

# YBCO 薄膜的织构和孪晶的 XRD 分析

王书明<sup>1</sup>, 王连红<sup>2</sup>, 张 华<sup>3</sup>, 杨 坚<sup>3\*</sup>, 刘慧舟<sup>3</sup>

(1. 北京有色金属研究总院分析测试中心, 北京 100088; 2. 中国科学院力学研究所, 北京 100190; 3. 北京有色金属研究总院超导中心, 北京 100088)

摘要: 采用多元电子束物理气相沉积法在{001} LAO 衬底上制备了 YBCO 薄膜, 采用 X 射线衍射分析了其取向和孪晶结构, 结果表明, 薄膜中除了 8% C 取向的四方相外; 其余为正交相, 而正交相中存在 27% 的 a 取向, 3% 的 b 取向以及 62% 的 C 取向, 且 C 取向晶粒存在面内  $90^\circ \pm 0.81^\circ < 110 >$  孪晶。四方到正交相变不完全引起四方相残留、局部微环境差异、相变应力以及取向性薄膜相变弹性应变能的方向性等是引起正交相多取向以及孪晶的主要原因。

关键词: YBCO; 孪晶; 相变; 应力; 稀土

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2011)05-0593-05

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) 的超导电流仅发生在 Cu-O 面上且存在弱连接效应, 微结构对性能的影响很大。双轴织构、无大角晶界、无裂纹、无杂相、膜面平整是获得具有高临界温度、高临界电流密度的超导薄膜的必要条件<sup>[1~3]</sup>。除此之外, 孪晶畴对其  $J_c$  的影响也不能忽略。

YBCO 存在孪晶畴结构, 曾经开展的 TEM, 高能同步辐射等试验证实了其存在, 发现其主要为  $90^\circ < 110 >$  孪晶畴。这主要是在 YBCO 的四方到正交的相转变过程中, 由于氧含量增加且排列有序化、转变过程中的局部应力集中等因素引起的。孪晶畴在产生弱连接效应的同时, 也提高磁通钉扎能力。因此有望通过调整孪晶畴的结构和尺寸, 得到高的磁通钉扎和低的弱连接, 从而可以提高强磁场中的超导电流密度<sup>[4~6]</sup>。

本文采用多元电子束物理气相沉积法制备了双取向薄膜, 在前人研究成果的基础上, 采用商业 X 射线衍射仪, 重点研究薄膜的取向及孪晶畴结构, 并结合试验结果, 探讨孪晶畴、相变与局部应力的关系。

## 1 实 验

采用多元电子束物理气相沉积法生长 YBCO 薄膜。沉积采用 Y, BaF<sub>2</sub> 和 Cu 为蒸发源, {001} LaA-

lO<sub>3</sub> (LAO) 为衬底, 衬底温度为 400 °C, 氧气压力为 10~1 Pa, 然后将沉积好的薄膜放入石英炉中湿氧气氛 800 °C 退火 2 h, 及纯氧气氛 500 °C 退火 1 h。

YBCO 薄膜的取向及孪晶畴结构等微结构信息是采用 X 射线衍射法测量其极图、倒易空间图谱、摇摆曲线等获得的, 试验在 Panalytical X'pert MRD 衍射仪上完成, 射线源为 Cu 靶, 40 kV, 40 mA。

## 2 结 果

图 1 为 YBCO{102} 极图, 分析可知薄膜相对于衬底存在三种取向, 即{001}<sub>YBCO</sub>//{001}<sub>LAO</sub>,  $<100>_{YBCO} // <100>_{LAO}$  (N 取向 (normal)), {100}<sub>YBCO</sub>//{001}<sub>LAO</sub>,  $<001>_{YBCO} // <100>_{LAO}$  (E1 取向 (exceptional)) 和{100}<sub>YBCO</sub>//{001}<sub>LAO</sub>,  $<001>_{YBCO} // <010>_{LAO}$  (E2 取向) (注: 由于 YBCO 的 a 与 b 的细微差异以及极图分辨率的局限性, 在此没有区分 a 方向和 b 方向)。通过各极点的积分强度 (正态分布函数拟合), 可以计算出 N 取向的体积分数为 70%, E1 和 E2 各为 15%。

