处理的样品外,ArH/Ar、AH/ArO 气氛中处理的样品的  $I(400)/I(222)$  比值分别为 1.09 和 1.53。样品的  $I(400)/I(222)$  比值都大于 0.6 说明 2 个样品中的 LZO 膜

中同时存在外延生长部分和随机生长部分。

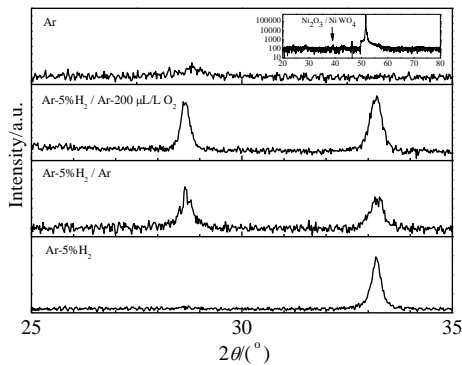


图 4 氧分压对(400)<sub>LZO</sub>衍射峰强度的影响

Fig.4 Influence of oxygen partial pressure on the intensities of (400) peaks for LZO films

## 2.2 热处理参数影响分析

采用化学溶液沉积技术制备氧化物膜的过程本质上是氧化物形核生长过程。提高热处理温度将降低体系的自由能差,这有利于抑制在 LZO 膜内部发生的自发形核长大过程。此外,提高热处理温度也有利于原子的扩散。因此在相同的热处理时间内,随热处理温度的升高,具有立方织构取向的晶粒可以快速长大。其结果表现为(400)<sub>LZO</sub>衍射峰的强度随温度的升高而增强。一般认为 LZO 膜的外延生长过程起始于 LZO/Ni5W 基带的界面处。如果热处理温度足够高,使得具有立方织构取向的 LZO 层可以快速从 LZO/Ni5W 基带的界面处一直生长至 LZO 膜的上表面。在不发生二次再结晶的条件下,进一步提高热处理温度将减弱热处理温度的影响。由上述讨论可知,热处理温度为 800 °C 时,样品表层的 LZO 层应该不具有立方织构。这一推测可以从文献[11]中的结果得到佐证。当热处理温度高于 900 °C 时, LZO 膜表层也具有很好的立方织构,这一点在作者前期的研究结果中已经得到了证实<sup>[17]</sup>,因此当热处理温度高于 900 °C 时,随温度的升高,(400)<sub>LZO</sub>的衍射峰强度变化不大。

从图 2 中的结果可知,延长热处理时间对提高(400)<sub>LZO</sub>衍射峰强度的作用不大,这说明 LZO 膜在高温阶段的外延速度十分迅速。考虑到非晶膜向晶化膜转变是一个热激活形核长大过程,升高热处理温度有利于原子的跃迁,因此虽然在 950 °C 仅热处理了 10 min,形成的 LZO 膜的衍射峰也比 800 °C 处理 40 min 后获得的样品的衍射峰强度高。

对于热处理过程中升温速度的影响,认为主要是因为通过加快升温速度,使得样品快速进入高温区,减少

了样品在低温区的停留时间,有利于抑制在膜内发生的自发形核长大,保证从 LZO/Ni5W 基带界面处开始的外延层快速生长。在本实验中,对于低升温速度条件下制备的样品来说,虽然从  $\theta$ - $2\theta$  曲线上并未发现(222)<sub>LZO</sub>衍射峰,表明样品具有很好的单一立方织构,但低升温速度不利于提高样品的制备效率,同时也可能影响到样品的织构锐利度<sup>[18]</sup>,因此高温速度更有利。

前期的研究结果表明<sup>[14]</sup>,改善前驱膜的分解动力学条件是获得具有立方织构 LZO 膜的关键。究其原因主要是因为还在还原性气氛中,部分含碳气体被分解,在膜中形成积碳。如果膜中存在大量积碳,将导致 LZO 晶粒的长大过程受到抑制,外延 LZO 层不能快速从 LZO/Ni5W 界面处外延至 LZO 膜上表面,使得在 LZO 膜中上部发生的自发生长过程得以充分进行,最终导致无法获得具有单一织构的 LZO 膜。通过改善 LZO 前驱膜的分解动力学条件,可以有效地降低积碳的生成量,使得从 LZO/Ni5W 界面处开始的外延过程能够快速外延至 LZO 膜的上表面,形成具有良好织构特性的 LZO 膜。

通过增加热处理过程中的氧分压同样可以阻碍积碳的生成,这将有利于 LZO 晶粒的生长。XPS 结果显示,Ar-5%H<sub>2</sub>气氛中制备的样品表面碳含量为 25.87 at%,而在 ArH/ArO 气氛条件下获得的样品表面的碳含量降为 17.03 at%。实验结果显示(图 4),相对于 ArH/Ar 条件下制备的样品,ArH/ArO 气氛条件下获得的样品的衍射峰强度有明显的增加。这说明增加热处理过程中的氧分压可以有效改善 LZO 晶粒的生长动力学。

