

CSD-La₃TaO₇ 薄膜外延生长行为

王 耀, 李成山, 于泽铭, 冯建情, 金利华, 王 辉, 张平祥

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 研究 CSD 技术制备 La₃TaO₇ (LTO) 缓冲层过程中前驱液的热分解行为以及热处理工艺对薄膜取向生长的影响, 通过选取恰当的 LTO 前驱液以及快速升温热处理的方法最终获得了良好 c 轴织构的 LTO 薄膜。

关键词: 涂层导体; 缓冲层; 化学溶液沉积

中图分类号: O782.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1832-04

第 2 代高温超导涂层导体相对于 Bi-2223/Ag 第 1 代高温超导带材, 在 77 K 下显示出更好的磁场载流性能, 因而成为目前实用高温超导材料的研究热点。在由金属基带/缓冲层/超导层/保护层组成的涂层导体结构中, 缓冲层是其中的关键功能层, 它主要承担着织构传递和阻隔扩散两大任务^[1-5]。由于 YBCO 具有强烈的各向异性, 因此为了获得高性能的涂层导体带材, 首先必须制得具有良好双轴织构的缓冲层薄膜, 从而诱导超导层薄膜发生取向生长^[6]。同时人们一直在探索采用一种高度稳定且相对简单的工艺来制备涂层导体带材, 目前国际上主要发展了 2 大类涂层导体带材: 离子束辅助沉积/物理气相沉积 (IBAD/PVD) 技术组合和轧制辅助双轴织构/化学溶液沉积 (RABiTS/CSD) 技术组合。IBAD/PVD 技术成为制备高性能涂层导体的主要手段, 而 RABiTS/CSD 技术成为低成本涂层导体的努力方向。然而涂层导体的大规模应用必须依赖于其制备成本的降低, 因此 RABiTS/CSD 技术路线成为制备涂层导体重要的发展方向^[7]。对于 RABiTS 路线, 金属基带本身具有良好的双轴织构, 那么缓冲层在其上的外延生长则显得尤为重要。因此, 研究影响缓冲层外延生长的相关因素, 对于获得良好双轴织构的缓冲层薄膜以及提高涂层导体性能具有重要意义, 同时也对于其它织构衬底上氧化物薄膜的外延生长具有借鉴意义。

从美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 以及德累斯顿材料研究所 (IFW) 多年的研究结果中可以看出, 烧绿石结构氧化物常用作涂层导体缓冲层材料, 其中以烧绿石结构氧化物 La₂Zr₂O₇ (LZO) 缓冲层薄膜的

研究最多, 近年来发展出的 La₃TaO₇ (LTO) 薄膜, 虽然与 Ni-W 衬底的晶格失配度高达 9.97%, 但是仍然可以在 Ni-W 基带上发生良好的外延生长, 甚至与基带相比织构度还有所锐化, 因此被认为是一种很有前景的氧化物缓冲层材料。本研究采用新型前驱物利用 CSD 法在织构的 Ni-W 基带上制备了 LTO 薄膜, 通过改变前驱液的配制方式以及薄膜的热处理工艺条件, 研究 LTO 前驱液蒸干所得凝胶的热分解行为以及 LTO 薄膜结构、织构和形貌的变化, 考察了影响 LTO 缓冲层薄膜外延生长的相关因素, 并获得了制备具有良好 c 轴织构 LTO 缓冲层薄膜的最佳热处理工艺路线。

1 实 验

整个 LTO 前驱液的制备过程都是在空气气氛下完成的。前驱物分别选择采用异丙醇钽、乙酰丙酮钽、乙醇钽和乙酰丙酮四乙醇钽, 2-甲氧基乙醇、丙酸、甲醇以及乙酰丙酮作为溶剂, 通过加热搅拌制备了不同的 LTO 前驱液, 各前驱液的总阳离子浓度均为 0.4 mol/L。其中各前驱液配制所需前驱物质量、溶剂以及前驱液的浓度见表 1。然后将上述各前驱液均以 2500 r/min 的速度分别旋涂 30 s 于已用丙酮超声清洗过的 Ni-W 基带上, 置于管式炉中 Ar-4%H₂ 还原性气氛下 1100 °C 热处理 30 min 即制得 LTO 薄膜。