选取{308} 和{038} 高角衍射倒易点, 研究其分布、位置、形状, 从而分析孪晶畴信息。图 2(a) 为 YBCO 的 N 取向的{308} 和{038} 倒易点的二维扫描图, 沿 2θ 轴存在宽化的倒易点群, 图 2(b) 为

收稿日期: 2011-03-19; 修订日期: 2011-04-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50972019) 资助

作者简介: 王书明 (1981-), 男, 硕士, 工程师

\* 通讯联系人 (E-mail: wsm200606@yahoo.com.cn)

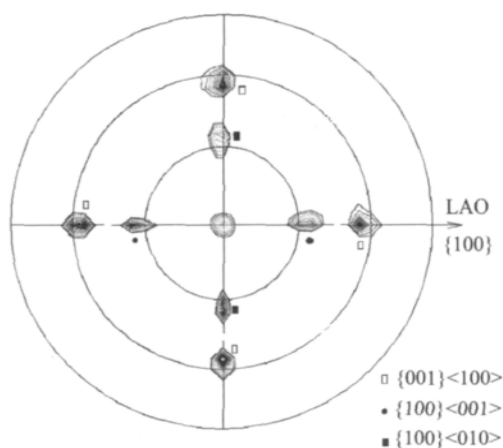


图1 YBCO {102} 极图

Fig. 1 {102} pole figure for YBCO

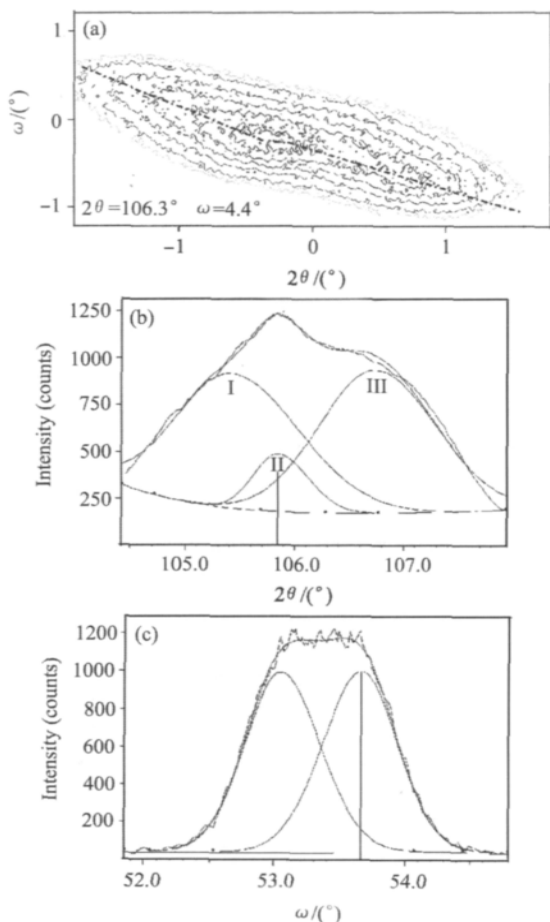


图2 N取向的{308}和{038}倒易点扫描图(a),沿a中点划线扫描及拟合曲线(b),沿垂直于a的 $\omega$ 轴的{308}摇摆及拟合曲线(c)

Fig. 2 Reciprocal space map around {308} and {038} plots of the N-oriented crystalline (a), pattern and fitting along the dash-dotted line in the map (b), rocking curve and fitting of the {308} plot perpendicular to the map (c)