升高热处理过程的氧分压降低了 LZO 膜中的积碳量,有利于 LZO 晶粒的长大,但升高氧分压也产生一个不利影响。积碳阻碍了 LZO 晶粒的长大,意味着在 LZO 膜中上部发生的自发形核长大过程也受到了抑制。如果积碳从膜的上表面向下呈不断减少的分布,则积碳对外延 LZO 晶粒的生长过程的抑制作用小于对在膜中上部发生的自发形核生长的抑制作用。这将有利于 LZO 膜形成良好的立方织构。当提高热处理过程中的氧分压时,降低了膜中的积碳含量。这使得积碳对在膜上部发生的自发形核长大过程的抑制作用减弱,进而影响到最终 LZO 膜的织构类型。也就是说提高热处理过程中的氧分压有利于降低膜中的积碳量,但带来的不利影响是,改变了膜中的积碳含量,导致对自发形核长大的抑制作用减弱,使得最终的 LZO 膜不具有单一的立方织构。由上述分析可知,在制备样品不同阶段更进一步精确控制或调整氧分压可以实现提高 LZO 晶粒生长速度的同时,又不影响 LZO 膜的外延生长。

## 3 结 论

1) 通过研究热处理温度、热处理时间、升温速度和氧分压对 LZO 膜外延生长的影响, 可知氧分压对能否制备出具有单一立方织构 LZO 膜的影响最大。

2) 氧分压具有双重作用, 提高热处理过程中的氧分压可以降低膜中的积碳量, 有利于 LZO 晶粒的长大, 但简单地增加热处理过程中的氧分压, 在降低膜中积碳量的同时, 也减弱了对自发形核长大过程的抑制作用, 最终使得 LZO 膜不具有单一的立方织构。因此, 只有更合理地控制/改变不同热处理阶段的氧分压, 才能在改善 LZO 膜生长动力学的同时又不影响 LZO 膜的外延生长。

#### 参考文献 References

- [1] Iijima Y, Tanabe N, Kohno O *et al. Appl Phys Lett*[J], 1992, 60(6): 769
- [2] Norton D P, Goyal A, Budai J D *et al. Science*[J], 1996, 274(5288): 755
- [3] Rupich M W, Zhang W, Li X *et al. Physica C*[J], 2004, 412-414: 877
- [4] Obradors X, Puig T, Pomar A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2004, 17: 1055
- [5] Zhang W, Rupich M W, Schoop U *et al. Physica C*[J], 2007, 463-463: 505
- [6] Izumi T, Yoshizumi M, Miura M *et al. Physica C*[J], 2009, 469: 1322
- [7] Siegal M P, Clem P G, Dawley J T *et al. Appl Phys Lett*[J], 2002, 80(15): 2710
- [8] Venkataraman K, Hellstrom E E, Paranthaman M *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2005, 15(2): 3005
- [9] Bhuivan M S, Paranthaman M P, Sathvamarthv S *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16: 1305
- [10] Chirayil T G, Paranthaman M, Beach D B *et al. Physica C*[J], 2000, 336: 63
- [11] Knoth K, Huhne R, Oswals S *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2005, 18: 334
- [12] Caroff T, Morlens S, Abrutis A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2008, 21: 075 007
- [13] Sathyamurthy S, Paranthaman M, Zhai H Y *et al. J Mater Res*[J], 2004, 19(7): 2117
- [14] Yu Z M, Odier P, Morlens S *et al. J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2010, 54: 363
- [15] Yu Z M, Odier P, Ortega L *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2006, 130: 126
- [16] Tang Xiaodong(唐晓东), Yu Zeming(于泽铭), Li Chengshan(李成山) *et al. Chinese Journal of Low Temperature Physics*(低温物理学报)[J], 2011, 33(5): 332
- [17] Yu Zeming (于泽铭), Zhou Lian (周 廉), Zhang Pingxiang (张平祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S): 199
- [18] Yu Zeming (于泽铭). *Thesis for Doctorate*(博士学位论文)[D]. Shenyang: Northeast University, 2008

## Influence of Heat-treatment Parameters on the Epitaxial Growth of LZO Film Deposited by CSD Process

Yu Zeming, Wang Yao, Jin Lihua, Li Chengshan, Zhang Pingxiang  
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Influences of four parameters of CSD (chemical solution deposition) process to deposit LZO films on the epitaxial growth of the LZO films were studied. The results indicate that the intensity of (400) peak increases with increasing of the heating temperature, heating time and heating rate. The texture of LZO film is very sensitive to oxygen partial pressure during heat-treatment, and the oxygen partial pressure is more important than other parameters in obtaining a cube-textured LZO film. The influence of heating temperature, heating time, and heating rate could be explained by the classic nucleation and growth theory. However, oxygen partial pressure has a dual role, one is to decrease the content of residual carbon in the film, which is good for the growth of LZO grains, and the other is to weaken the inhibition of the spontaneous nucleation and growth of LZO grains due to decreasing of the content of residual carbon in the film, and finally the texture of LZO film is not a cube texture. So controlling or modifying the oxygen partial pressure at the different stages of heat-treatment may be a key to improving the kinetic of LZO grains and to not influencing the epitaxial growth of LZO film.

**Key words:**  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) buffer layer; chemical solution deposition; epitaxial growth

---

Corresponding author: Yu Zeming, Ph. D., Senior Engineer, Superconducting Material Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: zeming.yu@c-nin.com