

029 200859

CNIC-00515

SIP-0046

中国核科技报告

液氮温度以上的 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜的研制

PREPARATION OF Y-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTING
FILM ABOVE LIQUID NITROGEN TEMPERATURE

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author (s) to the publisher. No part of this publication may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China.

The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

CNIC-00515

SIP-0046

液氮温度以上的 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜的研制

刘健民 高丽霞 田瑛 马梅

(西南物理研究院,四川)

摘 要

介绍了使用硝酸盐气相沉积热解法制备 Y-Ba-Cu-O 系高温超导薄膜的工艺。使用这种方法制得的超导膜厚度约为 25~70 μm , 零电阻温度 $T_{c(0)} = 79.37\text{K}$ 。

PREPARATION OF Y-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTING FILM ABOVE LIQUID NITROGEN TEMPERATURE

(In Chinese)

Liu Jianmin Gao Lixia Tian Ying Ma Mei

(SOUTHWEST INSTITUTE OF PHYSICS, SICHUAN)

ABSTRACT

The process for preparing Y-Ba-Cu-O system high T_c superconducting film using nitrates CVD pyrolysis method is introduced. The thickness of film using this method is about 25~70 μm , and its critical temperature is 79.37K.

前言

自瑞士的 Bednorz 和 Müller 在 La-Ba-Cu-O 中发现高温超导电性以来^[1], 鉴于基础和应
用研究的重要性考虑, 与块状材料研究的同时, 很多人就开始进行薄膜方面的研究。

超导薄膜制备的方法有很多种, 目前已经几乎动用了所有可能的制膜方法。制膜方法一
般分化学及物理方法, 物理方法主要有真空蒸镀和溅射, 以及由此而发展起来的分子束外延
(MBE), 离子束溅射等。与物理方法相比较, 化学制膜方法具有简单, 方便, 不需价格昂贵的
镀膜设备等优点, 因此也广为人们所采用。常用的化学制膜方法有气相沉积(CVD), 溶胶-
凝胶(Sol-Gel)法等, 硝酸盐热解法是采用化学气相沉积(CVD)来制备薄膜的, 我们用这种方
法, 在 YSZ(100)单晶基片上研制出了零电阻温度为 79.37K 的 Y-Ba-Cu-O 系高温超导薄膜。

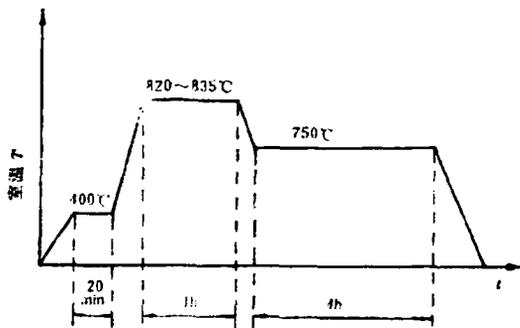


图1 硝酸盐气相沉积热解法制膜的工艺曲线

基片上沉积的膜形成一定厚度后, 停止喷洒, 将炉温升至 800~835°C, 此时打开炉门, 在流
动空气气氛中恒温 1 小时, 然后降温至 750°C 左右恒温 4 小时, 再随炉冷却至室温。在冷却
过程中(包括由 800°C 降温至 750°C 恒温), 始终使样品处在流动空气或氧气气氛中。这样就
制成黑色的 Y-Ba-Cu-O 超导膜样品。

决定高 T_c 超导材料性质的是成分、相结构和氧的含量。只有经过一定的退火工艺处理
才能完成相转变和调整氧含量及氧空位的有序化, 从而获得高 T_c 超导性。Y-Ba-Cu-O 膜经过
820~835°C 高温处理形成四方晶相, 当温度降至 750°C 左右, 氧含量增加, 氧空位发生有序
化转变, 从四方相转变为正交相。温度降至 450°C 以下, 膜结构氧含量趋于稳定, 完成相转
变。我们采用的工艺曲线如图 1。

采用这种工艺制得的高 T_c 超导膜表面比较均匀, 质密度一般, 在放大镜下可以看到有
一些微小颗粒。经称重法可估算出超导膜的大致密度。我们制得的样品厚度一般在 25~70
 μm 范围内。样品常温电阻小于 1 Ω 。

