

氩离子刻蚀对 TFA-MOD 法 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜性能的影响研究

罗志永, 廖楚剑, 蔡传兵, 刘志勇, 李敏娟, 鲁玉明

(上海大学 理学院, 物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

摘要: TFA-MOD 工艺制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)薄膜有独特的生长机制, 高温晶化后的 YBCO 薄膜表面存在一层由 Ba-Cu-O 异质相及 a 轴生长的 YBCO 晶粒组成的杂质层。为了满足零电阻超导焊接和超导带材钎焊搭接的研究需要, 在不破坏超导特性和晶体结构的前提下, 采用 Ar 离子对 TFA-MOD 工艺制备的 YBCO 薄膜进行刻蚀, 对薄膜进行纳米级的减薄, 实现对薄膜表面杂质的去除。利用拉曼光谱、扫描电子显微镜和 X 射线衍射等方法对不同刻蚀时间下的薄膜状态进行表征。结果表明, 1.3 μm 厚的 YBCO 薄膜表面杂质层厚度约为 220 nm, 并且在过度刻蚀的情况下, YBCO 薄膜仍然是 c 轴取向, 晶体结构没有被破坏。刻蚀后, 薄膜内部氧空位缺陷的产生会造成超导转变及载流性能的降低, 但通过吸氧处理后薄膜性能可恢复。

关键词: YBCO 薄膜; 杂质; 刻蚀; 超导性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Argon Ion Etching on Property of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films Prepared by TFA-MOD Process

LUO Zhi-Yong, LIAO Chu-Jian, CAI Chuan-Bing, LIU Zhi-Yong, LI Min-Juan, LU Yu-Ming

(Shanghai High Temperature Superconducting Key Laboratory, Department of Physics, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: An impurity layer composed by Ba-Cu-O heterogeneous phase and a -axis YBCO crystal grains exists on the surface of the YBCO film after high-temperature crystallization, due to the unique growth mechanism of the YBCO film prepared by the TFA-MOD method. For the research of zero resistance superconducting welding and conventional resistance welding, we etched the YBCO film with Ar ion, decreasing the thickness of the film and removing the impurity layer without destroying the superconductivity and crystal structure. The Raman spectroscopy and scanning electron microscopy were used to research the states of the film with difference etching time. The results showed that the surface impurity layer of the 1.3 μm YBCO film was about 220 nm. The YBCO film was still crystal and c -axis oriented, though over etching. After etching, the oxygen vacancy defects in the film increased, causing the decrease of superconducting transition and current carrying performance. It can be solved by oxygen-absorbing treatment.

Key words: YBCO film; impurity; etching; superconducting property

收稿日期: 2019-03-04; 收到修改稿日期: 2019-04-28

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFF0101701); 上海市科学技术委员会(16521108400, 16DZ0504300, 14521102800); 国家自然科学基金(51572165, 11174193)

National Key R&D Plan (2016YFF0101701); Shanghai Science and Technology Commission Funding(16521108400, 16DZ0504300, 14521102800); National Natural Science Foundation of China(51572165, 11174193)

