

# 全化学溶液法制备 SrTiO<sub>3</sub> 缓冲层

罗清威

陕西理工学院材料科学与工程学院, 汉中 723000

**摘要** 化学法制备 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜成本低、效率高, 适合用于 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) 涂层导体的缓冲层。采用全化学溶液沉积法在 Ni-5W 金属基带上外延生长了 SrTiO<sub>3</sub> (STO) 缓冲层薄膜。以乙酸盐、钛酸丁酯为原料配制均匀稳定的 STO 种子层、La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 种子层和 STO 缓冲层前驱溶液。研究了 STO 种子层薄膜厚度对在 STO/Ni-5W(200) 上沉积 STO 外延薄膜性能的影响, 结果表明, 在 880℃ 烧结温度下制备的 3 层 STO 种子层上可以制备出表面光滑平整、具有 (200) 择优取向的 STO 缓冲层。尝试将 La 元素掺入 STO 中制得稳定的 LSTO 前驱液, 在 LSTO/Ni-5W 结构上制备了具有 (200) 择优取向的 STO 缓冲层薄膜, 可作为 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 涂层导体的缓冲层。

**关键词** 化学溶液法; 缓冲层; 种子层

**中图分类号** TB34

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.25.004

## Preparation of SrTiO<sub>3</sub> Buffer Layer by Chemical Solution Deposition

LUO Qingwei

College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China

**Abstract** The SrTiO<sub>3</sub> films prepared by chemical method possess features of low-cost and efficiency, and they are a promising buffer layer for YBCO coated conductors. STO buffer layers were prepared on Ni-5W substrate by chemical solution deposition. Acetate and tetrabutyl titanate were used as precursors to synthesize the precursor solutions of STO seed layers, La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> seed layers and STO buffer layers. Effect of the thickness of STO seed layers on the properties of SrTiO<sub>3</sub> epitaxial films prepared on STO/Ni-5W(200) structures was studied. The results showed that three multilayer STO seed layers were sintered at 880℃ which was favorable to fabricate (200)-oriented STO films with smooth surface. When La was added into STO, stabilized LSTO precursor solution could be obtained, and highly (200)-oriented STO buffer films were prepared on LSTO/Ni-5W structures. They can be a promising buffer layer for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> coated conductors.

**Keywords** chemical solution deposition; buffer layer; seed layer

超导体具有零电阻、完全抗磁性、在临界温度 ( $T_c$ ) 时比热容不发生跳变及磁通量子化等优良特性。超导体因其优异的特性和诱人的应用前景, 备受人们关注。特别是高温超导体的发现, 使得有关超导材料、超导机理及超导应用的研究课题变得既古老又新颖, 成为 21 世纪的一个科学热点<sup>[1-4]</sup>。

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO) 涂层导体采用层状结构, 由金属基带、缓冲层、超导层和保护层 4 部分组成。其中缓冲层必须能够为 YBCO 超导层传递织构、与 YBCO 超导层的晶格常数相匹配、阻止超导层与金属基底之间发生元素互扩散。

SrTiO<sub>3</sub> (STO) 是一种不断被深入研究的重要氧化物, 可作为可调谐微波器件、随机存储器 and 变阻器的栅氧化层。STO 外延膜可作为 YBCO 超导涂层的导电缓冲层, 在第二代高温超导带材中有着重要应用<sup>[5]</sup>。STO 是钙钛矿结构, 具有较好的稳定性, 氧扩散系数较小, 介电损耗低, 能够有效地阻挡基底中金属粒子向超导层扩散及超导层中氧的扩散, 不会与超导层和金属基底发生化学反应, 且其晶格常数为 3.905 nm, YBCO 的等效立方晶格常数为 3.85 nm, 二者失配度仅为 1.41%。Chung 等<sup>[6]</sup>用脉冲激光沉积 (PLD) 方法在 Ni-3W 基底

收稿日期: 2014-04-29; 修回日期: 2014-06-24

基金项目: 陕西理工学院人才引进项目 (SLGQD13(2)-16); 汉中市科技攻关项目 (2013hzzx-53)

作者简介: 罗清威, 讲师, 研究方向为高温超导材料, 电子信箱: xianghunnv@126.com

引用格式: 罗清威. 全化学溶液法制备 SrTiO<sub>3</sub> 缓冲层[J]. 科技导报, 2014, 32(25): 32-35.

上沉积了STO,并在其上沉积了YBCO薄膜,临界转变电流密度 $J_c=1.2\text{ MA/cm}^2$ (77 K, 0 T)。Wang等<sup>[7]</sup>制备了临界电流密度 $J_c$ 为 $2\text{ MA/cm}^2$ (77 K, 0 T)的YBCO(TFA)/STO(sol-gel)/LaAlO<sub>3</sub>超导材料。但是PLD技术采用设备较复杂,成本较高,在规模化生产方面受到较大限制;单晶基底又不能满足实用化和工业化的需求,因此亟待开发一种低成本制备工艺。化学溶液沉积法成本低、设备简单、易于操作,可以实现批量化生产。

STO与Ni-W基底的晶格失配度为10.81%,失配度较大,因此直接在Ni-5W基带上采用金属有机沉积法(MOD)制备STO薄膜较为困难。文献[8]、[9]指出可以通过先在基底上生长一层极薄的种子层来克服晶格失配度大的问题,然后再在种子层上生长缓冲层,然而并没有指出种子层对后续薄膜外延生长的影响机制。本研究采用全化学溶液法以STO和La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>(LSTO)作为种子层在Ni-5W基带上沉积STO缓冲层,系统研究种子层厚度以及种子层掺杂对STO缓冲层的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 金属基底的清洗

实验选取西北有色金属研究院轧制的Ni-5W合金基带做基底。由于空气中的氧、氯及碳等元素的化合物会吸附在Ni-5W基带表面,这些吸附物会对后续薄膜的织构产生负面影响,所以需要预先清洗基片<sup>[10]</sup>。采用质量分数30%的NaOH和质量分数为10%的丙酮作为清洗液,先后经超声波分别清洗30 min,最后用去离子水经超声波清洗10 min,经真空干燥器烘干后备用。

### 1.2 前驱液的配制

以分析纯的乙酸锶((C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Sr)和分析纯的钛酸丁酯(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti)为原料,按摩尔比 $n(\text{Sr}):n(\text{Ti})=1:1$ 溶解于冰乙酸和甲醇中,以乙酰丙酮为稳定剂。搅拌均匀得到浅黄色的STO种子层前驱液,其中Sr离子浓度为 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以同样的方法配置STO缓冲层前驱液,其中Sr离子浓度为 $0.125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 前驱膜的涂覆及热处理

种子层前驱液以 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速在清洗过的Ni-5W

(200)(尺寸为 $10\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.1\text{ mm}$ )合金基片上旋转涂覆30 s,在 $120^\circ\text{C}$ 下烘干5 min,重复以上步骤3次,得到3层预处理薄膜。将预处理膜置于氩氢混合气氛(Ar-4%H<sub>2</sub>)保护下的管式电阻炉中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $880^\circ\text{C}$ ,恒温2 h,制得STO种子层薄膜。STO缓冲层前驱液经 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速在含有经过热处理的种子层基片上旋转涂覆30 s,在 $120^\circ\text{C}$ 下烘干5 min,重复以上步骤3次,得到3层预处理缓冲层薄膜。于氩氢混合气氛(Ar-4%H<sub>2</sub>)下在管式电阻炉中对预处理膜以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $400^\circ\text{C}$ ,恒温30 min,再以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $950^\circ\text{C}$ ,恒温2 h,以 $0.2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率降温至 $925^\circ\text{C}$ ,然后随炉冷却制得最终样品。

### 1.4 材料表征方法

采用荷兰Panalytical B V公司生产的PW3040/60型X'PertProMPD衍射仪(靶材为Cu靶,衍射发生电压为30 kV,衍射发生电流为30 mA)和丹东方圆仪器有限公司生产的DX-2600型X射线衍射仪(靶材为Cu靶,衍射发生电压为35 kV,衍射发生电流为25 mA)分析所制备STO薄膜的物相组成及晶体取向;用日本岛津公司生产的SSX-550型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察分析STO薄膜的表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 种子层膜厚对缓冲层薄膜的影响

STO种子层厚度对STO缓冲层薄膜的晶相组成和表面形貌有较大的影响,种子层过薄则不能为缓冲层薄膜外延生长提供足够的成核中心;种子层过厚时,过多的籽晶晶核会干扰缓冲层薄膜内部晶粒的生长。因此在保证STO薄膜良好的择优取向的前提下,制备适宜的STO厚膜成为关键。

实验研究STO种子层膜厚对STO缓冲层薄膜的影响。图1是不同厚度的STO种子层薄膜的表面形貌图谱(5000 $\times$ )。从图1(a)可以看出1层的STO种子层薄膜的微观形貌出现了孔洞,这可能是由于膜过薄,升温过程中溶剂挥发使得薄膜在垂直表面方向上发生收缩现象。从图1(b)和(c)可以发现2层和3层的STO种子层薄膜形貌良好,表面平整致密,无裂纹、无孔隙。

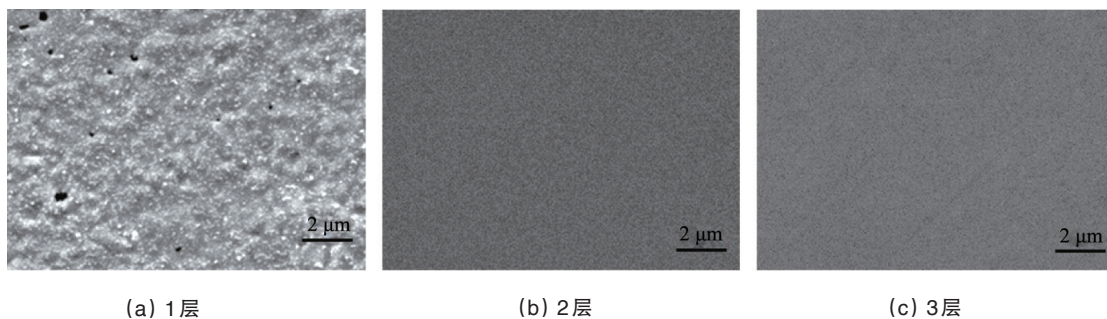


图1 STO种子层薄膜SEM图像

Fig. 1 SEM micrographs of STO seed layer

在STO种子层上涂覆STO缓冲层薄膜,缓冲层薄膜于Ar-4% $H_2$ 环境下950℃烧结2 h。图2是在不同厚度STO种子层薄膜上制备的STO缓冲层薄膜的X射线衍射(XRD)图谱。图2中显示除基底衍射峰外均为STO(200)衍射峰,说明不同厚度STO种子层薄膜上均能制得纯净的STO相,并且

STO晶粒沿垂直于基底表面的 $c$ 轴方向具有明显的择优生长取向,很好地继承了金属基底的织构。随着STO种子层膜厚的增加,STO(200)衍射峰强度逐渐增强,可见种子层膜厚对STO缓冲层薄膜外延生长有一定的影响。

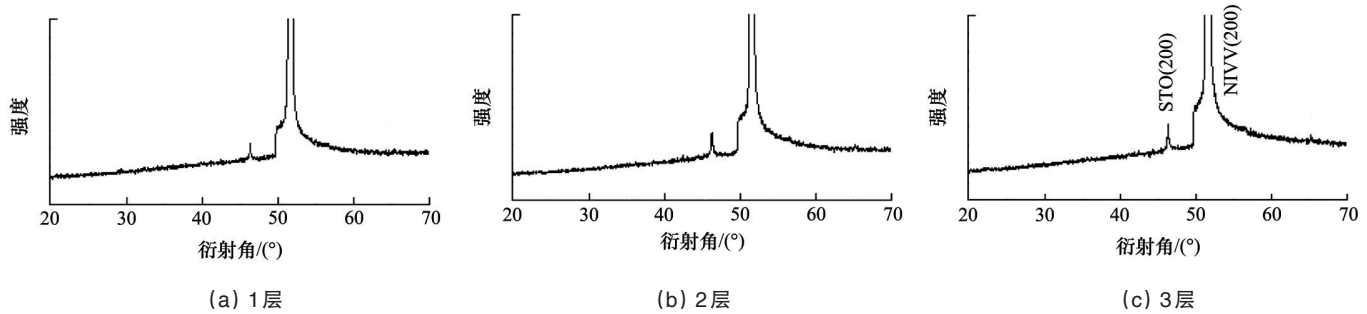


图2 不同厚度STO种子层上制备的STO缓冲层的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of STO buffer films on STO seed layers of different thickness

采用扫描电子显微镜对STO缓冲层薄膜的表面形貌进行分析,结果如图3所示。由图3(a)可以看出,在1层STO种子层薄膜上制备的STO缓冲层薄膜表面非常粗糙,有较多的孔隙出现,薄膜质量较差。图3(b)是在2层STO种子层薄膜

上制备的STO缓冲层薄膜样品表面形貌图,其中出现了较多的气孔和少量的颗粒状团聚。由图3(c)可以看出3层STO种子层薄膜上制备的STO缓冲层薄膜表面光滑平整,构成薄膜的晶粒极其细小,并且无明显孔洞和裂纹出现。