2 样品的性能

将制好的样品放入变温恒温器中进行 $R-T$ 性能测量, 采用的测量方法是四引线法。变

1 样品的制备工艺

将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 按
一定比例配制好水溶液, 将这三种硝酸
盐水溶液按需要的比例混合, 混合后的
溶液滤进喷雾器的容器中待用。YSZ 单
晶基片经仔细清洗、去油、烘干后放入马
福炉中, 加热至 400°C 左右, 然后用喷雾
器将硝酸盐水溶液雾化喷在热基片上,
瞬时完成水分蒸发及分解过程, 在基片
表面形成黑色膜。经过反复多次喷洒, 待

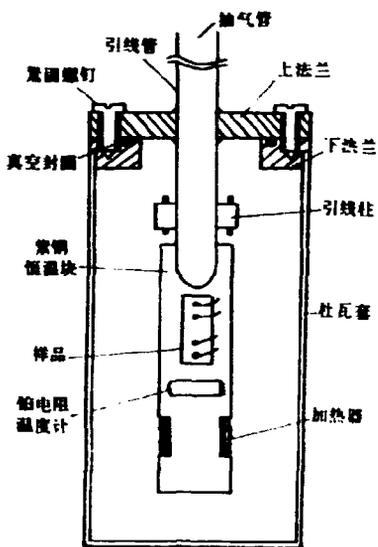


图2 测试恒温器结构示意图

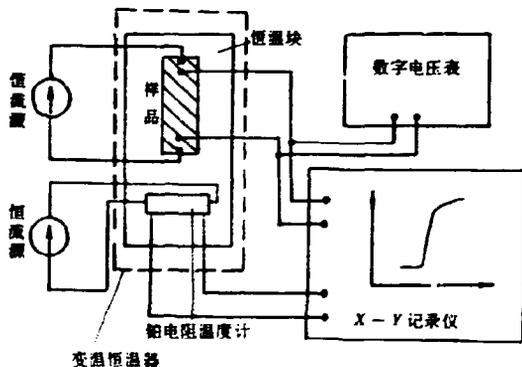


图3 四引线法测量高温超导薄膜临界温度测量原理图

温恒温器结构示意图如图2。变温恒温器采用高真空绝热结构,温度计采用的是工业铂电阻温度计,铂电阻外壳与紫铜恒温块焊成一体,以减少温度差异。四引线法测量临界温度 T_c 的测量原理如图3所示。

样品及铂电阻均采用四引线连接方式。样品电流及铂电阻温度计的工作电流分别使用两台恒流源供给,恒流源的精度优于0.1%。通过电压引线分别将转换的电压信号送至 X-Y 记录仪的 Y 轴和 X 轴,这样就可以直接记录样品的 $R-T$ 曲线,样品的引线采用压铆法。Y 轴灵敏度为 0.1mV/cm,当电阻下降为零时,变换灵敏度为 5 μ V/cm,样品电流为 1 mA。

3 结果及讨论

采用四引线法我们得到样品的零电阻温度为 79.37K,起始转变温度为 89.2K。样品的 $R-T$ 曲线如图4。从曲线可以看出,在发生电阻转变之前,样品具有半导体负温度系数特性。由曲线还可看出,由于测量灵敏度较高,加之样品引线接触不十分理想,因而出现干扰信号。由于电流引线无法做得较粗(目前引线为 $\phi 0.08$ mm),加之无光刻设备,不能将样品膜刻蚀细,因此临界电流密度测量只能判断出 J_c 大于 100 A/cm²,超过此值,电流引线被烧断,无法进一步测量。

