

文章编号: CN31-1363(2000)03-0499-05

不锈钢基底上离子源辅助激光制备 CeO_2 薄膜 及其结构分析

黄新堂^{1,2}, 王又青¹, 陈清明¹, 徐启阳¹

(1. 华中理工大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 华中师范大学物理系, 武汉 430079)

摘 要: 室温下在不锈钢基底上应用 Ar^+ 离子源辅助, 准分子脉冲激光沉积了 CeO_2 薄膜. 研究结果表明: 在合适的工艺条件下, 直接在不锈钢基底上可以制备出 c 轴取向的 CeO_2 薄膜, 但这时的 CeO_2 薄膜在其 $a-b$ 平面内没有观察到织构的信息; 进一步在相同的条件下, 首先在不锈钢基底上制备一层 YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia), 再在 YSZ/ 不锈钢上制备 CeO_2 薄膜, 实验结果显示这时的 CeO_2 薄膜不但是 c 轴取向, 同时在其 $a-b$ 平面内织构. $\text{CeO}_2(202)$ 射线 ϕ 扫描图给出其全宽半峰值为 20° .

关 键 词: 脉冲激光; CeO_2 薄膜; 不锈钢基底; 离子源辅助

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

自从高温超导材料发现以来, 它们的实际应用研究就成了全世界科技工作者关注的热点课题^[1~3]. 为了在电力和能量存储方面的应用, 需要有较好柔软性的高质量高温超导材料线材. 关于这方面的研究工作, 在合金基底或不锈钢基底上, 应用离子源辅助技术沉积高质量 YBCO($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) 高温超导厚膜线材是近年来发展迅速的方向之一. Y. Iijima 在 NiCr 合金基底 (Hastelloy c-276) 上, 室温下应用 Ar^+ 离子源溅射, 同时应用 $\text{O}^+ + \text{Ar}^+$ 离子源辅助在室温下沉积 YSZ 过渡层薄膜, 再用激光沉积技术在 700°C 下沉积出 YBCO 薄膜, 使得 YBCO 薄膜临界电流密度达到 $2.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2 (77\text{K}, 0\text{T})$ ^[4]; X.D. Wu 应用 Ar^+ 离子束溅射和 Ar^+ 离子源辅助技术在 NiCr 合金 (Haynes Alloy NO.230) 上室温下沉积出 YSZ 薄膜, 再在 YSZ 薄膜上 780°C 分别激光沉积 CeO_2 和 YBCO 薄膜, 使得 YBCO 薄膜的临界温度 $T_c \geq 90\text{K} (R=0)$, 临界电流密度达到 $8 \times 10^5 \text{ A/cm}^2 (77\text{K}, 0\text{T})$ ^[5,6]. 并且他们的研究结果表明, 不论是 YSZ 薄膜, CeO_2 薄膜, 还是 YBCO 薄膜都是 c 轴取向和在其 $a-b$ 平面内为织构的. 这里 Wu 的结果比 Iijima 的结果好许多, 除了有些实验条件控制的细微差别之外, 主要原因是因为 CeO_2 的晶格常数 (0.541 nm) 比 YSZ 的晶格常数 (0.515 nm) 稍大, 使得 $\text{CeO}_2(001)$ 与 YBCO(110) 的晶格匹配比 YSZ(001) 与 YBCO(110) 的晶格匹配更合适 (YBCO 的 $a=0.382\text{nm}$, $b=0.389\text{nm}$, $\sqrt{a^2+b^2}=0.545\text{nm}$). 因此如果能够直接在合金基底上沉积一

收稿日期: 1999-05-24, 收到修改稿日期: 1999-07-22

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (59602004)

作者简介: 黄新堂, 男, 1957 年生, 博士, 副教授

层 c 轴取向和在其 $a-b$ 平面内织构的 CeO_2 薄膜, 再在 CeO_2/NiCr 合金上沉积 YBCO 薄膜, 不但会使 YBCO 薄膜质量很高, 同时会使薄膜沉积过程更加简单. 为了这一目的, 曾经有人研究过在熔凝硅石上离子源辅助沉积 CeO_2 薄膜, 结果表明 c 轴取向的 CeO_2 薄膜能够实现, 但它不是 $a-b$ 平面内织构的 [7]. 另外, 由于不锈钢材料相对于 NiCr 合金材料更普遍, 如果能在不锈钢基底上达到同样的目的, 无疑会使成本更低, 应用范围更加广泛. 实际上 A.Knierim 应用 $\text{O}^+ + \text{Ar}^+$ 离子源辅助, 在不锈钢基底上沉积 YSZ 过度层, 已取得了成功 [8]. 本文研究的目的是要在不锈钢基底上室温下应用离子源辅助激光沉积技术制备出 c 轴取向和在其 $a-b$ 平面内织构的 CeO_2 薄膜过度层, 从而使得在不锈钢基底上制备高质量的 YBCO 高温超导带材成为可能.

2 实验条件

用于离子源辅助激光沉积 $\text{CeO}_2/\text{不锈钢}$ 薄膜的真空系统如图 1 所示. 辅助离子源工作气体为 Ar 气体, 离子束的入射方向与基片法线方向的夹角可以根据需要调节, 以控制离子束辅助沉积薄膜的晶粒取向. 因为对于不同材料的薄膜和不同需要的薄膜晶粒取向辅助离子束的入射方向有重要作用 [4~10]. 根据 CeO_2 的晶体结构, Ar^+ 辅助离子束的入射方向与基片法线方向的夹角应为 54.7° (见图 1), 才能实现增强 YSZ(002) 峰和抑制其它取向晶粒的生长目的, 从而有利于制备高电流密度的 YBCO 超导薄膜. 准分子激光器工作气体为 XeCl,

输出波长为 308nm, 输出频率在 2~50Hz 连续可调, 输出激光脉冲宽度为 28ns, 单脉冲激光输出最大能量为 400mJ. 准分子激光束用旋转的石英透镜聚焦, 聚焦后激光能量密度可达 $2\sim 3\text{J}/\text{cm}^2$. 基底与靶间距离调节在 4cm. 不锈钢基片采用 $\phi 30\text{mm}$ 的圆盘. 首先采用 $0.5\mu\text{m}$ 的金刚石喷雾研磨剂抛光基片表面, 再用去离子水—乙醇—丙酮分别在超声清洗机中清洗, 最后用氮气吹干放进真空室使用.

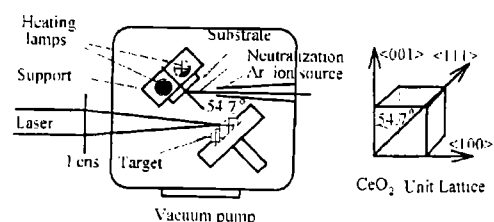


图 1 离子源辅助激光沉积薄膜系统

Fig. 1 Ion beam assisted laser depositing film system

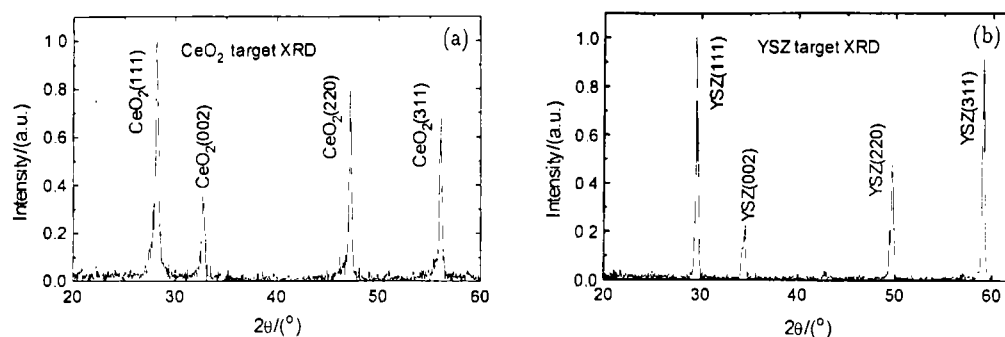


图 2 CeO_2 和 YSZ 靶材的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of CeO_2 and YSZ targets

CeO_2 和 YSZ 陶瓷靶材 X 射线衍射图见图 2. 实验中辅助 Ar^+ 离子束加速电压 300V 和

500V, 离子源灯丝电流 6A, 调节离子束辅助沉积方向与基片法线方向成 54.7° 角 (大量实验结果表明, 对于立方系靶材, 离子束辅助沉积取向薄膜的辅助角应为 54.7°), 并且在离子束路径上加中和灯丝, 以使离子束还原为原子束 (见图 1). 真空室本底气压为 $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 加离子源工作气体后真空室气压为 $5 \times 10^{-2} \text{Pa}$. 激光输出频率为 12Hz, 输出激光束聚焦后能量密度为 $3 \text{J}/\text{cm}^2$. 膜厚用 6JA 干涉显微镜测量. 薄膜的 c 轴取向用 X 射线 (XRD) 2θ 谱来表征, 在 $a-b$ 平面内织构的信息用 XRD ϕ 扫描谱来表征. 激光沉积 CeO_2 和 YSZ 薄膜的具体参数见表 1.

表 1 CeO_2 和 YSZ 薄膜的沉积参数
Table 1 Deposition conditions for CeO_2 and YSZ films

Deposition parameters	CeO_2	YSZ
Energy density/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	3	3
Frequency/Hz	12	12
Background pressure/Pa	5×10^{-3}	5×10^{-3}
Ion beam resource	Ar	Ar
Ion beam energy/eV	500	300
Neutralization current/A	3	0
Film deposition Pressure/Pa	5×10^{-2}	5×10^{-2}
Substrate	Stainless steel 、 YSZ($1.5 \mu\text{m}$)/Stainless steel	Stainless steel
Substrate temperature	Room temperature	Room temperature
Film thick/ μm	3.0, 1.5	3.0

3 实验结果和讨论

根据以上实验条件和实验参数, 首先直接在不锈钢基底上室温下制备了 CeO_2 和 YSZ 薄膜. 实验结果表明, CeO_2 / 不锈钢和 YSZ/ 不锈钢都有较好的 c 轴取向 (具体结果见图 3(a),(b) 所示). CeO_2 / 不锈钢和 YSZ/ 不锈钢薄膜的不同表现在前者没有 $a-b$ 平面内的织构信息, 即在薄膜的平面内 ($a-b$ 平面内) 不同晶粒的 a 轴和 b 轴的取向是随机的; 而后者不但为 c 轴取向的, 即 c 轴垂直于薄膜平面, 同时也在薄膜平面内不同晶粒的 a 轴和 b 轴在一定的角度范围内取向 (这一结果与文献 [3~8] 一致).

为了能够不锈钢基底上制备出 c 轴取向和在 $a-b$ 平面内织构的 CeO_2 薄膜, 应用 Ar 离子源辅助激光沉积, 在室温下制备了 CeO_2 /YSZ/ 不锈钢薄膜 (具体实验条件见表 1). 实验结果表明 CeO_2 /YSZ/ 不锈钢不但为 c 轴取向, 而且在 $a-b$ 平面内织构. 具体实验结果见图 3(c) 和图 4, 图 3(c) 为 XRD 2θ 扫描图, 图 4 为 $\text{CeO}_2(202)$ XRD ϕ 扫描图. 从图 4 中可以得到 $\text{CeO}_2(202)$ 的 ϕ 扫描谱全宽半峰值为 20° , 这一结果基本与在无离子源辅助但在高温 ($700 \sim 800^\circ\text{C}$) 条件下制备的 CeO_2 /YSZ/NiCr 合金薄膜一致 [5,6].