沿(a)中的点划线的扫描及拟合谱线,可以看出,存在3个互相重叠的衍射峰, $2\theta$ 角分别为 $105.42^\circ$ ,  $105.84^\circ$ ,  $106.73^\circ$ ,半峰宽为 $1.34^\circ$ ,  $0.60^\circ$ ,  $1.27^\circ$ ,相对积分强度比约为 $5.2:1:5.4$ 。通过图2(a)可得到各峰对应的 $\omega$ 分别为 $4.56^\circ$ ,  $4.18^\circ$ ,  $3.97^\circ$ 。分析可知,I和III分别为正交相的{038}和{308},通过其 $2\theta$ 和 $\omega$ 推断该正交相接近 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $a=0.382$ ,  $b=3.88$  nm,  $c=1.168$  nm, JCPDS: 88-2463)。图2(c)为垂直于图(a)的 $\omega$ 轴{308}的摇摆曲线及拟合结果,可以看出,沿该方向斑点发生分裂,分峰具有近似相同的强度,半峰宽均为 $0.68^\circ$ ,位置分别为 $53.04^\circ$ 和 $53.66^\circ$ 。{038}斑点与此相似,这表明沿着 $\text{LAO} \langle 100 \rangle$ 方向存在双{038}和{308}倒易点,而斑点II的摇摆曲线仅存单一峰,通过 $2\theta$ 和 $\omega$ 值可以推测其对应四方相,点阵常数接近 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+0.4}$  ( $a=b=0.3852$  nm,  $c=1.172$  nm, ICSD: 65232)。

图3(a)为YBCO的E取向{308}和{038}倒易点的二维扫描图,可以看出,除了强度高的倒易斑点外,还有一个强度弱散布宽度大的,沿虚线扫描及 $P-v$ 函数拟合曲线,如图3(b)所示,可以得出,峰位 $2\theta$ 分别为 $106.81^\circ$ 和 $105.33^\circ$ ,即前者为{308},后者为{038}。两者的积分强度比约 $11:1$ 。拟合峰的半峰宽{308}为 $0.98^\circ$ , {038}为 $1.14^\circ$ ,图3(c)为{308}倒易点垂直方向的摇摆曲线及拟合峰,仅存在一个峰,而且半高宽为 $0.78^\circ$ , {038}倒易点的结果与此相似。

通过上述分析,薄膜中四方相和正交相{308}和{038}的极点分布如图4所示。其中,●表示四方相{001}  $\langle 100 \rangle$ 取向(T-C)(注:{ $hkl$ }平行于衬底 $\text{LAO}\{001\}$ ,  $\langle uvw \rangle$ 平行于衬底 $\text{LAO} \langle 100 \rangle$ ,下同), $\Delta 1$ 表示正交相{010}  $\langle 001 \rangle$ 取向(O-b-1), $\Delta 2$ 表示正交相{010}  $\langle 100 \rangle$ 取向(O-b-2),1表示正交相{100}  $\langle 001 \rangle$ 取向(O-a-1),2表示正交相{100}  $\langle 010 \rangle$ 取向(O-a-2), $\square 1$ 和 $\square 2$ 表示正交相 $-\delta/2\{001\} \langle 010 \rangle$ 取向(O-C-1), $\square 2$ 和 $\square 3$ 表示正交相 $+\delta/2\{001\} \langle 010 \rangle$ 取向(O-C-2),3和 $\square 3$ 表示正交相 $+\delta/2\{001\} \langle 100 \rangle$ 取向(O-C-3),4和 $\square 4$ 表示正交相 $-\delta/2\{001\} \langle 100 \rangle$ 取向(O-C-4),C取向的正交相的面内a或b并非严格平行于衬底 $\text{LAO} \langle 100 \rangle$ 或 $\langle 010 \rangle$ ,而