样品的 X 射线衍射图如图5所示。从衍射图可以看出,样品为超导的正交相,且具有明显的 C 轴取向。

利用硝酸盐气相沉积热解法制作高

T_c 超导薄膜应注意以下几个问题。

(1) 硝酸盐溶液的配比

Y-Ba-Cu-O 高 T_c 超导材料为 123 相结构,但是由于气相沉积是在灼热环境中进行的,而基片对于各种元素的凝结系数是有差异的。一般地说,在时间从零到 τ 时间内,平均凝结系数为^[2,3]:

$$\alpha_n = 1 - \frac{n}{ZRm \cdot \exp(\Delta G^*/kT)}$$

其中 n 为稳定核数, R 为单位时间内在基片单位面积上凝结的原子数, m_n 为一个吸附

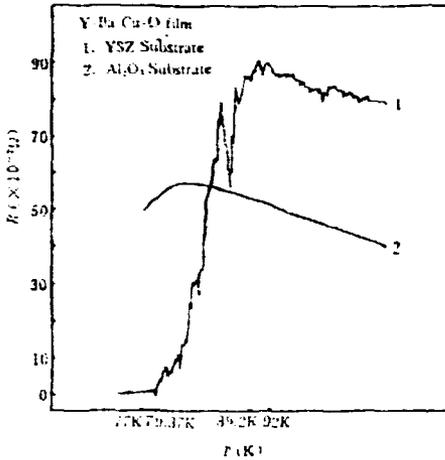


图4 高 T_c 超导膜的 $R-T$ 曲线

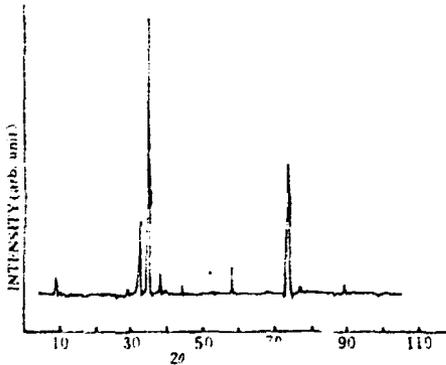


图5 X射线衍射图

原子的迁移距离, Z 为 Zeldovich 修正因子, ΔG^* 为临界核总自由能变化, 它因原子尺寸不同而异。因此, 初始溶液中各元素比例在经过气相沉积以后, 沉积到基片上各元素比例要发生变化, 故需要对溶液的配比进行适当的调整, 以保证沉积在基片上各元素的比例满足要求。调整的方法是先将一定配比的硝酸盐溶液经气相沉积以后, 对沉积的膜进行成分分析, 分析的方法可采用 X 荧光, 分子吸收光谱等, 然后调整溶液的配比, 直至达到要求。

(2) 基片的选择

基片对膜的质量有很大的影响, 基片的晶格常数应与超导膜的晶格常数相匹配, 否则难以制出高质量膜。从图 4 可以看到, 在相同条件下, 使用 Al_2O_3 基片制得的膜, 零电阻温度明显低于 77K, 而使用 YSZ 单晶基片制成的样品, 零电阻温度高于 77K。基片影响薄膜性能的原因主要来自退火处理时衬底与薄膜间的相互扩散, 如 Al_2O_3 中 Al 原子可能沿晶粒边界向膜中扩散, 影响膜中的超导连接^[1], 也可能进入膜的晶格中, 使得 Y-Ba-Cu-O 膜难以实现从四方正交结构转变, 结果使 $R-T$ 曲线出现较大的拖尾。为解决这一问题, 可采用缓冲层的方法, 即在 Al_2O_3 基片表面预先镀一层如 Au, Ag, Pt 等贵金属作为阻挡层, 这样可以改善超导膜的性能。

(3) 后热处理

对沉积在基片上的薄膜, 必须经后热处理才能使之发生固相反应, 进而完成四方相向正交相的转变。我们做了多种处理工艺实验, 得到结果差异较大, 几种典型的处理工艺情况见表 1。

众所周知, 固相扩散比液相及气相扩散要困难得多, 扩散所需激活能较大, 加之 Ba 和 Y 原子半径远大于 Cu 和 O 的原子半径 (Ba: 0.217 nm, Y: 0.180 nm, Cu: 0.128 nm, O: 0.06 nm)^[5], 因此必须在较高退火温度下, 才能有较显著的非均匀成核速率, 故而热处理温度高达 800℃ 以上。由于 Y-Ba-Cu-O 是在降温过程中吸氧, 形成正交相, 因而必须在 750℃ 左

