

外延生长 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜的 TEM 和 SEM 研究*

李贻杰** 任琮欣 陈国梁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室, 上海 200050)

摘 要

本文利用高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对高 J_c 外延生长 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜的微观结构进行了观察分析。研究发现, 薄膜外延程度的好坏与生长工艺和衬底表面的完整性有直接的关系。实验结果表明 (100) SrTiO_3 单晶衬底上外延生长 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜中影响临界电流密度 J_c 的因素主要有界面过渡区、缺陷和不同的外延取代等。

关键词 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、外延生长、HREM、缺陷

1 引 言

近年来, 随着氧化物高温超导体研究的迅速发展, 无论是样品制备还是高温超导机理的探讨都进入了一个新的阶段。在样品制备方面, 主要力量集中在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 单晶和外延薄膜的生长上。目前, 国内外已经成功地制备出了具有很高临界电流密度 J_c 的超导薄膜, J_c 的最高记录已超过 $5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ ($T = 77\text{K}$, $H = 0$ 条件下)^[1-3], 这为高温超导薄膜在微电子学领域的应用奠定了基础。事实上, 许多实验室正在进行超导薄膜微波特性和超导电子元件等方面的研究工作^[4-6]。虽然直流(或射频)磁控溅射、电子束蒸发、激光蒸发、离子束溅射、分子束外延以及 MOCVD 等制膜手段都被用来生长高温超导薄膜。但经过前几年的摸索, 已经发现直流(或射频)磁控溅射和激光蒸发具有成分容易控制的优点。只要靶子是严格按化学配比烧结的(123)相超导靶, 在一定的工艺条件下就可原位生长出(123)相的超导薄膜, 克服了超导薄膜生长过程中成分不易控制的难点。

我们采用平面靶直流磁控溅射装置, 在成功地制备出高质量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜的基础上, 应用透射电子显微镜 (TEM) 对薄膜的外延生长情况进行了仔细的研究。通过样品的电子衍射花样、电子显微像和高分辨原子像 (HREM) 对外延取向、晶界、层错以及界面过渡区等进行了观察分析。

1990-12-18 收稿, 1992-08-28 收修改稿。

* 国家超导研究发展中心和中国科学院超导研究办公室资助项目。

** 现工作单位: 北京大学物理系, 北京100871。

2 样品制备与实验方法

实验所用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜是用直流磁控溅射法制备的。溅射靶为(123)相超导靶,背面蒸银,以保证与电极之间有良好的电接触。薄膜的生长工艺为:溅射电压 110V,放电电流 450mA,靶-衬底间距为 35mm;工作气压 $0.5 \times 133.332\text{Pa}$,氩气与氧气之比为 4:1;衬底温度 700—800°C,薄膜生长速率约 $25 \text{ \AA}/\text{min}$ 。薄膜生长结束后,降温至 450°C,充氧并进行等离子体氧化。用上述工艺制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜其 T_c 在 89K 以上, J_c 值 ($T = 77\text{K}$, $H = 0$ 条件下)超过 $1 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$,最高可达 $3.1 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。用于 TEM 观察的样品生长在(100) SrTiO_3 单晶上,膜厚约 2000 \AA 。X 射线衍射谱中,只出现很强的(001)峰^[1],表明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜具有 c 轴垂直于衬底表面的外延取向,但高分辨原子像中混有少量其它取向的区域,因为这些区域占的比例很小,其 X 射线衍射强度较弱,故在 X 射线衍射谱中观察不到。

TEM 样品的制备采用劈断面法。因为薄膜只有 2000 \AA 的厚度,所以先将薄膜沿垂直于膜面方向切成 1mm 宽的细条,再用胶把两根细条的膜面相对粘接在一起,沿剖面方向机械减薄,然后在液氮温度下离子减薄成电镜可观测试样。TEM 分析在 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜上进行。观察时电子显微镜的加速电压为 200kV,点分辨率为 0.25—0.26nm。

