

低氟 MOD 法制备 Zr 掺杂 YBCO 薄膜的研究

叶 帅, 索红莉, 刘 敏, 汤 潇, 吴紫平, 周美玲

(北京工业大学材料科学与工程学院, 国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100124)

摘要: 在金属有机盐沉积(MOD)法制备 YBCO 薄膜的工艺中, 采用无 F 的 α -甲基丙烯酸铜取代原来的三氟乙酸铜, 可以降低前驱溶液中大约 50% 的氟含量. 研究表明, 该方法大大缩短了 YBCO 前驱薄膜受热分解的时间, 仅为原来的 1/7. 通过 XRD、SEM 分析发现, 该方法可以制备成分单一、具有良好立方织构的 YBCO 薄膜, 且薄膜表面平整致密, 没有裂纹, 临界温度(T_c)达到了 90K 左右, 77K、自场下的临界电流密度(J_c)达到了 $2.84\text{MA}/\text{cm}^2$. 通过在制备的 YBCO 薄膜中引入 6mol% 的 Zr 元素掺杂, 有效地提高了 YBCO 薄膜在外加磁场下的超导性能.

关键词: α -甲基丙烯酸铜; 低氟 MOD; YBCO 薄膜; 掺杂

中图分类号: TM26

文献标识码: A

Zr-doped YBCO Film Prepared by Fluorine-reduced MOD Method

YE Shuai, SUO Hong-Li, LIU Min, TANG Xiao, WU Zi-Ping, ZHOU Mei-Ling

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Through replacing copper Tri-fluoroacetate by copper α -methacrylic in Metal Organic Deposition (MOD) process, the total amount of fluorine in YBCO precursor solution was reduced by about 50%. As a result, the calcination period for YBCO precure film was dramatically reduced. The calcination time was reduced to 2h, only one seventh of that in all-Fluorine MOD process. X-ray diffraction and scanning electronic microscope (SEM) measurements show that YBCO films have strong YBCO(00 l) peaks and crack-free surface. The critical temperature (T_c) and critical current density (J_c at self-field, 77K) are 90K and $2.84\text{MA}/\text{cm}^2$, respectively. Furthermore, the property of YBCO film prepared by the fluorine-reduced MOD method is enhanced greatly by incorporating 6mol% Zr element into the film.

Key words: copper α -methacrylic; fluorine-reduced MOD; YBCO film; dopant

YBCO 涂层超导是第二代超导材料, 由于其本征特征以及潜在的价格优势和应用前景, 一直以来都是人们研究的热点^[1]. 金属有机盐沉积(MOD)是实现 YBCO 涂层超导线材工业化生产最有效的方法之一^[2]. 1992 年, 麻省理工学院的 Cima 等^[3]以 Y、Ba、Cu 的三氟乙酸(TFA)盐作为原料, 采用 MOD 法首次获得了临界电流密度(J_c)超过 $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 的 YBCO 薄膜, 引起了世界范围内的研究热潮. 但是, 由于该方法的前驱溶液中氟元素含量过高, 在有机盐分解过程中产生大量的 HF, 限制了 YBCO 薄膜制备工艺的实用化发展.

随着研究的进展, 人们发现使用不含 F 的有机 Cu 盐来替代 $\text{Cu}(\text{TFA})_2$, 可以有效地降低 YBCO 前

驱溶液中 F 的含量, 提高 YBCO 薄膜的制备效率^[4]; 而且制备的 YBCO 薄膜仍具有较高的超导性能. 这些替代的有机盐主要包括两大类: 一类是使用三乙醇胺^[5]、氨水^[6]等作为络合剂, 将醋酸铜溶解在甲醇中; 另一类是使用其他可溶于甲醇的有机铜盐, 例如羧酸铜^[7]、 α -甲基丙烯酸铜^[8]等.

此外, 为了提高 YBCO 在外加磁场下的超导性能, 需要在 YBCO 中引入一定量的缺陷作为钉扎中心, 抑制磁通的移动. 在 YBCO 薄膜中引入非超导相的纳米颗粒是最简单且有效的方法之一^[9]. 其中 Zr 掺杂的 YBCO 由于优良的高场性能而倍受关注^[10]. 2007 年, 西班牙 CISC 小组^[11]首次通过 MOD 法获得了掺杂 BaZrO_3 纳米颗粒的 YBCO 薄膜, 制备的

收稿日期: 2009-04-13, 收到修改稿日期: 2009-06-04

基金项目: 国家重大基础研究发展规划(2006CB601005); 国家教委全国百篇优秀博士论文专项基金(200331); 国家自然科学基金(50771003)

作者简介: 叶 帅(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: yes-121@emails.bjut.edu.cn

通讯联系人: 索红莉, 教授. E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

YBCO薄膜在高场下表现出非常好的超导性能. 在我们前期的研究中, 已经通过 MOD 法获得了掺杂 YSZ 纳米颗粒的 YBCO 薄膜, 并证实了 6mol% 的掺杂量可以起到最好的效果^[12].

在本工作使用三氟乙酸钕、三氟乙酸钡和 α -甲基丙烯酸铜为原料, 以甲醇为溶剂, 获得稳定的 YBCO 前驱溶液, 并使用该溶液在单晶上制备 YBCO 薄膜. 同时通过在前驱溶液中加入 6mol% 的乙酰丙酮锆 ($\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$), 制备 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜, 在高场下研究其超导性.

1 实验过程

1.1 溶液的制备

分别配制 $\text{Y}(\text{TFA})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ 的溶液和 α -甲基丙烯酸铜的溶液.