右保温一段时间,以保证充分吸氧。我们制得的 $T_{c(室温)}$ 为 89.2K 的样品热处理曲线见图 1。我们是在一台炉内连续完成气相沉积→热解→烧结→后热处理工艺的。另外,在用这种工艺制样品的过程中,在一片以 Al_2O_3 加 Ag 为阻挡层的基片上制得的膜,在室温下出现电阻急剧下降至零的现象,这一现象重复出现约二个小时后,样品变为绝缘体^[1]。这表明在 Y-Ba-

表 1

YBaCu 原子比	基片材料	处理温度 (°C)	处理时间 (h)	结 果
1:2:3	Al_2O_3	800~830	2	不超导
1:2:3	YSZ(100)	820~835	1	$T_{c(30)} = 79.37K$
1:2:3	Al_2O_3 + Ag 阻挡层	930~950	0.5	$T_{c(30)} < 77K$
1:2:3	Al_2O_3	930~950	0.5	电阻不为零,有拖尾
1:1.8:3	YSZ(100)	900~930	0.5	$T_{c(30)} = 78K$
1:2.8:3	Al_2O_3 + Ag 阻挡层	850~860	1	室温开始电阻降为零,2 小时后变为绝缘体

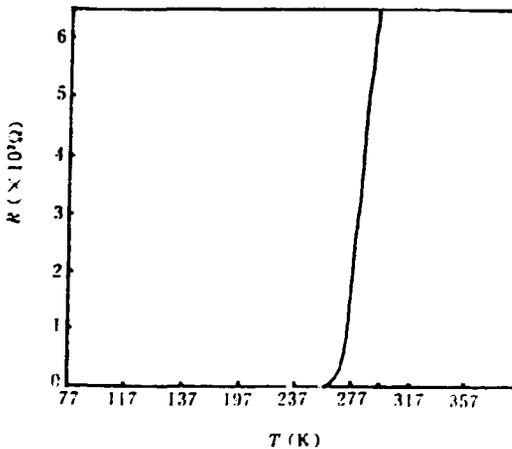


图 6 室温下电阻急剧下降的薄膜 $R-T$ 曲线

Cu-O 系中可能存在着一个不稳定的超导相,它的 $R-T$ 曲线如图 6 所示。

4 结 语

硝酸盐气相沉积热解法是制作高 T_c 超导薄膜的一种方法。这种方法简便,不需用昂贵的镀膜设备,将来有可能将这种方法加以改进以后用于制作实用化线材,目前的问题主要是形成的膜较疏松,难以制成外延膜^[2]。因此有必要对这种方法做进一步的研究,使之成为高 T_c 超导材料实用化的一种有效手段。

在本工作进行过程中,曾得到李焕杏、肖正贵等的热心帮助和指导,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bednorz J G, Müller K A. *Z. phys.*, 1986(8): 64
- [2] 曲喜新. 薄膜物理. 上海科技出版社(1986)
- [3] 约翰 D. 费蒙文. 物理冶金学基础. 上海科技出版社, 1980
- [4] Laibowitz R B, Koch R H, Chaudhari P, Gambino R J. *Phys. Rev.*, 1987, B35(16): 889
- [5] Aylward G H, Findley T J V. *SI Chemical Data*. 2nd ed. Australia: John Wiley & Sons, 1974. Reprinted in 1982
- [6] 刘健民等. 在室温下电阻急剧下降的 Y-Ba-Cu-O 薄膜. 西南物理研究院, 1989
- [7] Naito M, Hammond R H, Oh B, Hahn M R, et al. . Submitted to *J. Material Res*
- [8] Yosichi Enomoto, Toshiaki Murakami, Minoru Suzuki Kazuyuki Moriwhaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* . 1987, 26(7): L1248

液氮温度以上的 Y-Ba-Cu-O 超导薄膜的研制

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社激光照排中心排版

北京市海淀区三环快速印刷厂印刷

☆

开本 787×1092 1/16·印张 1·字数 5 千字

1991 年 8 月北京第一版·1991 年 8 月北京第一次印刷

ISBN 7-5022-0522-5

TI·285

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

ISBN 7-5022-0522-5

TL • 285

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre