

化学溶液方法制备涂层导体 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的研究

赵跃¹, 索红莉¹, GRIVEL Jean-Claude², 叶帅¹, 刘敏¹, 马麟¹, 周美玲¹
(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. Riso National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark)

摘要: 获得多功能单一过渡层是简化涂层导体多层结构的主要课题之一. 采用化学溶液方法制备 La 掺杂 CeO_2 过渡层, 研究 La 掺杂量对 CeO_2 薄膜表面形貌和双轴取向生长的影响. 结果表明 La 掺杂量为 10mol% 的薄膜表面平整致密, 且能保持锐利的双轴织构. 通过多次涂敷工艺, 获得具有 120nm 厚的 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 过渡层. 采用脉冲激光沉积方法在 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2/\text{NiW}$ 结构模板层上沉积了 YBCO 超导薄膜, 其起始临界转变温度达到 90.5K. 这表明采用化学溶液方法制备 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 薄膜是一种有前景的简化涂层导体多层结构的方法.

关键词: 涂层导体; 化学溶液方法; 掺杂 CeO_2 薄膜; 织构

中图分类号: TM26

文献标识码: A

Study on $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_2$ Buffer Layer used in Coated Conductors by Chemical Solution Method

ZHAO Yue¹, SUO Hong-Li¹, GRIVEL Jean-Claude², YE Shuai¹, LIU Min¹, MA Lin¹, ZHOU Mei-Ling¹
(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Riso National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark)

Abstract: Developing multi-functional single buffer layer is one of the most important challenges for simplification of coated conductors configuration. La-doped CeO_2 films were prepared by chemical solution method. And surface morphology and texture quality of the La-doped CeO_2 films were investigated in details. The results show that the as-obtained pore-free $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ film are epitaxially deposited on the textured NiW substrate. The 120nm thickness $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ film is obtained though multi-coating route. The YBCO film with $T_{\text{co}} = 90.5\text{K}$, which is deposited on $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2/\text{NiW}$ metallic template by PLD method. It suggests that $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ film prepared by chemical solution route have a promising prospect for the simplification of coated conductors configuration.

Key words: coated conductors; chemical solution method; doped CeO_2 film; texture

CeO_2 是一种有着广泛应用的功能材料, 由于它具有良好的结晶度、化学稳定性和光学传输性等诸多优越的性能, 可用于发光材料、催化剂、电子陶瓷、固体电解质、玻璃抛光等领域^[1-2]. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导材料(涂层导体)中, CeO_2 薄膜也有着重要的作用. 它既可以作为涂层导体多层结构中的种子层(seed layer), 改进 NiW 基板的织构; 也可以凭借其与 YBCO 超导层良好的晶格匹配, 作为与超导薄膜直接接触的帽子层(cap layer), 将取向传递给超导层^[3]. 目前, 制备 CeO_2 薄膜的方法有多种, 主要有以真空方

法为主的离子束溅射法^[4]、PLD^[5] 和离子热蒸发法^[6] 等, 以化学方法^[7] 为主的溶胶-凝胶法、化学溶液方法(CSD)和喷雾热分解方法等.

化学溶液方法是一种非真空制备薄膜的方法. 相比于物理方法, 它具有工艺成本低廉、快速高效、成分可控均匀、沉积温度低, 适合大规模生产等特点. 与传统的溶胶-凝胶法相比, 该制备工艺对溶液 pH 值要求精度较低, 前驱液制备过程较简单、寿命较长. 近年来, 采用化学溶液方法制备 CeO_2 薄膜受到了世界范围内的重视. 但是由于 CeO_2 材料本身与 NiW 合

收稿日期: 2009-03-30, 收到修改稿日期: 2009-06-17

基金项目: 国家重大基础研究发展规划(2006CB601005); 国家教委全国百篇优秀博士论文专项基金(200331); 北京工业大学 111 人才工程基金; 国家自然科学基金(50771003)

作者简介: 赵跃(1981-), 男, 博士研究生. E-mail: zeuszhaoy@emails.bjut.edu.cn

通讯联系人: 索红莉, 教授. E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

金属材料的热失配较大,不能制备厚度大于 60nm 以上的厚膜,从而限制其在阻止金属基带和超导层扩散方面的作用^[8]. 因此,采用 CeO₂ 薄膜作为单一过渡层材料服役于涂层导体存在一定的问题.

本工作采用化学溶液方法制备 La 掺杂 CeO₂ 薄膜,研究 La 掺杂量对薄膜形貌和取向的影响,并通过多次涂敷工艺制备 Ce_{1-x}La_xO₂ 厚膜,探讨该薄膜作为涂层导体多功能过渡层的可能性.

1 实验部分

1.1 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜的制备

前驱液配制:采用乙酰丙酮铈和乙酰丙酮镧(均购于 Aldrich 公司)为溶质,正丙酸(购于化学试剂公司)为溶剂. 将溶质按照不同的阳离子摩尔比,置于正丙酸中,在 60℃ 水浴加热至完全溶解,获得浅黄色澄清前驱液. 所得前驱液阳离子总浓度为 0.4mol/L,三种不同前驱液的 $n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{La}^{3+})$ 分别为 10:0, 9:1,8:2.

前驱液涂敷:前驱液涂敷的基板为织构 Ni-5at% W 合金基带,基板由典型的压延辅助双轴基板技术获得. 将前驱液均匀滴放在 NiW 基片上进行旋涂,旋涂速率为 3000r/min,旋涂时间为 60s.

前驱膜烧结:将涂有前驱液的基板放入 Ar-4% H₂ 气氛保护的石英管中,采用快速热处理工艺(升温速度 >100℃/min)在 1150℃ 下保温 15min,获得结晶的 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜^[9].

本实验的多层薄膜是将已晶化的薄膜作为基板,再次经历“涂敷”和“烧结”两步骤,从而获得厚膜.

1.2 薄膜的微结构及超导电性测量

采用常规 X 射线仪(Bragg-Brentano geometry with a STOE powder diffractometer)对薄膜进行相分析,X 射线四环衍射仪(Siemens D5000)对薄膜进行晶体学取向分析,所有 X 射线源均为 CuK α 射线;采用场发射扫描电镜(Zeiss Supra)对薄膜表面形貌进行观察. 采用标准四引线法对 YBCO 超导薄膜零场下的临界转变温度进行测量.

2 结果与讨论

2.1 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜的织构及表面形貌

图 1 为不同 La 掺杂量前驱膜经快速热处理工艺获得 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可知,随着 La 掺杂量的增加,Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜 (200) 峰位向低角度方向发生了移动,这说明随着掺杂量的增加,Ce_{1-x}La_xO₂ 晶格常数变大. 由纯 CeO₂ 晶格常数的

0.38287nm 增加为 0.38368nm ($x=0.1$),0.38572nm ($x=0.2$),这也使 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜与 YBCO 超导薄膜的晶格失配由 -0.62% 分别缩小为 -0.34%,0.19%,这有利于后续 YBCO 超导层的外延生长. 另外,纯 CeO₂ 和 La 掺杂 CeO₂ 薄膜的 XRD 图谱中均仅出现 (200) 峰,形成 c 轴择优取向. 为了进一步获得薄膜的双轴取向生长的信息,表 1 列出了图 1 三种薄膜样品和织构 NiW 合金基板的四环衍射 ϕ 扫描和摇摆曲线半高宽. 结果表明,Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜均外延了织构 NiW 基板的取向,具有外延生长的特点.

图 2(a)(b)(c) 分别为 $x=0,0.1,0.2$ 时,Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜的表面形貌. 三种前驱液阳离子总浓度均为 0.4mol/L,晶化薄膜厚度均为 60nm 左右. 由图可知,图 2(a)和(c)样品表面均存在一定缺陷,这些缺陷将为氧扩散提供通道,使得氧能够快速穿过薄膜,降低 YBCO 超导层的超导电性,而 Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ 薄膜(图 2(b))表面致密平整,无微裂纹及孔洞等缺陷.

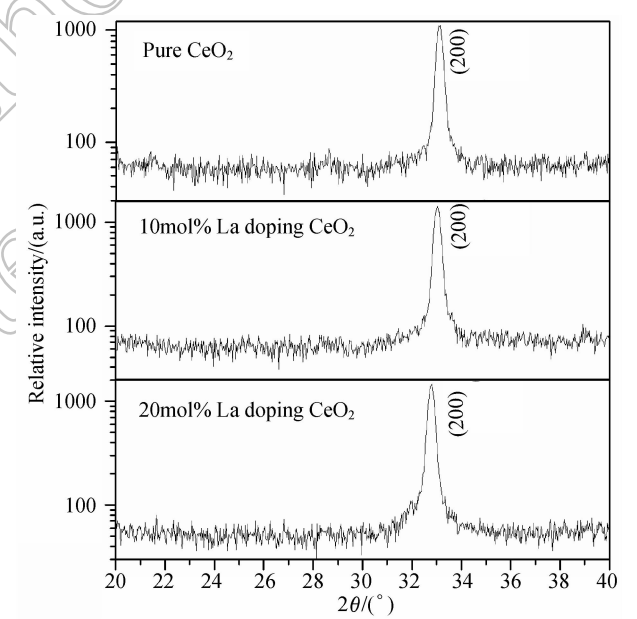


图 1 不同 La 掺杂量的 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Ce_{1-x}La_xO₂ films with different La contents

表 1 Ce_{1-x}La_xO₂ 薄膜和 NiW 基板 (111) ϕ 扫描和 (200) 摇摆曲线半高宽值
Table 1 FWHM values of (111) ϕ scans and (200) rocking curves in the obtained Ce_{1-x}La_xO₂ buffer layers and NiW tapes

Sample	FWHM ₍₁₁₁₎ /(°)	FWHM ₍₂₀₀₎ /(°)
NiW	6.5	5.1
CeO ₂	5.9	4.9
Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂	6.1	5.8
Ce _{0.8} La _{0.2} O ₂	6.5	5.9

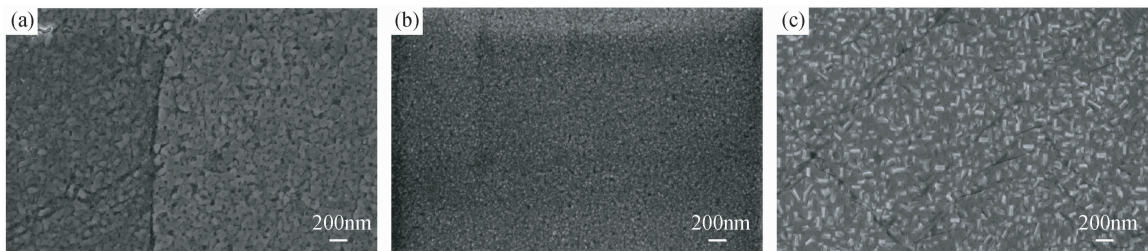


图 2 三种 $Ce_{1-x}La_xO_2$ 膜的高倍 SEM 照片
Fig. 2 High magnification SEM images of three kinds of $Ce_xLa_{1-x}O_2$ films
(a) CeO_2 ; (b) $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$; (c) $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$

综合分析上述 $Ce_{1-x}La_xO_2$ 薄膜 c 轴取向和表面形貌,本实验进一步采用“多次涂敷”工艺,增加薄膜厚度,制备 La 掺杂量为 10mol% 的 CeO_2 薄膜,更好地实现其在涂层导体结构中阻止基板成分向超导薄膜扩散的作用. 图 3 给出了采用多次涂敷工艺获得 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜的 XRD 图谱. 由图可知,当涂敷两次时, $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜仍保持 (200) 择优取向;但涂敷三次时, $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜则出现 (111) 衍射峰. 图 4 给出了涂敷两次的双层 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜形貌. 由图可知, $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜晶粒细小均匀(晶粒度约为 50nm),且薄膜表面平整致密,无裂纹和孔洞,这些都为获得后续 YBCO 超导薄膜奠定了基础.

2.2 YBCO 超导薄膜的制备

为了进一步验证双层 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜(图 4 样品)的效果,采用脉冲激光沉积方法(PLD)在 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ (120nm)/NiW 模板层上制备了 500nm 厚的 YBCO 超导薄膜,沉积参数如文献[10]所述.

图 5 为 YBCO/ $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ /NiW 样品的 XRD 图

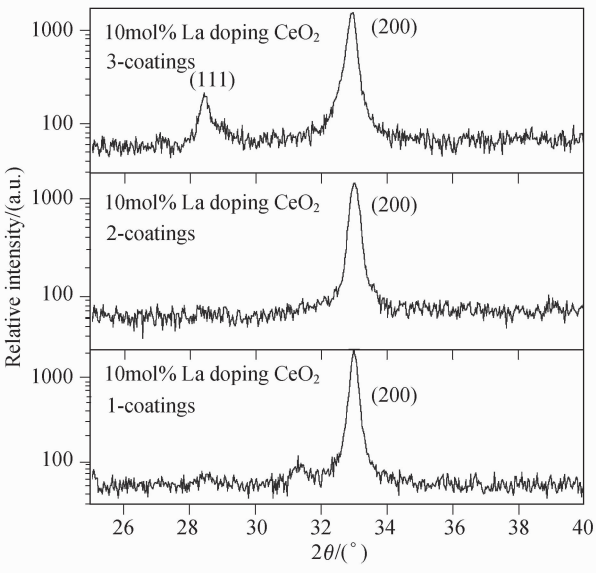


图 3 不同涂覆次数 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ films with different coating times

谱. 由图可知,YBCO 超导层仅出现 (001) 峰,表明其具有 c 轴取向生长;此外发现过渡层 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 的 (200) 峰以及 NiW 基板的 (200) 峰. 其中也有一些杂质的存在,如 NiO 的 (111) 峰,它是由于在 YBCO 沉积过程中基底成分扩散与沉积气氛中的氧气反应所致,而未知峰(unknown)可能是由取向样品在 XRD 测试过程中带来的其他信号所致.

图 6 为 YBCO/ $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ /NiW 样品电阻率随温度的变化曲线. 由曲线可知,该超导薄膜起始转变温度约为 90.5K,完全转变温度为 87K,转变宽度 ΔT 约为 3.5K. 正常态电阻率线形外延的剩余电阻率为

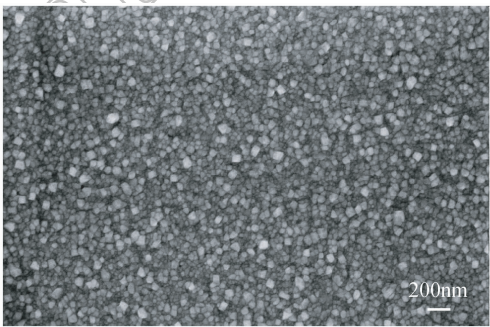


图 4 双层 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 薄膜的 SEM 照片
Fig. 4 SEM image of bi-layers $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ film

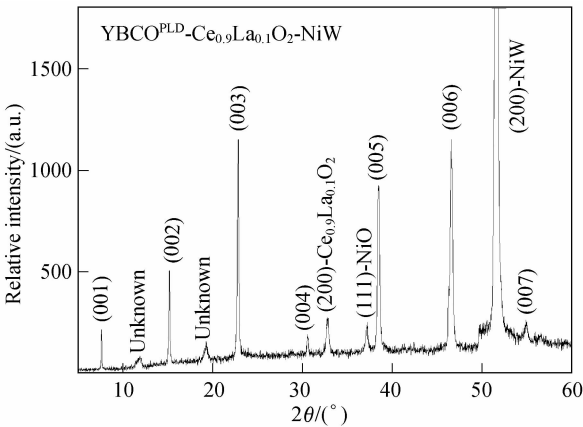


图 5 YBCO^{PLD}- $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ -NiW 样品 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of YBCO^{PLD}- $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ -NiW sample

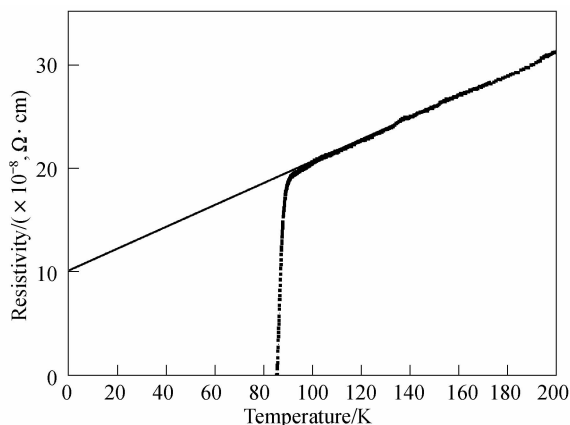


图6 YBCO 薄膜 T_c 转变曲线

Fig. 6 Resistivity as function of temperature for YBCO film @ 0 T

$1 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$. 这一结果表明了 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 过渡层具有阻止扩散、利于外延取向的作用,是一种有潜力的过渡层材料.

3 结论

采用化学溶液方法,经优化涂敷和烧结工艺,在织构 NiW 合金基带上获得了双轴取向生长的 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 过渡层. 通过前驱液中 La^{3+} 离子的掺杂,可调整 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ 的晶格常数,且薄膜可保持双轴取向生长的特点. 当 La 掺杂量为 10mol% 时,获得的 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 薄膜的表面质量较其它薄膜有明显改进,且能够通过多层涂敷工艺制备双层 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$

薄膜. 在保持了较好面内外取向的前提下,该薄膜表面未发现裂纹和孔洞. 在这种 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2/\text{NiW}$ 金属韧性模板上,用 PLD 方法沉积 YBCO 超导薄膜的起始临界转变温度为 90.5K,表明了该过渡层能够起到利于外延和阻止扩散的作用,有望作为单层过渡层简化涂层导体复杂的过渡层结构.

参考文献:

- [1] Andrea Cavallaro, Felip Sandiumenge, Jaume Gàzquez, *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2006, **16**(10): 1363-1372.
- [2] Coll M, Gazquez J, Sandiumenge F, *et al.* *Nanotechnology*, 2008, **19**(39): 395601-1-7.
- [3] Xu Yongli. High J_c Epitaxial YBCO Films through a Non-fluorine Approach for CCs Application. Ohio: PhD Dissertation of University of Cincinnati, 2003.
- [4] Bhuiyan M S, Paranthaman M, Sathyamurthy S, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, **16**(11): 1305-1309.
- [5] Yasuhiro Iijima, Kazuomi Kakimoto, Yasunori Sutoh, *et al.* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2003, **15**(2): 2590-2594.
- [6] Gianni L, Baldini A, Bindi M, *et al.* *Physica C*, 2005, **426-431** (part 2): 872-877.
- [7] Bhuiyan M S, Paranthaman K, Salama K. *Supercond. Sci. Technol.*, 2006, **19**(2): R1-R12.
- [8] Stewart E, Bhuiyan M S, Sathyamurthy S, *et al.* *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**(6): 1063-1068.
- [9] Zhao Yue, Suo Hongli, Zhang Yingxiao, *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2007, **17**(2): 1-7.
- [10] 周岳亮, 赵唯义. 物理, 1999, **21**(1): 17-24.