作者简介: 罗志永(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 772520720@qq.com

通讯作者: 鲁玉明, 副教授. E-mail: ymlu@staff.shu.edu.cn

以 YBCO 高温超导体为代表的第二代高温超导体由于具有高的不可逆场和上临界场等优越的性能,自 1987 年被发现以来就掀起了实现 YBCO 超导体的实用化研究热潮^[1]。目前,人们已经发展出多种可以产业化生产 YBCO 涂层导体的工艺路线。主要有金属有机沉积(MOD)^[2-3]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[4-6]、多源共蒸发沉积(CED)^[7-9]及脉冲激光沉积(PLD)^[10-11]等。对于不同的制备工艺, YBCO 超导薄膜的生长形成机制也不完全相同,这导致了薄膜表面晶体结构和物相的不同。尽管上述的多种工艺路线基本都可以实现千米级 YBCO 涂层导体的生产,但对于医用核磁共振仪(MRI)、粒子加速器等所需要高性能且具有无阻接头的超导磁体来说, YBCO 超导带材在这些装置上实现应用还需解决无阻超导焊接这一关键问题。目前国际上报道的几种实现超导焊接的方法对带材超导性能影响较大,尚未达到实际应用的标准。这些研究方法主要有:在两个超导层之间涂覆一层 YBCO 前驱膜,然后施加一定的压力后在合适的气氛温度下使涂覆的前驱膜以 YBCO 层作为模板进行外延生长,以此实现 YBCO 超导层和超导层的无阻焊接^[12];直接利用两个 YBCO 超导层面对面的搭接在一起,通过调控气氛和温度等条件,使两个超导层先熔化然后再结晶外延生长,进而实现两个超导层的无阻焊接^[13]。但已有文献报道,如 MOD、PLD 及 CED 工艺制备的 YBCO 薄膜表面都有一层以 *a* 轴取向的 YBCO 晶粒和 Ba-Cu-O 异质相为主的杂质存在,这些杂质或多或少对实现无阻超导焊接有影响^[14]。

最近, Nikolay 等^[15]在利用钎焊技术对超导带材焊接时发现,使用相同的工艺手段及实验参数焊接样品,韩国 SuNAM 公司共蒸发(CED)技术生产的带材焊接电阻比美国 Superpower 公司 MOCVD 技术和俄罗斯 SuperOx 公司 PLD 技术生产的带材焊接电阻大很多。将这个问题与韩国 SuNAM 公司最近报道的文献联系起来可推测,很可能是共蒸发(CED)技术生产的带材表面大量杂质导致的^[16]。同时,对于 YBCO 超导薄膜在微波器件上的应用,若薄膜表面存在较多杂质必然会造成薄膜表面电阻增大,使微波器件的性能不理想^[14]。

由此可见, YBCO 超导薄膜表层的杂质处理对于一些特定领域的高效应用是至关重要的。为了满足 TFA-MOD 法制备的 YBCO 薄膜进行有阻钎焊和无阻超导焊接研究需要,本工作利用 Ar 离子对 YBCO 薄膜表面的杂质进行刻蚀处理。结合多种表征测试手段探究 TFA-MOD 工艺制备的 YBCO 薄膜杂质层厚度及不同刻蚀时间对薄膜晶体结构和超导

性能的影响,分析造成影响的可能原因并找到有效的补救手段。

1 实验方法

采用上海上创超导科技有限公司利用 TFA-MOD 工艺生产的未镀银 YBCO 高温超导涂层导体,编号为 C3-2686T。YBCO 超导层厚约 1.3 μm ,带材结构为 YBCO/LMO/Epi-MgO/IBAD-MgO/Y₂O₃/Al₂O₃/Hastelloy。使用中国科学院微电子研究所生产的型号为 ME-3A 多功能磁增强反应离子刻蚀机对 YBCO 超导层分别进行 10、15、20、25、33 及 41 min 不同时间的刻蚀处理,工作 Ar 气流量为 80 sccm,功率为 200 W。然后利用布鲁克(BRUKER)公司的 Bruker Dimension Edge 型原子力显微镜(AFM)确定刻蚀掉的膜厚,刻蚀后的样品形貌采用日立(HITACHI)公司生产的 SU5000 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察。刻蚀前后的 YBCO 薄膜相成分及晶体取向利用英国雷尼绍公司的 INVIA 型共聚焦 Raman 光谱仪及德国布鲁克(BRUKER)公司 Bruker-D2 型 X 射线衍射仪(XRD)进行表征。使用上创超导科技有限公司的非接触式感应法测 T-R 装备,表征不同刻蚀时间处理后超导薄膜的转变特性。实验过程采用合肥科晶生产的 OTF-1200 型高温退火管式炉进行热处理,利用感应法(德国 THEVA 公司的 CRYO-Scan)测量样品的临界电流密度 J_c 。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面物相随刻蚀时间的变化