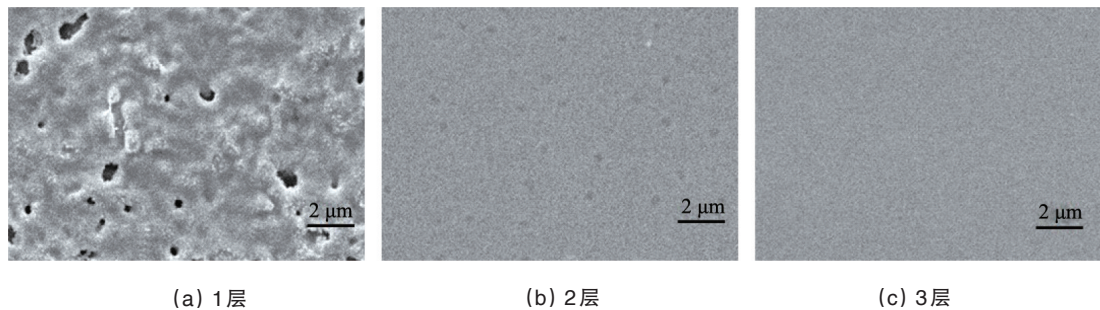


图3 不同厚度STO种子层上制备的STO缓冲层的SEM图像

Fig. 3 SEM micrographs of STO buffer films on STO seed layers of different thickness

## 2.2 不同种子层对STO缓冲层的影响

Zhu等<sup>[11]</sup>指出Ba元素掺入STO,可以用旋涂法在 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 种子层/Ni(200)结构上外延生长具有良好取向的STO薄膜。本实验在STO中掺入了La元素制得了稳定的 $La_xSr_{1-x}TiO_3$ (LSTO,  $x=0.4$ )种子层前驱液,采用化学溶液法分别在STO种子层/Ni-W和LSTO种子层/Ni-W结构上外延生长了STO缓冲层薄膜。

图4(a)和(b)分别是STO种子层和LSTO种子层上于950℃下烧结2 h制备的STO缓冲层薄膜XRD图谱,图谱中除了Ni-W5基底(200)衍射峰以外均仅出现了STO(200)的衍射峰,说明STO和LSTO种子层上都可以外延生长具有(200)择优生长的STO缓冲层薄膜。进一步比较,图4(b)STO(200)衍射峰强度比图4(a)明显增强,说明掺杂La元素有利于降低

STO薄膜沿 $c$ 轴方向的生长自由能,从而使STO薄膜内部更多的晶粒沿(100)方向生长,继承了金属基底的织构,可以为YBCO超导涂层的外延生长提供结构化模板。

采用扫描电子显微镜对STO缓冲层薄膜的表面形貌进行分析,结果如图5所示。由图5可以看出,STO和LSTO种子层上制备的STO缓冲层薄膜表面比较光滑平整,构成薄膜的晶粒细小,无明显孔洞和裂纹出现,可以作为YBCO涂层的缓冲层。由图5(a)可以看出在STO种子层上制备的STO薄膜表面局部出现了团聚现象,可能是因为局部化学配比的偏析从而引发其他新物理化学过程的发生,影响了薄膜质量。

综上所述,在LSTO种子层上可以外延生长出具有明显择优取向且表面光滑平整的STO缓冲层薄膜。

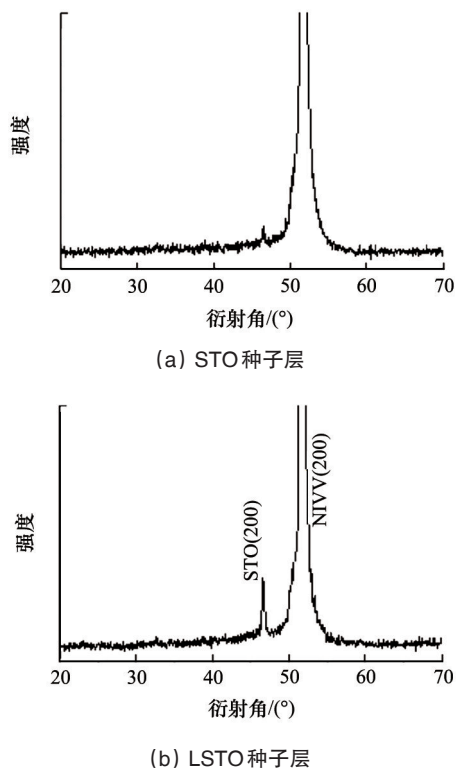


图4 不同种子层上制备的STO缓冲层薄膜的XRD图谱  
Fig. 4 XRD pattern of STO buffer films on different seed layers

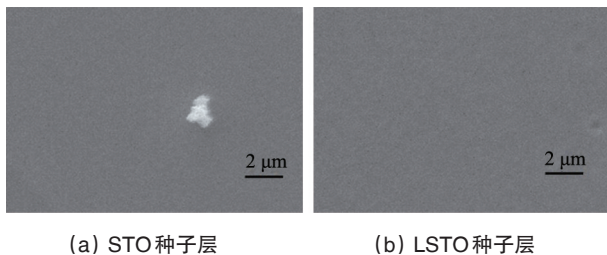


图5 不同种子层上制备的STO缓冲层薄膜SEM图像  
Fig. 5 SEM micrographs of STO buffer films on different seed layers

### 3 结论

采用非真空低成本的化学溶液沉积法,以乙酸铈、乙酸镧和钛酸丁酯为溶质,冰乙酸和甲醇为溶剂,乙酰丙酮为稳定剂,制得了均匀稳定的STO和LSTO种子层以及STO缓冲层前驱溶液。研究了种子层厚度及掺杂对在双轴织构的Ni-W(200)金属基带上沉积STO外延薄膜晶体取向和微观形貌的影响。结果表明在3层STO种子层和LSTO种子层上制备的STO缓冲层薄膜表面平整致密,无裂纹和孔洞,很好地继承了金属基底的织构化模板,具有较强的(100)择优取向。化学溶液沉积法制备的STO薄膜具有较好的外延性,很有希望

应用于涂层导体中的单一缓冲层。

### 参考文献(References)

- [1] Xu D, Wang Y, Liu L F, et al. Dependences of microstructure and critical current density on the thickness of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  film prepared by pulsed deposition on buffered Ni-W tape[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 529: 10-14.
- [2] 罗清威,冉阿倩,李凤华,等.金属有机沉积法制备 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜[J].材料学与冶金学报,2011,10(3):193-197.  
Luo Qingwei, Ran Aqian, Li Fenghua, et al. Preparation of  $\text{SrTiO}_3$  thin films by metal organic deposition method[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2011, 10(3): 193-197.
- [3] Narayanan V, Driessche I V. Effect of polymer inclusion in preparation of thick LZO buffer layers for YBCO coated conductors[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(3): 261-266.
- [4] Xu D, Liu L F, Xiao G N, et al. Improved textured  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  buffer layers on bi-axially textured Ni-W substrates using  $\text{CeO}_2$  seed layers for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  coated conductors[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 548: 502-508.
- [5] Kim K H, Norton D P, Budai J D, et al. Epitaxial structure and transport in  $\text{LaTiO}_{3+x}$  films on (001)  $\text{SrTiO}_3$ [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2003, 200(2): 346-351.
- [6] Chung J K, Ko R K, Shi D Q, et al. Use of  $\text{SrTiO}_3$  as a single buffer layer for RABiTS YBCO coated conductor[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2005, 15(2): 3020-3023.
- [7] Wang S S, Wang L, Gu B F. High quality YBCO film growth on  $\text{SrTiO}_3$ -buffered  $\text{LaAlO}_3$  substrate by full solution method[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2008, 42(6): 899-902.
- [8] Zhu X B, Chen L, Liu S M, et al. Effect of seed layers on the preparation of  $\text{SrTiO}_3$  buffer layers on Ni tapes via sol-gel method[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2004, 415(1): 57-61.
- [9] 田震,于淼,熊杰,等. MOD法在双轴织构Ni-W合金基片上制备 $\text{SrTiO}_3$ 缓冲层[J].低温与超导,2007,35(4):316-318,348.  
Tian Zhen, Yu Miao, Xiong Jie, et al. Preparation of  $\text{SrTiO}_3$  buffer layers on Ni-W tapes by MOD method[J]. *Cryogenics and Superconductivity*, 2007, 35(4): 316-318.
- [10] Sathyamurthy S, Salama K. Chemical cleaning treatment of textured nickel for the deposition of epitaxial thin films[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2001, 14(8): 643-645.
- [11] Zhu X B, Liu S M, Hao H R, et al. Growth of  $\text{SrTiO}_3$  thin films on  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x=0.3, 0.5$ ) seed layers on Ni(200) substrates using spin coating technique[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(7): 659-663.

(编辑 田恬)

### 《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。