3 结果与讨论

3.1 衬底温度与外延取向之间的关系

实验结果表明,薄膜外延生长的好坏不仅受衬底种类、取向等的影响,而且与溅射条件有关,其中与衬底温度 T_s 的关系最为密切。此外,生长速率和氧分压也有一定的影响。我们知道, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在较高的温度下 ($> 650^\circ\text{C}$) 才有显著的成核速率,并且最初的成核总要受到衬底的影响。薄膜的生长只能从一个个孤立的晶核开始,随着晶核的长大,这些小晶核逐渐连接成片形成薄层。薄膜在生长过程中的质量输运除晶核周围的原子经扩散提供外,主要是直接淀积到核表面的原子。如果淀积速率过快,使淀积原子来不及调整到能量较低的平衡位置(即晶格位置),那么就会在薄膜中形成缺陷甚至非晶态。因为衬底温度 T_s 在薄膜生长过程中决定着原子沿薄膜表面扩散的快慢,所以在淀积速率(小于晶核生长所需的临界淀积速率)一定的情况下,衬底温度 T_s 对薄膜的成核,生长过程起着决定性的作用。由于 SrTiO_3 的晶格常数为 3.9051 \AA ,与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的晶格常数 a, b 和 $\frac{c}{3}$ 的失配率都在 2% 以内,所以从热力学上讲,最初形成的晶核具 a, b 和 c 三种外延取向的几率基本上相等。但是,在不同的衬底温度 T_s 下,这三种取向的晶核其生长速率不同,使生长较慢的晶核被抑制,最终薄膜将会沿某一特定的取向生长,成为择优取向膜或单晶外延膜。图 1(a), (b) 和 (c) 分别给出了衬底温度 T_s 为 720°C 条件下,生长的样品的电子衍射花样、高分辨原子像 (HREM) 和表面形貌像 (SEM)。该类样品的 T_c 为 90K 左右, $J_c(77\text{K}, H = 0)$ 为 $1 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。图 1(c) 的 SEM 照片表明,样品表面有许多凸出的区域,这主要是由于部分晶粒生长较快形成的。但从整体上来看,薄膜的均匀性和致密性还是比较好的。图 1(a) 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜与 SrTiO_3 基片界面处的电子衍射花样,图 1(b) 为同一选区的高分辨像。 SrTiO_3 的晶体结构为钙钛矿型,属于

立方晶系,晶格常数为 3.9051 \AA , 其(110)面和(1 $\bar{1}$ 0)面的面间距均为 2.761 \AA 。通过计算可确认(110)面与(1 $\bar{1}$ 0)面在电子衍射花样中衍射斑点的位置。从图中可看出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜是沿 $\text{SrTiO}_3(100)$ 方向外延生长的。在图 1(b)中,上半部分是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的高分辨像,下半部分为 SrTiO_3 衬底。虽然薄膜以 c 轴垂直于衬底表面的外延取向为主,但还有相当数量 a 轴垂直于衬底表面的外延取向。不同取向的晶粒之间基本上是共格生长的,没有明显的晶界。从图 1 可看出,各晶粒的 b 轴均可垂直于图面,跨越晶界时 Cu-O 链仍可保持连续,所以此类样品尽管外延程度较差,仍具有很高的临界电流密度 J_c 。

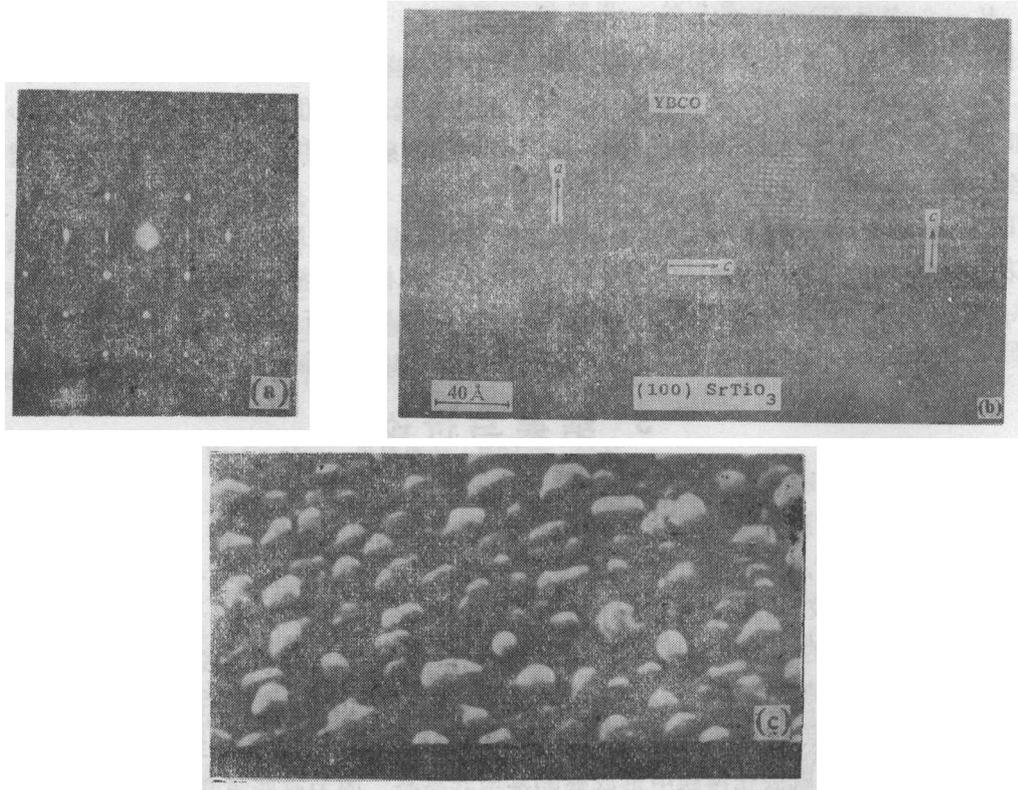


图 1 衬底温度为 720°C 条件下,在(100) SrTiO_3 衬底上生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的 TEM 和 SEM 照片

(a) 电子衍射花样, (b) 同一选区的高分辨原子像, (c) 表面形貌

衬底温度为 750°C 时, (100) SrTiO_3 衬底上生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的 TEM 照片如图 2 所示。在观察中发现薄膜的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 晶格绝大多数都为 c 轴垂直于膜面取向,混有极少数 a 轴垂直于膜面的取向。在图 2 的电子衍射花样中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的衍射斑点较亮,这说明样品的晶格比较完整,外延程度较好。该类样品的 J_c 值超过 $3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, T_c 在 90K 以上。

实验结果表明, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的取向性对衬底温度较为敏感。温度低时有利于 a 轴垂直于膜面的取向,温度越高越有利于 c 轴垂直于膜面的外延取向生长。国内外其他研究小组曾报道过 800°C 左右为 c 取向外延生长的最佳衬底温度^[8,9]。在我们的实验装置上摸索发现 750°C 左右为 c 轴垂直于膜面外延生长的最佳衬底温度,温度再高时,有些区域会生长过

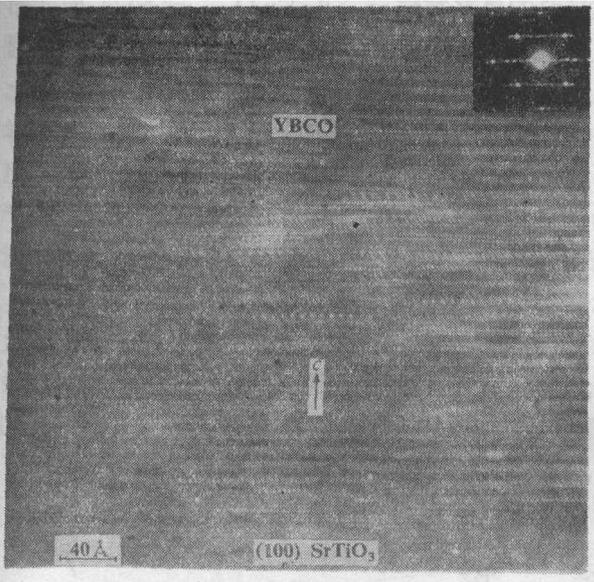


图 2 衬底温度为 750℃ 时,在(100) $SrTiO_3$ 衬底上生长的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜的 TEM 照片

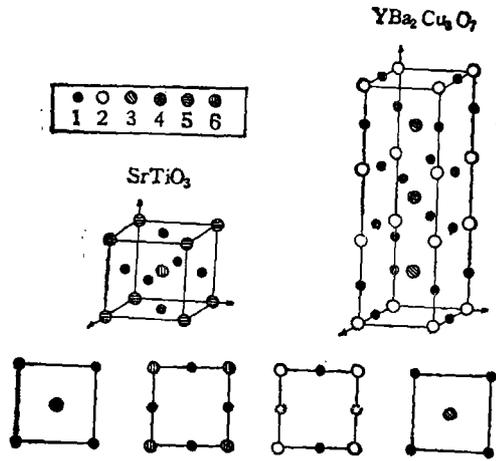


图 3 $SrTiO_3$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的晶体结构及其(001) 原子面的示意图
1—O, 2—Cu, 3—Ba, 4—Y, 5—Sr, 6—Ti

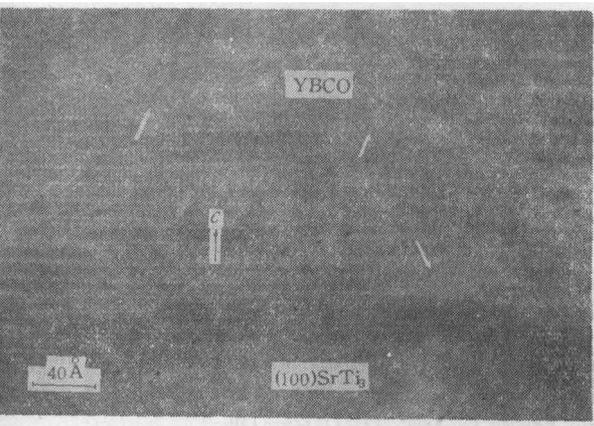


图 4 衬底表面起伏较大处,样品的高分辨原子像
箭头所指处为晶面扭曲、层错及无序堆垛等缺陷

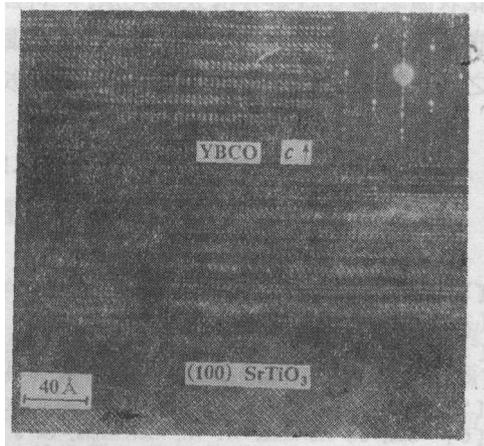


图 5 $SrTiO_3$ 衬底表面经离子束刻蚀处理后,衬底温度为 750℃ 时生长的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 外延薄膜的 TEM 照片

快,高出薄膜的表面,使其光洁度变差,这对样品的超导电性能,特别是微波特性很不利。此外,若衬底温度超过 850℃,则界面互扩散层也比较宽^[10]。

3.2 衬底表面缺陷对薄膜外延生长的影响

在薄膜的外延生长过程中,最初若干个原子层外延程度的好坏对以后的生长起着决定性的作用。(001)取向的 $SrTiO_3$ 单晶,其最表面原子层有两种可能:一种可能是 SrO 面;另一种可能是 TiO_2 面。从化学键的角度来看, SrO 面上有利于形成 CuO_2 原子层;而 TiO_2 面上有利于形成 BaO 原子层(图 3)。不论衬底表面是哪一种原子层都可实现外延生长。根据