利用拉曼光谱分析表征 YBCO 薄膜样品最表层的晶体生长和物相情况要比 XRD 更理想,图 1 是 YBCO 超导带材经 Ar 离子刻蚀超导层 10、15、20、25、33 和 41 min 与未进行刻蚀处理带材超导层的 Raman 光谱对比图。从图 1 未经刻蚀的 Raman 光谱中可以看出,两个主峰的峰位在 500 和 600 cm^{-1} 附近处,对应的物质分别为 *a* 轴生长的 YBCO 晶粒和 Ba-Cu-O 异质相。可见 TFA-MOD 工艺制备的 YBCO 薄膜表面存在大量 *a* 轴取向生长的 YBCO 晶粒及 Ba-Cu-O 异质相。随着刻蚀时间的延长, YBCO 表面的 *a* 轴晶粒及杂质相逐渐减少, 350 cm^{-1} 附近的 Raman 位移峰逐渐出现,即 *c* 轴取向生长的 YBCO 晶粒占据主要地位。

通过 Raman 光谱分析可知,刻蚀 25 min 后 500 和 600 cm^{-1} 附近的 Raman 峰消失,谱图中只有 350 cm^{-1}

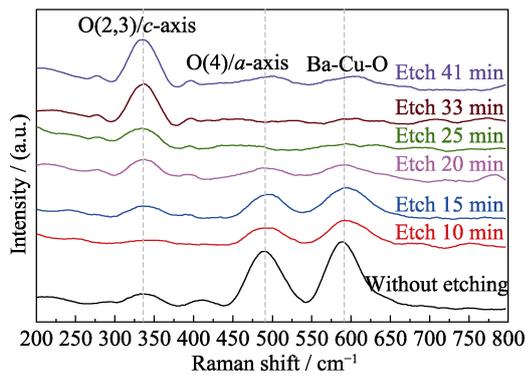


图 1 样品经不同刻蚀时间对应的 Raman 光谱图

Fig. 1 Raman spectra of samples with different etching time

附近处的峰存在。可确定 YBCO 薄膜表面的 a 轴晶粒及 Ba-Cu-O 异质相几乎被全部刻蚀掉。

2.2 薄膜表面形貌随刻蚀时间的变化

为了验证 Raman 光谱得到的结论, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对经过不同刻蚀时间处理后的 YBCO 薄膜表面形貌进行观测, 如图 2 所示。未经过刻蚀处理的样品表面存在大量 a 轴 YBCO 晶粒及 Ba-Cu-O 异质相, 看不到 c 轴生长的 YBCO 晶粒。刻蚀 10 min 后, c 轴取向生长的 YBCO 晶粒开始出现, 但表面可见的主要还是大量杂质。刻蚀 15 min 后, 薄膜表面杂质进一步减少且 c 轴取向生长的 YBCO 晶粒逐渐增多。刻蚀 20 min 以后, 可以看到连成小片的 c 轴取向生长的 YBCO 晶粒出现, 杂质越来越少。直到刻蚀 25 min 后, 杂质几乎被完全刻蚀掉, 薄膜表面可以看到的主要是 c 轴取向生长的 YBCO 晶粒及典型的 TFA-MOD 工艺制备 YBCO 薄膜孔洞结构形貌。再进一步延长刻蚀时间, 杂质完全消失, 薄膜表面形貌不再变化。

通过对不同刻蚀时间处理后的 YBCO 薄膜

SEM 照片观察分析可知, 随着刻蚀时间的延长, 薄膜表面杂质越来越少, 最后薄膜表面形貌不再变化。SEM 形貌图显示的结果与 Raman 光谱图得到的结果一致, Ar 离子刻蚀对实现 YBCO 薄膜表面杂质的去除是一种有效的手段。

2.3 不同刻蚀时间对薄膜结构的影响

去除 YBCO 薄膜表面的杂质, 目的是避免这些杂质对实现无阻超导焊接、有阻钎焊及微波器件应用等造成不良影响。实现无阻超导焊接, 就是实现在织构化的 YBCO 层上再外延生长 YBCO 薄膜, 良好的双轴织构 YBCO 模板层是十分重要的。为了探究 Ar 离子刻蚀对 YBCO 超导薄膜的取向结构影响, 利用 X 射线衍射仪进行观测表征, 图 3 所示为经不同时间刻蚀后 YBCO 薄膜的 XRD 图谱。由图 3 可知, 随着刻蚀时间的延长, YBCO 薄膜的 c 轴取向生长结构没有受到破坏。但刻蚀 20 min 后, 在 (006) 峰处基底的 LMO 峰出现一点, 这是由于薄膜表面杂质变少和薄膜膜厚变薄所致。这样的结果为下一步实现无阻超导焊接、更低焊接电阻的带材间钎焊和高性能微波器件的应用提供了有效的参考数据。

2.4 YBCO 薄膜表面杂质层厚度分析

为了确定刻蚀掉的 YBCO 薄膜表面杂质层厚度, 采用灵敏度和精确度更好的原子力显微镜 (AFM) 进行测量。由前面的分析可知, 刻蚀处理 25 min 后 YBCO 薄膜表面的杂质层被刻蚀干净, 所以对刻蚀 25 min 的样品进行 AFM 扫描。图 4(a) 为 Ar 离子刻蚀 25 min 后 YBCO 薄膜刻蚀区域与未刻蚀区域分界处附近的 AFM 二维及三维扫描图, 可以看到一个清晰的明暗分界, 其中较亮较粗糙部分为未刻蚀区域, 较暗较平坦区域为刻蚀掉杂质层区域。图 4(b) 为刻蚀与未刻蚀区域分界处附近的台阶曲线, 经分析可

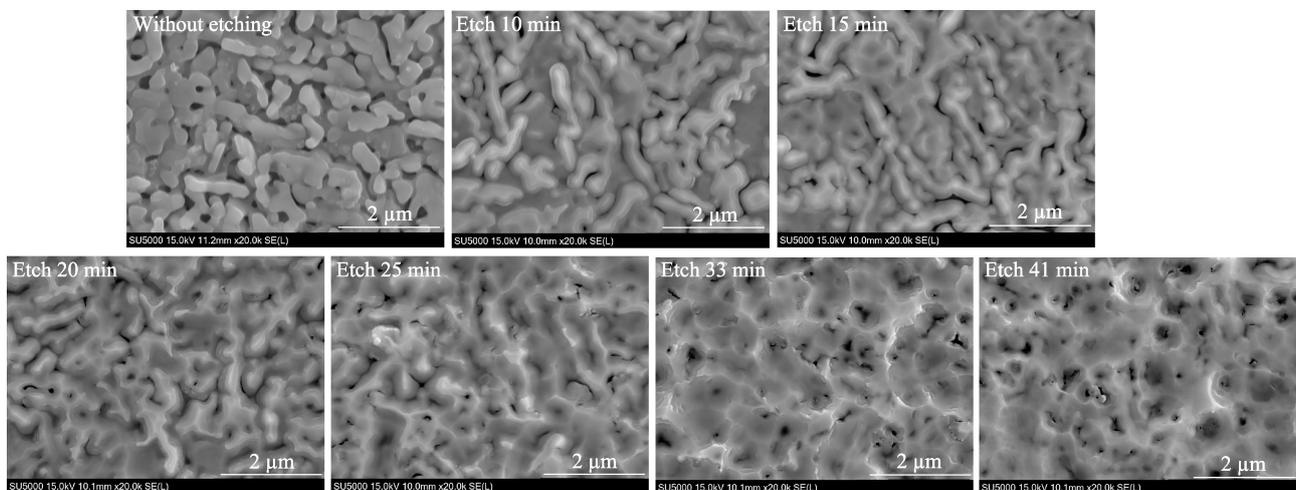


图 2 样品经不同刻蚀时间的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of samples with different etching time

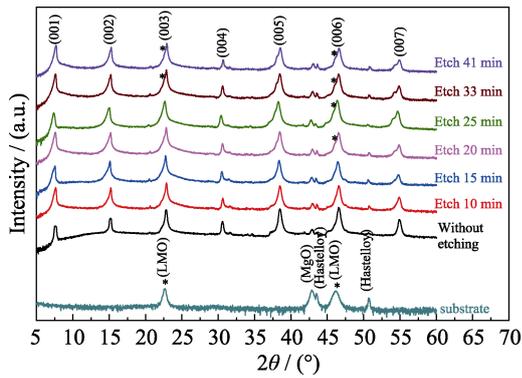


图 3 样品经不同刻蚀时间的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples with different etching time

知 YBCO 薄膜表面的杂质层厚度约为 220 nm。

通过 AFM 扫描图及台阶曲线, 确定了 TFA-MOD 工艺制备厚度为 1.3 μm 的 YBCO 薄膜的杂质层厚度约为 220 nm。同时还可粗略估算, 利用本工作的实验参数对 YBCO 表面杂质层进行刻蚀处理的刻蚀速率大约为 8.8 nm/min。

2.5 不同刻蚀时间对薄膜超导特性的影响

根据 XRD 图谱可以确定, 利用本工作的实验参数刻蚀掉 YBCO 薄膜表面的杂质层后, 薄膜的外延结构没有被破坏。但薄膜的超导性能是否被破坏

还需要进行测试, 因为所有的应用及实验都是基于 YBCO 薄膜具有超导特性的基础上。利用感应法测量薄膜的超导转变特性, 如图 5(a)所示为样品经不同刻蚀时间的超导转变特性曲线。图 5(b)为超导转变宽度及转变起始温度与刻蚀时间的依赖关系曲线。尽管经过刻蚀后的样品转变宽度变宽, 但是超导转变特性没有改变, 转变温度 T_c 在 90 K 附近。YBCO 超导体的氧含量与超导性能有十分密切的关系^[17-18], 经过 Ar 离子刻蚀后的样品转变温度变宽, 可能是刻蚀过程中 Ar 离子轰击薄膜致使薄膜中产生氧空位缺陷, 还有可能是薄膜表面杂质层缺失导致薄膜内部氧元素损失更快所致。

为了验证是否因为薄膜中氧空位的产生使经过刻蚀后的薄膜超导性能退化, 对样品经不同时间刻蚀后在纯氧气氛下吸氧处理 1.5 h 与未进行吸氧处理的样品进行对比实验。图 6(a)为感应法测量刻蚀后未进行吸氧处理的样品 J_c 曲线, 图 6(b)为刻蚀后进行吸氧处理的样品 J_c 曲线。通过图 6(c)可以看出, 未经过吸氧处理的样品在经过 33 及 41 min 刻蚀后, 临界电流密度 J_c 退化非常严重。而经过吸氧处理的样品, 临界电流密度退化不明显。

图 7(a-c)分别为经过氩离子刻蚀 25, 33 及 41 min

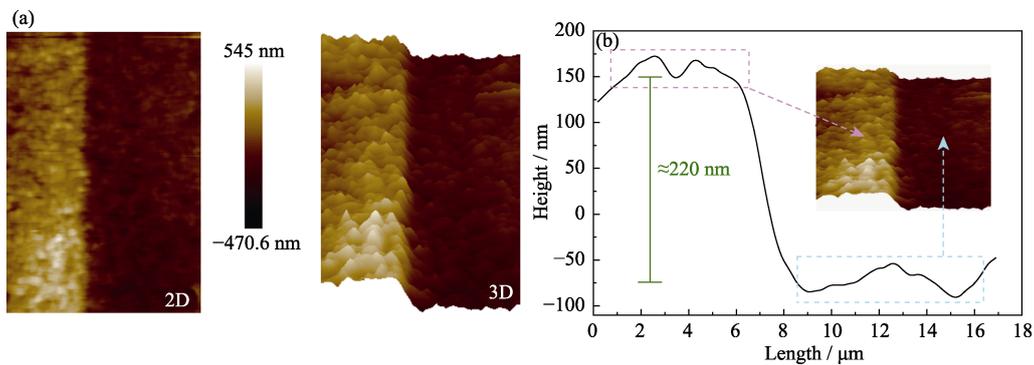


图 4 刻蚀 25 min 后薄膜刻蚀区域与未刻蚀区域分界处附近 AFM 扫描图

(a) 二维及三维扫描图; (b) 台阶曲线

Fig. 4 AFM scan near the boundary between the etched and unetched areas of the film after etching for 25 min

