

织构金属衬底上 CSD-SrTiO₃ 薄膜的制备

王 耀, 李成山, 冯建情, 于泽铭, 金利华, 王 辉, 张平祥

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 涂层导体是发展 77 K 液氮温区强磁场下电力应用的实用化关键材料。由于缓冲层层数增加会导致控制生长、微观组织和界面结构的难度增大, 所以简化缓冲层结构对涂层导体制备工艺的简化和成本的降低非常重要。本研究探索了低成本的化学溶液沉积 (CSD) 技术制备 SrTiO₃ (STO) 缓冲层过程中前驱液热分解行为以及薄膜制备工艺路线对薄膜外延生长的影响, 通过选取恰当的前驱液以及引入籽晶层沉积的方法最终获得了具有良好 *c* 轴织构且表面光滑的 STO 薄膜。

关键词: 涂层导体; 缓冲层; 化学溶液沉积

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2679-05

第 2 代高温超导涂层导体是实现氧化物高温超导材料在液氮温区强磁场应用的关键材料, 因此近年来受到国际各大研究机构的广泛关注, 它是由金属基带、缓冲层、超导层和保护层组成的多层膜结构复合材料^[1-3]。由于在该结构中金属基带和超导层之间存在很大的晶格失配和严重的原子扩散, 因此必须在二者之间沉积复杂的多层膜结构缓冲层来实现织构传递和阻隔扩散的作用。目前国际上常采用多种沉积方法制备 3~5 层结构的氧化物膜来承担缓冲层的功能^[4-7]。然而, 随着缓冲层层数的增加, 控制生长、微观组织和界面结构的难度也就越大, 因此简化缓冲层结构甚至采用单层膜结构的缓冲层一直是人们努力的目标, 另一方面, 缓冲层结构的简化也会使其制备技术单一化, 因此, 单缓冲层的制备就成为了高温超导涂层导体界的追求目标^[8,9]。由于一般简单金属氧化物对阳离子和氧空位缺陷的容忍程度是有限的, 因此大多数氧化物很难成为单缓冲层的备选材料。另外, 一些氧化物与 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) 之间严重的互混扩散反应也制约了其成为单缓冲层。目前比较成功的例子是美国桑地亚国家实验室开发的 SrTiO₃(STO)单缓冲层。由于 STO 的本征氧扩散系数非常小, 其与 NiW 合金基带的化学相容性非常好, 而且其与 YBCO 也有着较小的晶格失配度以及良好的化学和结构相容性, 所以使得在其上制备高性能的超导层成为可能^[10,11]。

目前缓冲层的制备技术主要包括两大类, 一类是

以真空技术为基础的物理气相沉积 (PVD), 另一类则是以非真空技术为基础的化学溶液沉积 (CSD)。尽管采用 PVD 技术可以制得高性能的涂层导体缓冲层, 然而, 涂层导体的大规模应用还依赖于其制备技术的简化和制备成本的降低, 因此 CSD 技术制备缓冲层一直为人们所重视^[12-14]。为了发展单缓冲层, 人们已经探索了 CSD 技术采用多种前驱液制备 STO 膜, 目前在 Nb 掺杂的 STO 缓冲层上采用 CSD 技术所沉积 YBCO 超导层的临界电流密度可以达到 1 MA/cm², 然而, 需要指出的是人们大多采用的是金属有机醇盐来作为前驱物配制的前驱液, 然而醇盐在空气中极易吸水, 导致前驱液的配制条件较为苛刻^[15,16]。因此, 作者通过对比研究 3 种不同前驱液采用两种技术路线所制得 STO 薄膜的外延生长情况试图探索一种新工艺来制备 STO 缓冲层, 以期在简化前驱液配制工艺的同时获得性能良好的 STO 缓冲层薄膜。

1 实 验

主要配制了 3 种物质的量浓度均为 0.3 mol/L 的 STO 前驱液, 即 a-将乙酰丙酮氧钛和醋酸铈溶于丙酸和甲醇的混合溶剂中; b-将乙酰丙酮氧钛和醋酸铈溶于丙酸、乙酰丙酮和 2-甲氧基乙醇的混合溶剂中; c-将乙酰丙酮氧钛和醋酸铈溶于丙酸、乙酰丙酮和甲醇的混合溶剂中, 采用这 3 种前驱液分别以两种路线来制备 STO 薄膜, 一种是直接在 NiW 合金基带上沉积