以上分析,可以看出从原理上讲,只要衬底材料的晶格常数与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 比较匹配(如 LaAlO_3 , LiNbO_3 , SrTiO_3 , MgO , ZrO_2 等)实现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜的单晶外延生长并不困难。但实际上,象 Y-Ba-Cu-O 这样的多元系化合物要达到沿整个膜面的单晶外延生长是比较难的。目前国内外已经生长出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 单晶外延膜,但有缺陷^[11-13]。就我们的样品而言,通过实验发现,在最佳的工艺条件下,样品组分已很接近理想的化学配比,影响外延完整性的主要因素是衬底表面存在严重的缺陷。从图 4 的照片中可看出,衬底表面损伤比较严重,平均有 100 \AA 的起伏度。这说明衬底的表面光洁度不够高。在生长过程中造成了晶面弯曲,甚至出现层错等缺陷,如图 4 中箭头所示。

衬底材料经过高温退火处理后,不仅消除了内应力,还使表面质量有了明显的改变。退火工艺如下,退火温度: 1000°C ; 退火时间: 10h ; 气氛: 氧气。最后用离子束刻蚀的办法将衬底表面刻蚀掉 5000 \AA 左右的表面层后,衬底质量有了很大提高,在同样工艺条件下生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜具有良好的外延质量,不仅消除了其它不同的取向,而且还大大降低了缺陷的数量,如图 5 所示。

4 结 论

TEM 观察表明,在(100) SrTiO_3 单晶衬底上,用直流磁控溅射方法可制备出外延生长的高 J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜,其外延程度的好坏不仅与工艺条件有关,还与衬底的取向、衬底表面缺陷等因素有很大的关系。当衬底温度较低时,有利于 a 轴垂直于膜面的外延取向;衬底温度较高时,则有利于 c 轴垂直于膜面的外延取向。衬底表面的不完整性会使薄膜与衬底之间出现较宽的界面过渡区,在外延生长过程中将导致晶面弯曲、层错等缺陷。

致谢 冯景伟和朱健等同志为 HREM 实验提供了许多方便,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Ramesh, R., Ravi, T. S., Hwang, D. M. *et al.*, *Physica C.*, 1991, 173(1):163—172.
- [2] Wu, X. D., Muenchausen, R. E., Foltyn, S. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(5): 523—525.
- [3] Fork, D. K., Fenner, D. B., Barton, R. W. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(11): 1161—1163.
- [4] Char, K., Newman, N., Carrison, S. M. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(4): 409—411.
- [5] Miranda, F. A., Gordon, W. L., Bhasin, K. B. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57(10): 1058—1060.
- [6] Gao, J., Aarnink, W. A., Gerritsma, G. J. *et al.*, *Physica C.*, 1990, 171(1):126—130.
- [7] Li YiJie, Ren Congxin, Chen Guoliang *et al.*, *Solid State Communications*, 1990, 76(5):663—666.
- [8] Geerk, J., Xi, X. X., Linker, G., *Z. Phys.*, 1988, B73(2):329—336.
- [9] Xiong, G. C., Wang, S. Z., *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55(9): 902—904.
- [10] Hwang, D. M., Ying, Q. Y., Kwok, H. S., *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(21):2429—2431.
- [11] Zheng, J. P., Dong, S. Y., Kwok, H. S., *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(5):540—542.
- [12] Liu, W., Wang, Y. G., Li, F. H. *et al.*, *Modern Phys. Lett.*, 1990, 4(12): 1163—1167.
- [13] 熊光成、连贵君、李洁等,低温物理学报,1992,14(3): 167—174.