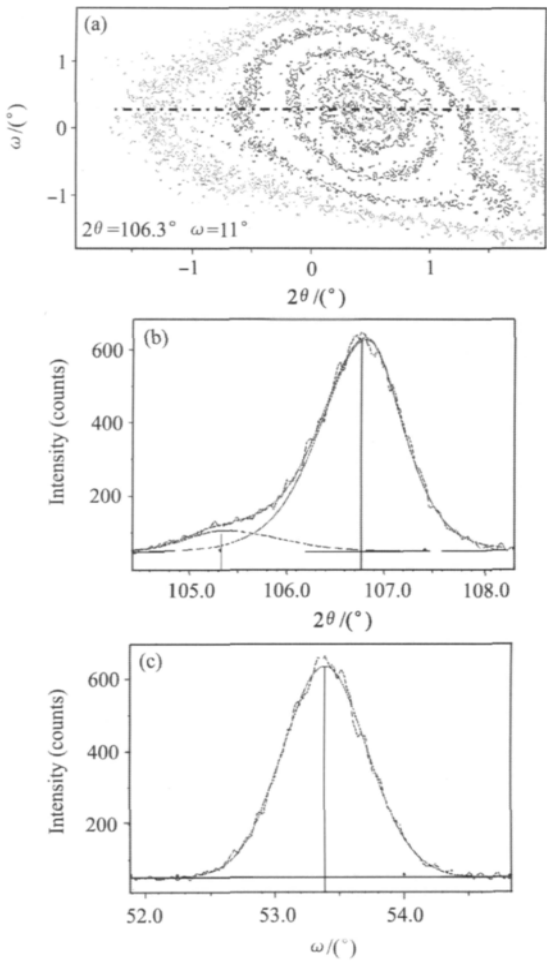


图3 E取向的{308}和{038}倒易点扫描图(a),沿a中点划线扫描及拟合曲线(b),沿垂直于a的 $\omega$ 轴的{308}摇摆及拟合曲线(c)

Fig.3 Reciprocal space map around {308} and {038} plots of the E-oriented crystalline (a), pattern and fitting along the dash-dotted line in the map (b), rocking curve and fitting of the {308} plot perpendicular to the map (c)

是存在 $\pm\delta/2$ 的偏角,从图2(c)的摇摆曲线中得到该 $\delta$ 角为 $0.81^\circ$ ,通过上述的积分强度可以得到各相各取向的相对体积分数,如表1所示。

3 讨论

在多元电子束物理气相沉积法生长 YBCO 薄膜的过程中,好的前驱膜是均匀致密超导膜的前提基础,而反应生成 YBCO 及退火超导转变直接影响超导膜晶体取向、一致性及晶体结构等微观结构<sup>[7]</sup>。结合本文研究重点,以下主要分析退火过程中 YBCO 的形核和生长。

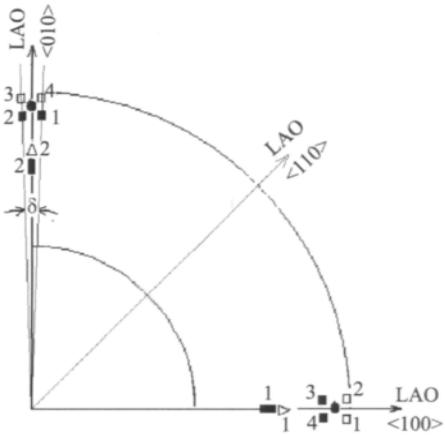


图4 四方相和正交相{308}和{038}的极点分布示意图  
Fig.4 Distribution of the {308} and {038} plots of tetragonal and orthorhombic crystalline

表1 不同取向的含量

Table 1 Content of each oriented crystalline				
Crystalline	Type	Lable	{hkl} <uvw> *	Content / %
Tetragonal	C	T-C	{001} <100>	8
Orthorhombic	a	O-a-1	{100} <001>	13.5
		O-a-2	{100} <001>	13.5
		O-b-1	{010} <001>	1.5
		O-b-2	{010} <001>	1.5
	C	O-C-1	$-\delta/2\{001\} <010>$	15.5
		O-C-2	$+\delta/2\{001\} <010>$	15.5
		O-C-3	$+\delta/2\{001\} <100>$	15.5
		O-C-4	$-\delta/2\{001\} <100>$	15.5