(a) 2D and 3D scans; (b) Step curve

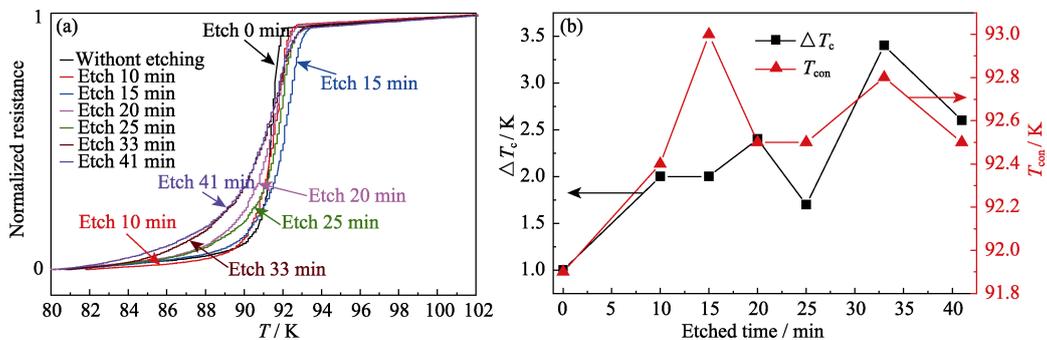


图 5 样品经不同刻蚀时间的超导转变特性曲线

Fig. 5 Superconducting transition characteristics of samples with different etching time

(a) T - R curves; (b) Transition width and initial transition temperature as a function of etching time

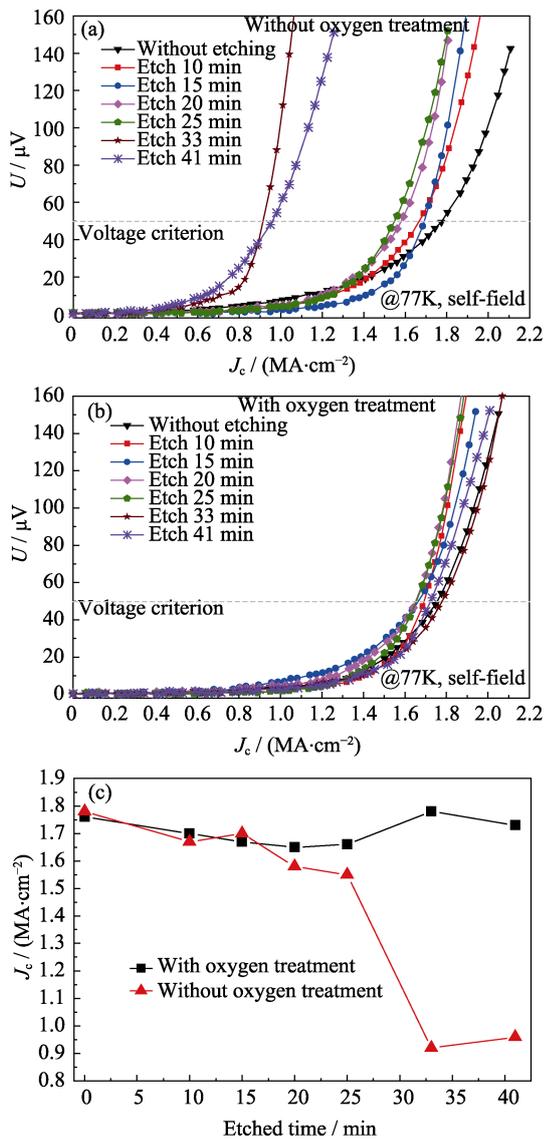


图 6 感应法测量经不同刻蚀时间样品的 J_c 曲线
 Fig. 6 The J_c curves of samples with different etching time were measured by induction method
 (a) No oxygen treatment was carried out after etching; (b) Oxygen treatment was carried out after etching; (c) Comparison image of J_c variation trend of oxygen-absorbing and non-oxygen-absorbing samples after etching for different time

后进行吸氧处理与未进行吸氧处理样品的 XRD 对比图。从图中可以看出, 经过吸氧处理的样品(00 l)峰位较未进行吸氧处理的样品(00 l)峰位向右方偏移, 这意味着经过吸氧处理后的样品晶格内氧含量的确有所增加。并且随着刻蚀时间的延长, 峰位偏移更加严重, 这可能是由于 YBCO 薄膜表面杂质层变薄导致晶格内部氧空位缺陷增加所致。刻蚀后样品中的氧空位缺陷可能是由于氩离子与薄膜相互碰撞或者 YBCO 薄膜表面杂质层缺失后晶格内氧释放更容易所致。所以, 氩离子刻蚀后对样品进行退火吸氧补足 YBCO 薄膜中的氧空位是十分必要的。

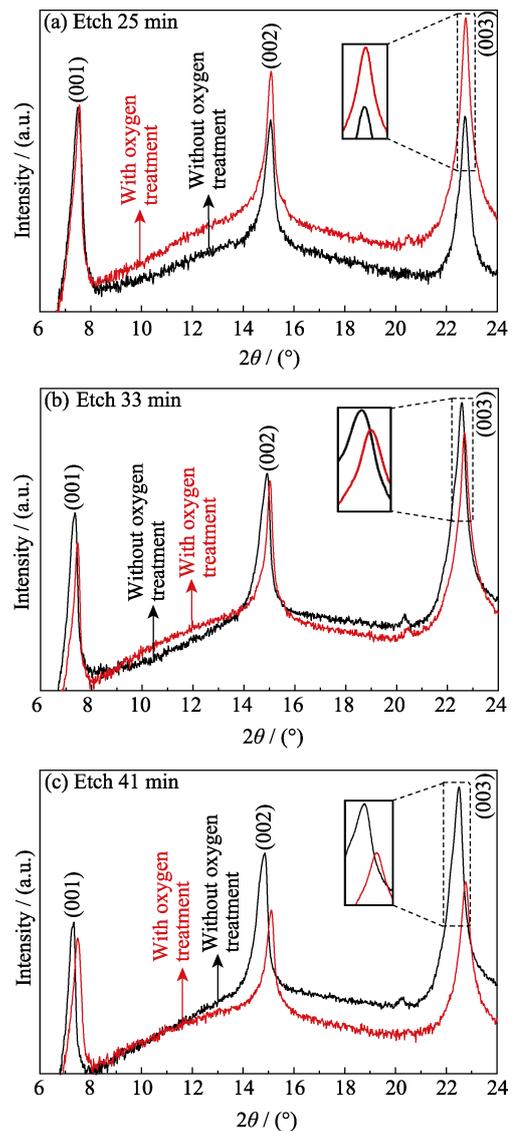


图 7 不同时间刻蚀后进行吸氧处理与未进行吸氧处理样品的 XRD(00 l)峰位对比图
 Fig. 7 XRD (00 l) peak position comparison image of oxygen-absorbing treatment and no oxygen-absorbing treatment samples after etched for different time
 (a) 25 min; (b) 33 min; (c) 41 min

3 结论

通过 Ar 离子刻蚀的方法确定了 TFA-MOD 工艺制备的 YBCO 薄膜厚度为 1.3 μm 时, YBCO 薄膜表面由 a 轴方向生长的 YBCO 晶粒和 Ba-Cu-O 异质相构成的杂质层厚度约为 220 nm。由于采用 Ar 离子对薄膜缓慢地进行刻蚀处理, 故不会对 YBCO 薄膜织构结构造成破坏。虽然刻蚀后的样品由于氧空位的产生导致超导转变及载流能力有所降低, 但经过吸氧处理后可使性能几乎恢复至原始状态。YBCO 薄膜的杂质层对某些特殊领域或实验有较大影响, 所以杂质层的去除研究可为今后进行无阻超导焊

接、有阻钎焊焊接及其在微波器件应用等方面提供有效的参考。采用 Ar 离子刻蚀并吸氧处理手段去除 YBCO 超导薄膜表面的杂质层是有效的。

参考文献:

- [1] DAVID L, ALEX G, FELDMANN M D, *et al.* High- T_c superconducting materials for electric power applications. *Nature*, 2001, **414**(11): 368–377.
- [2] RUPICH M W, SCHOOP U, VEREBELYI D T, *et al.* YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS process. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2003, **13**(2): 2458–2461.
- [3] WANG S S, ZHANG Z L, WANG L, *et al.* High quality uniform YBCO film growth by the metalorganic deposition using trifluoroacetates. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 2017, **534**: 68–72.
- [4] YAMANE H, KUROSAWA H, HIRAI T. Preparation of YBCO superconducting nano-composite films by MOCVD. *Journal of the Japan Society of Powder & Powder Metallurgy*, 2009, **41**(4): 370–376.
- [5] JIANG P, ZHANG S, FAN Z, *et al.* Development of multipass MOCVD process for fabricating (Gd,Y)Ba₂Cu₃O_{7- δ} coated conductors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, **27**(4): 1–5.
- [6] STADEL O, SCHMIDT J, WAHL G, *et al.* Continuous YBCO deposition by MOCVD for coated conductors. *Physica C: Superconductivity & Its Applications*, 2002, **372**(372): 751–754.
- [7] MATIAS V, HAMMOND R H. YBCO superconductor wire based on IBAD-textured templates and RCE of YBCO:process economics. *Physics Procedia*, 2012, **36**: 1440–1444.
- [8] CHOI S M, LEE J W, SHIN G H, *et al.* Characteristics of high- J_c GdBCO coated conductors fabricated by the RCE-DR process. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2013, **23**(3): 8001004.
- [9] SHIN H, DEDICATORIA M J, KIM H. Measurement of electromechanical property in thick-film EDDC-SmBCO coated conductors with high critical current. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2012, **22**(1): 8400506.
- [10] ZHANG H, YANG J, LI T, *et al.* Film thickness dependence of microstructure and superconductive property of PLD prepared YBCO layers. *Physica C: Superconductivity & Its Applications*, 2014, **499**(4): 54–56.
- [11] BUSBEE J, BIGGERS R, KOZLOWSKI G, *et al.* Investigation of *in situ* Raman spectra for the control of PLD of YBCO thin film superconductors. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2000, **13**(5): 589–596.
- [12] OHKI K, NAGAISHI T, KATO T, *et al.* Fabrication, microstructure and persistent current measurement of an intermediate grown superconducting (iGS) joint between REBCO-coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 2017, **30**(11): 115017–1–7.
- [13] PARK Y, LEE M, ANN H, *et al.* A superconducting joint for GdBa₂Cu₃O_{7- x} -coated conductors. *NPG Asia Materials*, 2014, **6**(5): e98.
- [14] JEE Y A, LI M, MA B, *et al.* Comparison of texture development and superconducting properties of YBCO thin films prepared by TFA and PLD processes. *Physica C*, 2001, **356**(4): 297–303.
- [15] NIKOLAY N, BALASHOY, PAVEL N, *et al.* Low-resistance soldered joints of commercial 2G HTS wire prepared at various values of applied pressure. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2018, **28**(4): 6602604.
- [16] SUNGHO L, WOO I Y, HO S J, *et al.* The effects of Gd-free impurity phase on the aging behavior for the microwave surface resistance of Ag-coated GdBa₂Cu₃O_{7- δ} at cryogenic temperatures. *Electronic Materials Letters*, 2018, **14**(5): 646–654.
- [17] JORGENSEN J D, VEAL B W, PAULIKAS A P, *et al.* Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7- δ} . *Physical Review B Condensed Matter*, 1990, **41**(4): 1863–1877.
- [18] HABERKORN N, GUIMPEL J, SUAREZ S, *et al.* Strong influence of the oxygen stoichiometry on the vortex bundle size and critical current densities J_c of GdBa₂Cu₃O _{x} -coated conductors grown by co-evaporation. *Superconductor Science Technology*, 2017, **30**(9): 095009.