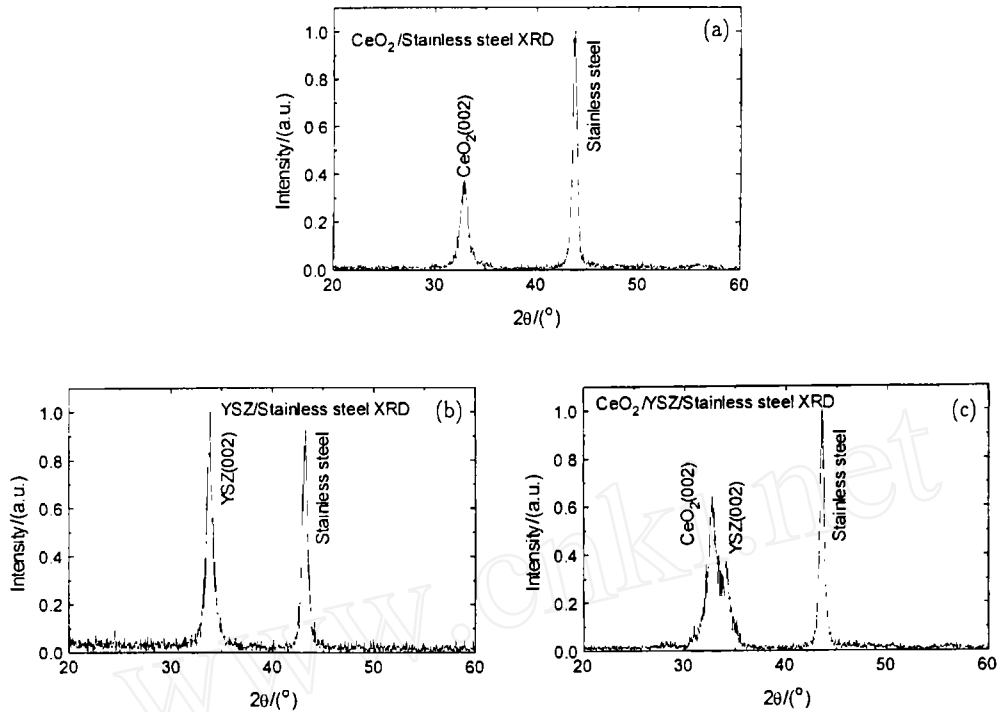


图 3 CeO_2 / 不锈钢, YSZ/ 不锈钢, CeO_2 /YSZ/ 不锈钢的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of CeO_2 /Stainless steel, YSZ/ Stainless steel, and CeO_2 /YSZ/ Stainless steel

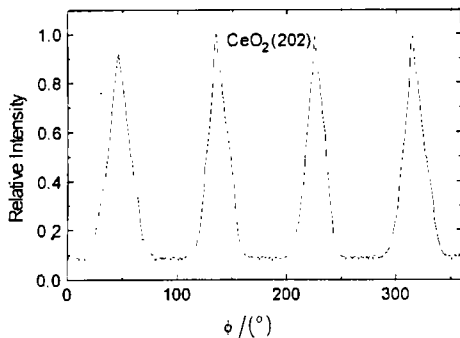


图 4 $\text{CeO}_2(202)$ /YSZ/ 不锈钢 XRD ϕ 扫描图

Fig. 4 XRD ϕ scan of $\text{CeO}_2(202)$ /YSZ/ Stainless steel

根据以上实验结果, 可以得出如下结论: 室温下 Ar^+ 离子源辅助, 准分子脉冲激光在不锈钢基底上可以直接制备出 c -轴取向的 CeO_2 / 不锈钢和 YSZ/ 不锈钢薄膜, 但这时的 CeO_2 薄膜在其 $a-b$ 平面内没有形成织构结构, 而 YSZ 薄膜在其 $a-b$ 平面内形成了织构结构; 在基本相同的实验条件下制备的 CeO_2 /YSZ/ 不锈钢薄膜, CeO_2 层不但为 c 轴取向的, 同时也为 $a-b$ 平面内织构的. 这一结果更有利于 YBCO 在 CeO_2 /YSZ/ 不锈钢上形成高质量的薄膜, 主要原因是可以改善 YBCO 与 CeO_2 的晶格匹配状况.

参考文献:

- [1] Bednorz J G, Müller K A. *Z Physik*, 1986, **B64**: 189-191.
- [2] 唐福龙, 袁润章, 袁启华 (TANG Fu-Long, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (2): 191-194.
- [3] Reade R P, Berdahl P, Russo R E. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61** (18): 2231-2233.
- [4] Iijima Y, Tanabe N, Kohno O, *et al*. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60** (6): 769-771.

- [5] Wu X D, Foltyn S R, Arendt P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65** (15): 1961–1963.
- [6] Wu X D, Foltyn S R, P. Arendt, *et al.* *IEEE Transactions on applied superconductivity*, 1995, **5** (2): 2001–2064.
- [7] Sonnenberg N, Longo A S, Cima M J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1993, **74** (2): 1027–1031.
- [8] Knierim A, Auer R, Geerk J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** (5): 661–663.
- [9] Dimos D, Chaudhari P, Mannhart J, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61** (2): 219–221.
- [10] Dimos D, Chaudhari P, Mannhart J. *Phys. Rev.*, 1990, **B41** (7): 4038–4042.

Preparation and Structure Characterization of CeO_2 Films on the Stainless Steel Substrates Deposited by Laser Ablation with Ar^+ Ion Beam Assistance

HUANG Xin-Tang^{1,2}, WANG You-Qing¹, CHEN Qing-Ming¹, XU Qi-Yang¹

(1. The State Key Lab. of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of Physics, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract: CeO_2 films were deposited by pulsed laser ablation on stainless steel substrates at room temperature with the Ar^+ ion beam assistance. The results show that when the CeO_2 films are deposited directly on the stainless steel substrates, the desired (001)-normal textured films achieved, but there is no evidence for alignment of in-plane crystal axes. Further experimental results indicate that CeO_2/YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia)/stainless steel films deposited under the same conditions are not only normal orientation to the substrate's surface, but also highly in-plane textured.

Key words pulsed Laser; CeO_2 Film; stainless steel substrate; ion beam assistance