\* {hkl} YBCO // {001} LAO, <uvw> YBCO // {100} LAO

在 YBCO 晶核形成初期,前驱膜与水及氧化学反应,形成 YBCO 薄膜,此时为非超导缺氧四方相,点阵常数为  $a = b = 0.386 \text{ nm}$ ,  $c = 1.184 \text{ nm}$  (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, JCPDS: 39-1496) (亦可能 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> ( $x < 0.5$ ),本文以此为例进行分析),影响晶核生长方向、组织形态等微观结构的主要因素是应变能和界面能(包括与衬底界面交互作用能,自由表面能等),其原则是维持最小的应变能和整体界面能。与衬底的晶格处于共格半共格关系的薄膜,错配度直接关系其弹性应变能,LAO 的立方点阵常数  $a = 0.379 \text{ nm}$  (JCPDS: 09-0072),C 取向的错配度为 1.85%,a 取向的错配度为 1.85% (b 向) 和 4.13% (c 向)<sup>[7]</sup>,C 取向和 a 取向的薄膜晶粒中均产生压应力,但 a 取向将产生更大的弹性应变能(共格状态下),如此,C 取向易于形核;另外,表面能 a 面为  $5.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$ ,c 面为  $3.7$

$\text{eV} \cdot \text{nm}^{-2[8]}$ 。按单个晶胞计算, C 取向晶核的表面能较 a 取向的多  $1.75 \text{ eV}$  (未考虑 YBCO 与衬底的界面交互作用能), 如此, 则 a 取向易于形核。因此, a 取向的晶粒有可能在适宜的生长条件下(应变能和界面能的综合影响下, a 取向占优)形核并长大, 试验也证实, 一般情况下, 对于岩盐结构衬底, 当沉积温度适当降低时, a 取向晶粒易形核长大<sup>[8]</sup>。

晶核长大过程中, 在膜面内, 对于 C 取向晶粒, 由于 a 和 b 方向的错配度和表面能相同, 因此可以向 a 和 b 方向同时长大, 而且可以增加 c 表面的比重, 降低界面能; 而对于 a 取向的晶粒, 由于 b 方向错配度相对小, 晶核优于沿 b 方向生长, 而且 c 面的表面能小, 沿 b 方向生长, 可以增加 c 表面的比重, 获得最低的界面能。因此, a 取向的晶粒一般呈板条状。在长大增厚的过程中, 弹性应变能会不断积累, 薄膜将逐渐从共格、半共格到非共格, 弹性应变能逐渐回落。如此, 许多晶粒同时长大并连接, 形成多晶组织。

在氧化退火过程中, 薄膜温度适当降低, 氧分压适当提高后, 四方相(T)吸氧并发生正交相(O)转变的热力学条件得到满足, 开始发生 T-O 相变, Cu(1)-O 平面内氧含量增加并有序化, Cu(2)-O 平面内的氧位置适当调整<sup>[9,10]</sup>。转变后的点阵常数为  $a=0.382 \text{ nm}$ ,  $b=0.388 \text{ nm}$ ,  $c=1.168 \text{ nm}$ 。该相变为减对称固态转变, Gibbs 自由能、相变体积应变能都是重要的热力学参数, 前者与氧分压、温度等有关, 后者与转变前后的体积变化有关, 各晶向的相变应变能分别为: a 为  $1.04\%$ , b 为  $-0.52\%$ , c 为  $1.35\%$ 。因此, 对于取向性薄膜, 体积应变能亦具有方向性, 另外垂直膜面方向尺寸小, 易于弛豫, 体积应变能主要作用于面内。所以, 相变后, 新正交相的取向分析如下: 对于 a 取向的晶粒, 转化存在两种方式, 若转化后 a-c 平行膜面, 则两个方向均产生较大的张应力, 若转化后 b-c 平行膜面, 则 b 方向为压应力, c 方向为张应力, 由于 a 取向的晶粒面内本身就存在  $90^\circ$  双取向, 综合后的整体应力水平将会降低, 而由于垂直膜面方向的尺寸小, 弛豫易于发生, 因此 a 取向的晶粒在相变应力的作用下可以选择性地转化为 a 取向的正交相。实验也证实了 Cu(1)-O 平面内的

氧原子跳跃很容易发生, 甚至外应力就能引起氧原子在 OA(0.5 0 0) 和 OB(0 0.5 0) 的位置之间重新分布<sup>[11]</sup>。然而局部的应力集中也会产生小部分 b 取向正交相, 由于生成 b 取向晶粒时的较大应力状态, 将引入较多的缺陷, 从而引起倒易斑点沿  $2\theta$  轴宽化(FWHM  $1.14^\circ$ )。对于 C 取向的正交相晶粒, 只能转变为 C 取向正交相, 即 a-b 平行膜面, 如此, 沿 a 和 b 方向将产生巨大的拉压应力差异, C 取向的晶粒 a 和 b 方向的尺寸较大, 加上 T-O 相变过程中, a 和 b 取向的可选择性, 因此, 晶粒内产生  $90^\circ <110>$  孪晶畴, 此时, 不同晶畴的 a 和 b 方向的相互重合, 整个膜面的应力水平得到很大的降低, 即是如此, 孪晶畴也存在较多的缺陷(FWHM  $1.3^\circ$ )。如图 5 所示, 转变后, 孪晶畴界  $<110>$  仍维持方向不变, 即与 LAO  $<110>$  方向一致, 由于正交相的 a 和 b 的尺寸差异, 畴界两侧的晶粒的 a 和 b 方向将分别产生角度差  $\delta$ , 这是由于正交相的 a 和 b 的尺寸差异引起的,  $\delta = \tan^{-1} (2(b-a)/(b+a))$ <sup>[12]</sup>。计算得到饱和氧正交相的  $\delta_0 = 0.98^\circ$ , 本文  $\delta = 0.81^\circ$ , 且图 2(b) 中两个分峰的半高宽较大。原因可能是, 退火冷却速度快, 吸氧未完全达到饱和, 从而引起  $\delta < \delta_0$ , 而且 a 取向晶粒的壁垒效应, 各晶粒间的环境存在差异, 相变动力学不一, 加上局部应力集中, 正交化程度不同, 导致正交相的晶畴中引入了较多的缺陷, 造成倒易点宽化。

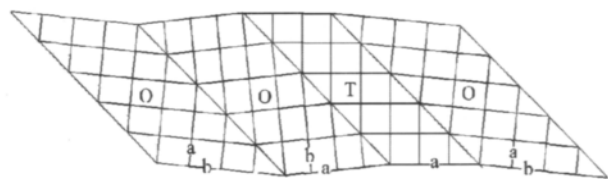


图5 正交相中孪晶畴及四方相的晶格匹配示意图

Fig. 5 Lattice matching between the tetragonal crystal and twin domains in the orthorhombic crystal

## 4 结 论

采用多元电子束物理气相沉积法在{001} LAO 衬底上制备了 YBCO 薄膜, 采用 X 射线衍射分析了其取向和孪晶结构, 结果表明, 薄膜中存在 C 取向的四方相(8%), 正交相中有 27% 的 a 取向( $\{100\} <001>$  和  $\{100\} <010>$  各一半), 3% 的 b

取向( $\{010\} <001>$  和  $\{010\} <100>$  各一半), 其余为 62% 的 C 取向, C 取向中存在  $90^\circ \pm 0.62^\circ <110>$  孪晶。生长温度低, 表面能影响较大, 产生了 a 和 C 双取向晶核, 退火中四方到正交相转变过程中, 以及 a 取向晶粒的壁垒效应, 局部微环境不一致, 引起小部分四方相的残留, 正交相吸氧不完全, 正交化不一致, 引入了较多的缺陷, 而且取向性薄膜相变弹性应变能亦有方向性, a 和 b 方向的可选择性, 导致四方相的 a 取向大多转化为正交相的 a 取向, 而四方相 C 取向则转变为四方相的 C 取向, 并在面内产生了  $90^\circ \pm 0.62^\circ <110>$  孪晶畴。

## 参考文献:

- [1] Xu Jin, Li Yangrong, Tao Bowan, Liu Xingzhao, Wang Hailing. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films with low surface resistance prepared by self-template sputtering method [J]. Physica C, 2000, 331: 67.
- [2] Liu C X, Xu M, Tang W H, Chen X M, Wu L S, Yang N, Mai Z H, Tao K, Gao J. TL micro-structural analysis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin film grown on different substrates by X-ray techniques [J]. Physica C, 2001, 361: 260.
- [3] Kastner G, Hesse D, Scholz R, Koch H. Microstructure defects in YBCO thin films [J]. Physica C, 1995, 243: 281.
- [4] Mei Linfeng, Boyko V S, Chan Siu-Wai. Twin engineering of high critical current densities in bulk YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> [J]. Physica C, 2006, 439: 78.

- [5] Caldwell W A, Tamura N, Celestre R S, Macdowell A A, Padmore H A, Geballe T H, Koster G, Batterman B W, Patel J R. Shear at twin domain boundaries in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> [J]. Physical Review Letters, 2004, 92: 216105-1.
- [6] Duran C A, Gammel P L, Wolfe R, Fratello V J, Bishop D J, Rice J P, Ginsberg D M. Real-time imaging of the magnetic flux distribution in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [J]. Nature (London), 1992, 357: 474.
- [7] Maurice J L, Durand O, Drouet M. Microstructure and strain relaxation in YBCO epitaxial thin films [J]. Thin Solid Films, 1998, 319: 211.
- [8] Granozio F Miletto, Uccio U Scotti di. Gibbs energy and growth habits of YBCO [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 251: 56.
- [9] Hiroi Z, Takano M, Bando Y. Oxygen ordering model describing the two-phase microstructures in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + c [J]. Solid State Communications, 1989, 69: 223.
- [10] Bakker H, Welch D O, Lazareth O W. Theory of the orthorhombic-tetragonal phase transition in YBCO [J]. Solid State Communications, 1987, 62: 237.
- [11] Xie Xiaoming, Chen Tingguo. On the order of the orthorhombic-tetragonal phase transition in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [J]. Acta Physica Sinica, 1992, 41: 1830.
- [12] Sandiumenge F, Santiso J, Figueras A. X-ray study of the three-dimensional orientation of mixed a/c-oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> films on (100)-SrTiO<sub>3</sub> substrates by metalorganic chemical vapor deposition [J]. J. Appl. Phys., 1994, 76: 2951.

## Alignment and Twin Domain in YBCO Films Analyzed by XRD

Wang Shuming<sup>1</sup>, Wang Lianhong<sup>2</sup>, Zhang Hua<sup>3</sup>, Yang Jian<sup>3\*</sup>, Liu Huizhou<sup>3</sup> (1. Analysis and Testing Research Center, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China; 2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Superconducting Materials Research Center, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The YBCO film was grown on  $\{001\}$  LAO substrate by multi-phase electron beam-physical vapor deposition technology, and the texture and twin domain of the film were analyzed by the high resolution X-ray diffraction. The results showed that there were 8% C-oriented tetragonal crystalline besides orthorhombic in the film, and the orthorhombic crystalline consisted of 27% a-oriented, 3% b-oriented and 62%

C-oriented, meanwhile there were in-plane  $90^\circ \pm 0.62^\circ <110>$  twin domains in the C-oriented grain. The incomplete phase transition caused the tetragonal crystalline remaining. The main reasons of multi-orientations and twin domains existing in the orthorhombic crystalline were the local difference of micro environment, phase transition stress and anisotropy.

**Key words:** YBCO; twin domain; phase transition; stress; rare earths