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 4000~400 cm⁻¹ 波数段, 分辨率为 2 cm⁻¹ 的 EQUINX55

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51302225, 51202201); 国际合作项目 (2012DFA50780); 陕西省国际合作项目 (2013KW12-03); 陕西省自然科学基金项目 (2014JQ6202)

作者简介: 王 耀, 女, 1981 年生, 博士, 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

表 1 LTO 前驱液配制所采用前驱物质量、溶剂和前驱液物质的量浓度
Table 1 Starting educts, solvent and molarities for LTO precursor solution (5 mL)

Precursor solution	Chemical reagents	Stoichiometric quantity/g	Solvent	Final molarity/mol L ⁻¹
a	La-isopropoxide/Ta-ethoxide	0.4751/0.2032	2-methoxyethanol	0.4
b	La-2, 4-pentanedionate/ Ta-tetraethoxide 2, 4-pentanedionate	0.7357/0.2309	Propionic acid/methanol	0.4
c	La-2, 4-pentanedionate/ Ta-ethoxide	0.7360/0.2334	2-methoxyethanol/propionic acid/acetlyacetone	0.4

型傅里叶转换红外光谱 (FT-IR) 仪对各前驱液蒸干所得凝胶进行表征。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 $^\circ$; 扫描速度 10 $^\circ$ /min, 扫描范围 2θ , 20 $^\circ$ ~80 $^\circ$) 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 SPI3800-SPA-400 型原子力显微镜 (AFM) 对样品表面形貌及均方根粗糙度进行了表征。

2 结果与讨论

为了研究 LTO 前驱液的热分解以及晶化行为, 对它们前驱液蒸干所得凝胶在氮气气氛中的热分解行为进行了系统分析, TG-DSC 曲线如图 1 所示。从图中可以看出, 前驱液 a-gel 与 b-gel 的热分解行为较相似, 与前驱液 c-gel 的热分解过程差别很大, 但是它们的完全分解温度都较高。对于前驱液 a 和 b 蒸干所得凝胶的 TG-DSC 曲线, 300 $^\circ$ C 以下出现的失重峰并伴随有明显的吸热峰相对应, 应该归因于前驱液蒸干所得凝胶中残留溶剂的蒸发, 而 400 $^\circ$ C 左右的强烈失重峰伴随着更强的吸热峰出现, 说明此时前驱体发生了分解反应, 但是失重曲线延续了一个较长的过程, 而且在 750 $^\circ$ C 左右仍然有明显的吸热峰出现, 直到 1100 $^\circ$ C 才失重完全, 说明在后续的薄膜制备热处理过程中需要较高的晶化温度; 然而前驱液 c 蒸干所得凝胶的热分解过程更为缓慢, 说明该过程更为复杂。

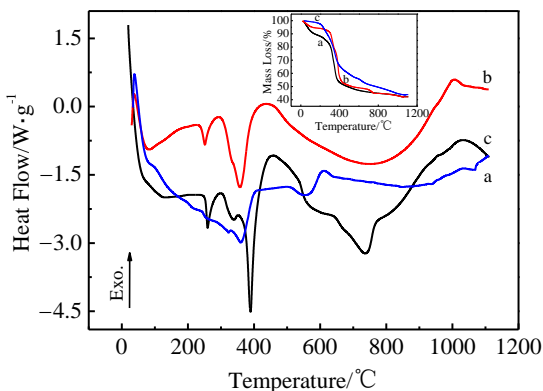


图 1 不同 LTO-gel 在氮气中的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of different LTO-precursor gels in N₂

为了进一步了解各前驱液配制过程中前驱物与溶剂之间的化学反应实质, 对不同前驱液蒸干所得凝胶进行了 FT-IR 表征, 其结果如图 2 所示。从图中可以看出, 前驱液 a-gel 和 b-gel 的吸收峰个数以及位置非常相似, 其中在 1592 和 1525 cm⁻¹ 位置对应于乙酰丙酮盐中 C-C 和 C-O 键伸缩振动的吸收峰并没有出现^[8], 而在 1563 cm⁻¹ 位置出现了对应于丙酸盐中 COO⁻ 对称伸缩振动的吸收峰^[9, 10]。在前驱液 c-gel 中 1000 cm⁻¹ 位置出现了对应于醇盐的 C-O 伸缩振动。因此, 可以认为在 LTO 前驱液 a 和 b 的配制过程中前驱物中的乙酰丙酮盐与溶剂发生化学反应转变为了丙酸盐, 这个结果刚好与 TG-DSC 的分析结果相吻合。