收稿日期: 2016-08-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51302225, 51202201); 陕西省西安市未央区科技计划项目 (201412); 陕西省自然科学基金青年人才项目 (2014JQ620); 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2014AA03270)

作者简介: 王 耀, 女, 1981 年生, 高级工程师, 西北有色金属研究院超导所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: wangyao@c-nin.com

STO 薄膜，即首先将上述配制的 3 种前驱液分别以 2500 r/min 的速度旋涂 30 s 于已用丙酮超声清洗过的 10 mm×10 mm 的 NiW 合金基带短样上，然后置于管式炉中，在 Ar-4%H₂ 保护气氛中，于 980 °C 恒温热处理 40 min，即制得 STO 晶化膜。另一种路线则是引入了籽晶层，即首先分别量取上述配制的 3 种前驱液各少量稀释至 0.006 mol/L，将稀释后的前驱液再分别以 2500 r/min 的速度旋涂在已用丙酮超声清洗过的 NiW 合金基带短样上，同样置于管式炉中 Ar-4%H₂ 气氛下 980 °C 下热处理 15 min 制得 STO 籽晶层，再将 3 种 0.3 mol/L 的前驱液分别旋涂于已覆盖有籽晶层的 NiW 基带上，置于 Ar-4%H₂ 气氛中 980 °C 热处理 40 min，即制得 STO 晶化膜。

采用美国 TA 公司 Q1000DSC+LNCS+FACS Q600SDT 型热分析仪在氮气气氛下进行 TG-DSC 表征来研究各前驱液蒸干所得凝胶的热分解行为，其中升温速度为 20 °C/min，气体流量为 100 mL/min。采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (Cu K_α 辐射，40 kV，50 mA，步宽 0.02°，扫描速度 10°/min，扫描范围 2θ，20°~80°) 对所制备样品的成分、晶化程度以及晶粒取向进行了表征。采用摇摆曲线测试 STO 薄膜的组织锐利度。采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样品表面形貌

进行分析。

2 结果与讨论

3 种前驱液蒸干所得凝胶的 TG-DSC 曲线如图 1 所示，可以看出，前驱液 a 和 c 蒸干所得凝胶直到 1000 °C 仍然没有失重完全，说明其晶化温度可能更高。而前驱液 b 蒸干所得凝胶在 900 °C 已经基本失重完全，说明在接近该温度条件下对 STO 前驱膜进行热处理即可能得到 STO 晶化膜；同时发现上述 3 种前驱液蒸干所得凝胶的热分解行为都较为复杂，但它们在 200 °C 以下都出现了较小的失重并伴随有明显的吸热峰，这主要是由凝胶中残留有机溶剂的挥发造成的；而在 200~600 °C 之间均出现了较大的失重并伴随有数个吸热峰出现，说明在该温度区间内大部分前驱体发生了分解；但是在 600 °C 以上它们的热分解行为差别较大，对于前驱液 a 蒸干所得凝胶来讲，大约在 700 °C 出现了 1 个较强的放热峰同时伴随有明显的失重发生，说明此时该凝胶仍然没有分解完全，同时可能伴随有部分分解产物的化合反应发生以及晶化过程进行；而对于前驱液 b 蒸干所得凝胶来讲，在 900 °C 左右出现了 1 个明显的放热峰，但此时并没有任何的失重

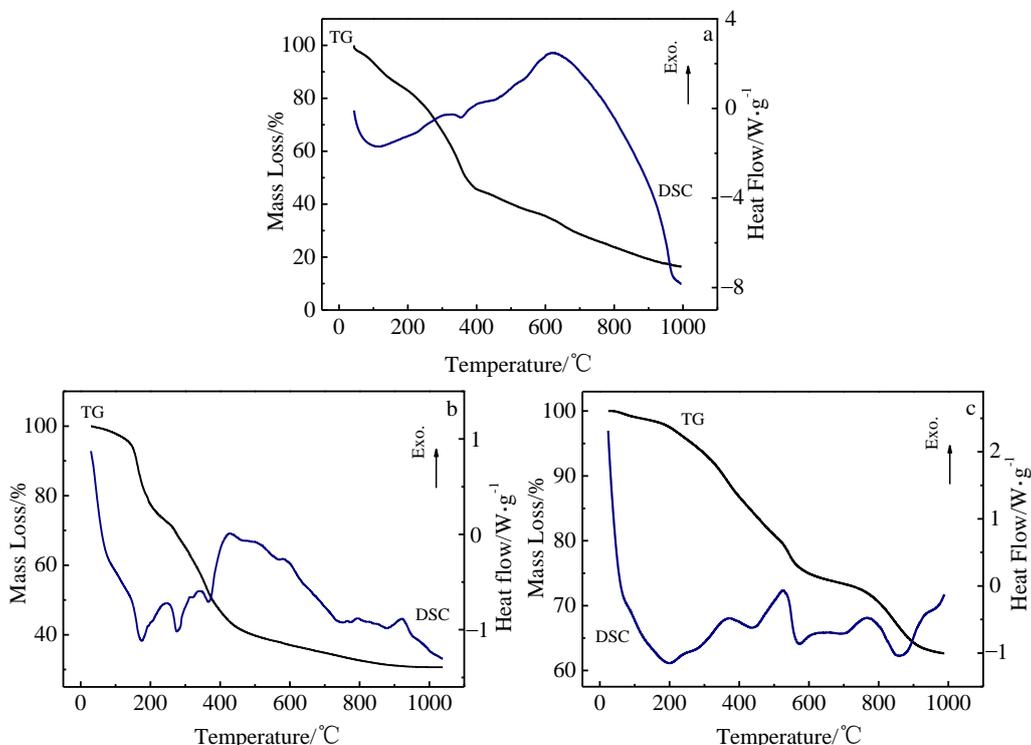


图 1 3 种不同 STO 前驱液蒸干所得凝胶的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of three kinds of STO precursor gels: (a) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid and methanol, (b) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid, acetylacetone and 2-metho-

xyethanol, and (c) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid, acetylacetone and methanol 生, 说明此时前驱体已完全分解, 且分解后所得到的简单氧化物发生化合形成 STO 相; 对于前驱液 c 蒸干所得凝胶来讲, 在 600 °C 以上出现了 1 个吸热峰同时直到 1000 °C 失重仍然在进行, 说明在 1000 °C 以下该凝胶的分解一直在持续, 而且前驱体分解所得的简单氧化物可能并没有发生任何的化合。从以上分析中可以看出, 可能由于最终各前驱液蒸干所得凝胶中前驱物以及前驱液中化学反应的不同导致它们的热分解行为存在较大的差异, 而且这些差异可能会对后期 STO 氧化物薄膜的生长产生一定的影响。

接下来分别考察了采用以上 3 种前驱液直接在 NiW 基带上 Ar-4%H₂ 气氛中热处理所沉积 STO 薄膜的外延生长情况。图 2 给出了所制得 NiW/STO 样品的 θ -2 θ 扫描结果, 可以看出, 3 个样品中都没有出现任何的 STO 衍射峰, 说明在该热处理条件下 3 种前驱液经过一次涂敷后都没有获得单一取向的 STO 薄膜。

采用 3 种不同前驱液在覆盖有籽晶层的 NiW 基带上所沉积 STO 薄膜的 θ -2 θ 扫描结果如图 3 所示, 结果发现, 与直接在金属衬底上沉积结果不同, 采用前驱液 b 利用籽晶层诱导生长的方法所制得的 NiW/STO 样品中除了衬底的织构峰外, 还出现了 STO(002) 衍射峰, 说明采用前驱液 b 引入籽晶层沉积的方法获得了具有单一取向的 STO 薄膜, 而采用前驱液 a 和 c 引入籽晶层沉积的方法所制得 NiW/STO 样品中仍然只有衬底的衍射峰出现, 说明前驱液的性质差异在很

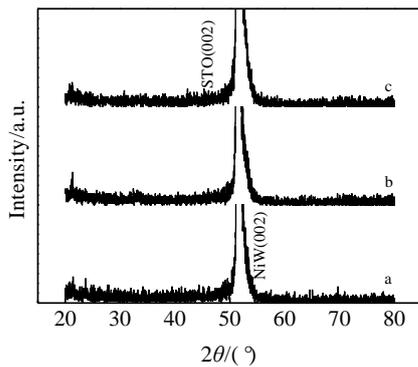


图 2 分别采用 3 种不同前驱液在 NiW 基带上直接沉积 STO 晶化膜的 XRD 图谱

Fig.2 Typical XRD patterns of STO films directly deposited on NiW tapes using three kinds of precursor solution: (a) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid and methanol, (b) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid, acetylacetone and 2-methoxyethanol, and (c) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic

acid, acetylacetone and methanol

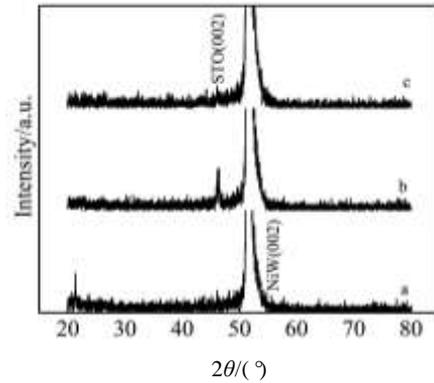


图 3 采用不同前驱液在覆盖有籽晶层的 NiW 基带上所沉积 STO 晶化膜的 XRD 图谱

Fig.3 Typical XRD patterns of STO films deposited on NiW tapes covered by STO seed layers using three kinds of precursor solution: (a) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid and methanol, (b) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid, acetylacetone and 2-methoxyethanol, and (c) titanium oxide and strontium acetate were dissolved in propionic acid, acetylacetone and methanol

大程度上影响了织构金属衬底上 STO 薄膜的外延生长行为。

采用前驱液 b 在覆盖有籽晶层的 NiW 基带上所沉积 STO 薄膜的面外和面内扫描结果如图 4 所示, 其面外和面内扫描半高宽值 (FWHM) 分别为 5.21° 和 6.36°, 说明所制得的 STO 薄膜具有良好的双轴织构。

采用前驱液 b 所制得的籽晶层以及在覆盖有籽晶层的 NiW 基带上最终所沉积 STO 薄膜的 SEM 照片如图 5 所示, 可以看出, 籽晶层并未将 NiW 基带完全覆盖, 而是在基带表面形成了大量平均尺寸约为 130 nm 的孤立岛状结构, 且这些岛之间的平均间距约为 150 nm。然而, 在籽晶层上最终所沉积的 STO 晶化膜已经完全将金属衬底表面覆盖, 同时发现样品表面晶粒尺寸较为均匀, 晶粒平均直径约为 35 nm, 明显小于籽晶层的晶粒尺寸, 而且表面平整、无明显的微裂纹和孔洞出现, 说明适合在其上继续沉积其它氧化物薄膜。

综上所述, 采用前驱液 b 引入籽晶层沉积的方法, 在 NiW 合金基带上制得了具有良好双轴织构且表面光滑的 STO 薄膜, 可以认为, 由于 STO 与 NiW 基带之间存在着高达 9.86% 的晶格失配, 所以 STO 薄膜在 NiW 基带上的外延生长较为困难, 而不连续的 STO 籽晶层具有较小的压应力, 因此籽晶层的引入有利于抑

制体形核，避免随机取向晶核的形成^[11]，从而制得良好织构的 STO 膜。

fabricated on substrate covered seed layer using precursor solution b (b)

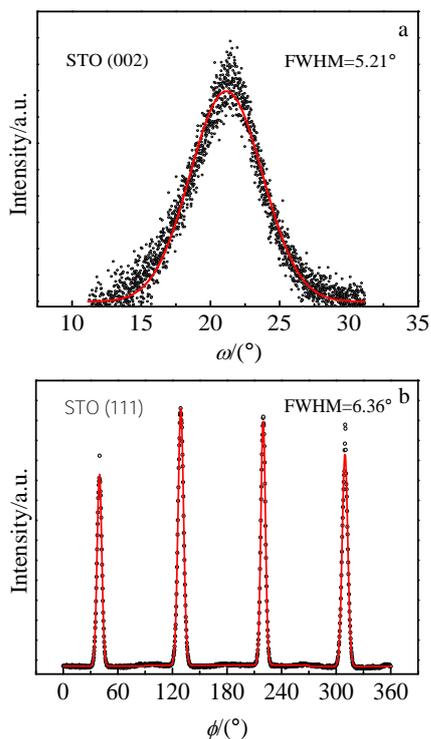


图 4 采用前驱液 b 引入籽晶层沉积的方法所制得 STO 薄膜的面外和面内扫描结果

Fig.4 Out-of-plane scans and in-plane scans results of STO thin films fabricated by introducing seed layer using precursor solution b: (a) ω scanning and (b) ϕ scanning