采用上述 3 种不同前驱液在相同的热处理条件下于织构的 NiW 基带上所沉积 LTO 薄膜的 XRD 表征结果如图 3 所示。从图中可以看出, 采用上述 3 种前驱液热处理都没有获得单一 (00 l) 取向的 LTO 缓冲层薄膜, 其中只有采用前驱液 b 制备的 LTO 薄膜 XRD 结果中出现了 (400) 衍射峰, 同时伴随有较弱的 (220) 衍射峰, 所以认为采用前驱液 b 通过对热处理条件进行优化最有可能获得单一 (00 l) 取向的 LTO 缓冲层薄膜, 同时也说明不同前驱液热分解行为的差异对 LTO 薄膜的外延生长过程具有一定的影响。

鉴于前期 TG-DSC 分析结果中观察到的 LTO 前驱液 b-gel 分解过程较为缓慢, 认为较慢的热分解过程可能制约了 LTO 薄膜的外延生长行为。因此, 采用快速

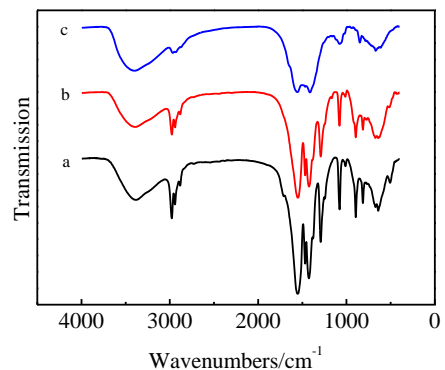


图 2 不同 LTO-gel 的 FT-IR 曲线

Fig.2 FT-IR spectra of different LTO-gels

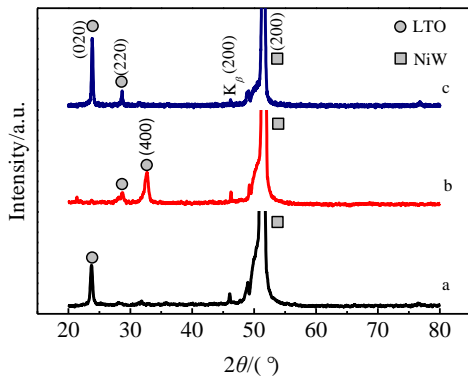


图 3 采用不同前驱液所制得 NiW/LTO 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of NiW/LTO samples fabricated by different precursor solutions

升温热处理的工艺路线, 尽可能减小这个缓慢分解过程造成的影响^[11]; 其中, 升温速率为 500~550 °C/min, 而冷却速率约为 5 °C/min, 所制得 LTO 薄膜的 XRD 结果如图 4 所示。发现采用快速升温热处理的方法在 1100 °C 热处理制得的 LTO 薄膜已经完全晶化并形成了单一的 (001) 取向, 说明该工艺路线是可行的。

采用前驱液 b 在不同升温速率下于 NiW 基带上所沉积 LTO 薄膜的 AFM 照片如图 5 所示。可以看出, 不同条件下所制得 LTO 薄膜均无微裂纹和明显缺陷出现, 而且与慢升温所制得样品相比, 采用快速升温热处理的方法所制得 LTO 薄膜晶粒更为细小均匀; 在 5 μm×5 μm 扫描范围内 a 和 b 2 个样品的表面粗糙度分别为 3.93 和 1.56 nm, 说明采用快速升温热处理的方法所制得 LTO 薄膜的表面更为平整光滑, 适合在其上继续沉积其它氧化物薄膜。结合上述实验结果, 可以认为前驱物的选择、前驱液的配制方法以及前驱膜的

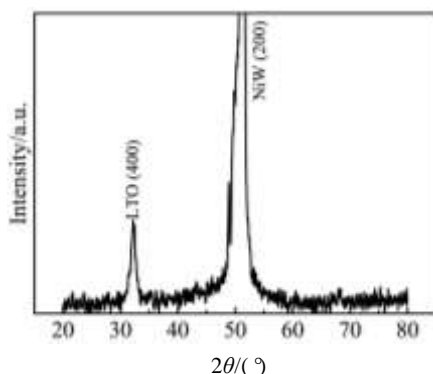


图 4 利用前驱液 b 采用快速升温热处理方法所制得 NiW/LTO 样品的 XRD 图谱

Fig.4 Typical XRD pattern of LTO/NiW prepared by precursor solution b using a rapid elevated temperature processing method

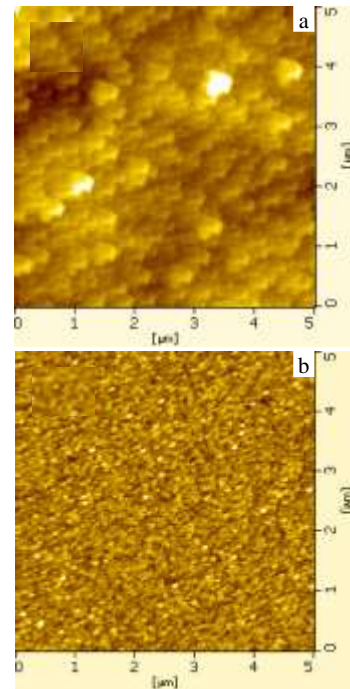


图 5 利用前驱液 b 在不同升温速率下所制得 NiW/LTO 的 AFM 照片

Fig.5 AFM images of LTO/NiW prepared by precursor solution b using different elevated temperature processing methods: (a) slow elevated temperature rate and (b) rapid elevated temperature rate

热处理工艺对 LTO 薄膜的外延生长都具有重要影响, 而且 LTO 薄膜 c 轴取向的择优生长有利于其表面均方根粗糙度的降低。

3 结 论

1) 采用 CSD 技术利用不同前驱液在织构的 NiW 基带上制备了 LTO 薄膜, 不同 LTO 前驱液的热分解行为差异较大, 且前驱液配制过程中前驱物与溶剂之间的化学反应较为复杂, 只有采用乙酰丙酮铜和乙酰丙酮四乙醇铌作为前驱物, 丙酸和甲醇作为混合溶剂, 利用快速升温热处理的方法才能获得良好 c 轴织构且表面光滑无微裂纹的 LTO 薄膜。

2) 前驱液的配制以及热处理方式与 LTO 薄膜的取向生长和表面形貌密切相关。

参考文献 References

[1] Miyata S, Matsuse K, Ibi A *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 045 020
 [2] Molina-Luna L, Egoavil R, Turner S *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 075 016

- [3] Solovyov V, Dimitrov I K, Li Q *et al. Supercond Sci Technol* [J], 2013, 26: 013 001
- [4] Hawsey R A, Christen D K. *Physica C*[J], 2006, 445-448: 488
- [5] Balachandran U, Ma B, Li M *et al. Physica C*[J], 2003, 392-396: 806
- [6] Solovyov V F, Abraimov D, Miller D *et al. J Appl Phys*[J], 2009, 105: 113 927
- [7] Coll M, Ye S, Rouco V *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 015 001
- [8] Knoth K, Hühne R, Oswald S *et al. Acta Mater*[J], 2007, 55: 517
- [9] Kaddouri A, Mazzocchia C. *J Anal Appl Pyrolysis*[J], 2002, 65(2): 253
- [10] Sinquin G, Petit C, Hindermann J P *et al. Catal Today*[J], 2001, 70: 183
- [11] Wang Y, Zhou L, Lu YF *et al. J Mater Sci-Mater Electron*[J], 2011, 22: 1744

Epitaxial Growth Behavior of CSD-La₃TaO₇

Wang Yao, Li Chengshan, Yu Zeming, Feng Jianqing, Jin Lihua, Wang Hui, Zhang Pingxiang
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: We investigated the influence of the thermal decomposition behavior and the heat-treatment process route on the texture and morphology evolution of the LTO-gel (La₃TaO₇-gel) buffer layer prepared by CSD. The results show that LTO buffer layer with good *c*-axis texture and smooth surface could be obtained by choosing the suitable LTO precursor solution and adjusting the rapid elevated temperature processing method.

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

Corresponding author: Zhang Pingxiang, Professor, Superconducting Material Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: smrc@c-nin.com