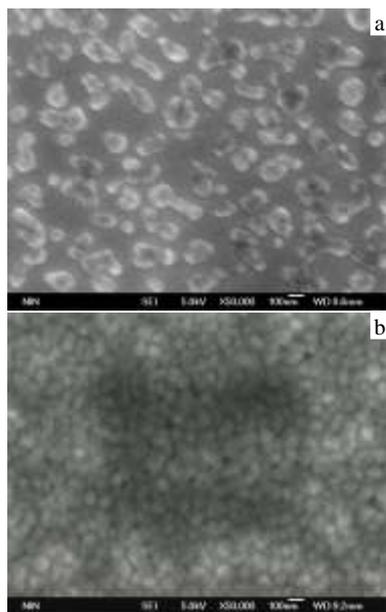


图 5 采用前驱液 b 所制得 STO 薄膜的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of STO seed layer (a) and STO thin film

3 结 论

1) 不同前驱液热分解行为以及溶液化学反应的差异对 STO 薄膜的外延生长产生了很大的影响。只有采用乙酰丙酮氧钛和醋酸铯作为前驱物，丙酸、乙酰丙酮和 2-甲氧基乙醇作为混合溶剂配制的前驱液通过 CSD 技术才能在织构的衬底上实现 STO 薄膜的外延生长。

2) 通过采用引入籽晶层沉积的方法才能获得具有良好 c 轴织构的 STO 薄膜，说明前驱液的性质以及薄膜的沉积工艺对 STO 薄膜的取向生长具有决定性作用，而籽晶层的引入可以有效抑制大晶格失配衬底上氧化物薄膜随机取向形核的发生。

3) 采用最优前驱液在不连续的 STO 籽晶层上最终制得的 STO 薄膜表面光滑且无明显缺陷存在，适合在其上继续沉积其缓冲层和超导层。

参考文献 References

[1] Miyata S, Matsuse K, Ibi A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 045 020

[2] Pei Z, Akihiko I, Takashi G. *Thin Solid Films*[J], 2014, 564: 92

[3] Konya K, Ootaguro K, Nishiyama T *et al. Physica C*[J], 2013, 494: 144

[4] Petit S, Pairis S, Mikolajczyk M *et al. Thin Solid Films*[J], 2013, 531: 545

[5] Da X, Linfei L, Guina X *et al. Thin Solid Films*[J], 2013, 548: 502

[6] Bartolomé E, Vlad V R, Calleja A *et al. Supercond Sci Technol* [J], 2013, 26: 125 004

[7] Xu Y L, Shi D L. *Tsinghua Sci Technol*[J], 2003, 8(3): 342

[8] Siegal M P, Clem P G, Dawley J T *et al. J Mater Res*[J], 2005, 20(4): 910

[9] Caroff T, Morlens S, Abrutis A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2008, 21: 075 007

[10] Pomar A, Coll M, Cavallaro A *et al. J Mater Res*[J], 2006, 21(5): 1106

[11] Zhu X B, Chen L, Liu S M *et al. Physica C*[J], 2004, 415: 57

[12] Sathyamurthy S, Salama K. *Supercond Sci Technol*[J], 2000, 13: L1

[13] Roche V, Jiménez C, Chaudouët P *et al. Thin Solid Films*[J], 2012, 520: 2566

[14] Paranthaman M P, Sathyamurthy S, Heatherly L *et al. Physica C*[J], 2006, 445-448: 529

[15] Zhou Y X, Bhuiyan S, Scruggs S *et al. Supercond Sci Technol* [J], 2003, 16: 901

[16] Dawley J T, Ong R J, Clem P G. *J Mater Res*[J], 2002, 17(7): 1678

Fabrication of CSD-SrTiO₃ Thin Film on Textured Metallic Substrate

Wang Yao, Li Chengshan, Feng Jianqing, Yu Zeming, Jin Lihua, Wang Hui, Zhang Pingxiang

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Coated conductors are the key practical materials for developing power applications at high temperatures of 77 K and high magnetic fields. The increase of number of buffer layers would result in the increase of the degree of difficulty for controlling growth, microscopy and interface structure. Therefore, simplifying architecture of buffer layers becomes important for the simplification of preparation technics and the reduction of cost for coated conductors. In this paper, we have explored the influence of thermal decomposition and preparation technics of film on the epitaxial growth of SrTiO₃ (STO) buffer layers deposited on textured NiW substrates by chemical solution deposition (CSD). The results show that STO thin film with good *c*-axis texture and smooth surface could be obtained by choosing appropriate precursor solution and introducing seed layer before depositing the final oxide film.

Key words: coated conductors; buffer layer; chemical solution deposition

Corresponding author: Zhang Pingxiang, Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: smrc@c-nin.com