首先, 按照传统的 MOD 法制备 YBCO 前驱溶液的工艺^[13], 按 $n(\text{Y}):n(\text{Ba})=1:2$ 将 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶入蒸馏水中, 然后加入过量大约 10% 的三氟乙酸, 在 50℃ 的水浴中搅拌 3h; 使用旋转蒸发仪将该溶液进行低压蒸馏, 待溶液呈粘稠状后, 加入一定量的甲醇进行稀释, 并重复之前的蒸馏过程, 如此重复几遍, 获得纯的 $\text{Y}(\text{TFA})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ 的甲醇溶液.

另外, 将醋酸铜加入到 α -甲基丙烯酸中, 控制二者的摩尔比为 1:(4~6); 放到 80℃ 的水浴中使其充分反应, 然后再加入甲醇进行溶解稀释, 并使用旋转蒸发仪进行蒸馏提纯.

将上述两种溶液按照 $n(\text{Y}):n(\text{Ba}):n(\text{Cu})=1:2:3$ 混合到一起, 控制总的阳离子浓度为 1.5mol/L. 然后往溶液中添加 6mol% $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, 获得绿色的前驱溶液.

1.2 YBCO 薄膜的制备及检测

采用旋涂法在 LAO 单晶上制备 YBCO 前驱膜, 控制涂膜机转速为 4000r/min, 涂膜时间为 1min, 涂膜时环境湿度控制在 30% 以下.

将涂好的前驱膜按照图 1 所示的热处理工艺进行热处理. 首先将湿膜在 150℃ 下烘干, 然后以 200℃/h 升温至 400℃, 并通入湿的 O_2 , 使前驱膜分解形成均匀的非晶膜. 相对于传统的 MOD 法, 该过程的时间由原来的 14h 缩短至 2h. 然后, 以 300℃/h 将温度升至 820℃, 使得非晶膜在湿的 Ar/O_2 气氛下结晶形核. 最后将薄膜在干燥的 Ar/O_2 气氛中随炉冷却, 待温度降至 500℃ 时将气氛换成纯的 O_2 , 使薄膜发生相变获得正交相的超导薄膜.

为了研究掺杂的 YBCO 薄膜的微观结构、织构和表面形貌, 对制备的 YBCO 薄膜进行 XRD、 ϕ 扫描及 ω 扫描和 SEM 测试. 采用标准四引线法测试其临界转变温度 (T_c); 采用 PPMS 测试系统来测试薄膜

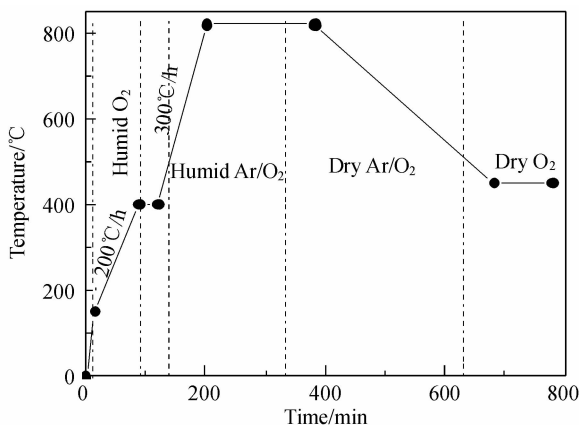


图1 低 F 的 MOD 法制备 YBCO 薄膜的退火工艺

Fig. 1 Heat-treatment procedure of YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method

在磁场下的性能, 然后根据 Bean 模型^[14] 计算其临界电流密度 (J_c), 其计算公式如下:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{\nu a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)}$$

其中, ΔM 是剩磁, 单位是 $\text{A} \cdot \text{cm}^2$; a 、 b 分别指的是样品的长和宽 ($a < b$), 单位为 cm; ν 是指薄膜样品的体积, 单位是 cm^3 .

2 结果与讨论

2.1 YBCO 薄膜的取向和表面形貌分析

图 2 是采用低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 XRD 图谱, 由图可见, 制备的薄膜中出现了很强 YBCO(00 l) 面的衍射峰, 没有发现非 YBCO 相的衍射峰, 说明采用该低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜成分单一, 而且具有很好的 c 轴取向. 同时在该 XRD 图谱中 $2\theta=47.52^\circ$ 处出现了 YBCO (200) 的衍射峰, 说明在制备的 YBCO 薄膜中存在沿 a 轴生长的晶粒. 通过 X-Ray 的 ϕ 扫描和 ω 扫描发现 (如图 3 所示), 该方法制备的 YBCO 薄膜 ϕ 扫描的半高宽为 1.12° , 摇摆曲线的半高宽为 0.537° , 说明该 YBCO 薄膜具有很好的双轴织构.

为了研究快速低温处理对薄膜表面的影响, 采用 SEM 对制备的 YBCO 薄膜的表面形貌进行观察. 如图 4 所示. 采用该低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜具有平整致密的表面, 没有出现裂纹和明显的孔洞. 但是, 在薄膜的表面存在少量的 a 轴晶粒. 在低温烧结过程中, 当所有原料都选择含 F 的有机盐时, 由于三氟乙酸盐在 200~250℃ 温度范围内发生分解, 并产生 HF, 因此当升温速度过快时, 大量的 HF 不仅会抑制有机物的分解, 还会破坏薄膜的表面, 产生裂纹. 通常将该分解过程的升温速度控制在 $5^\circ\text{C}/\text{h}$, 所需要的总时间约为 14h 左右. 根据配制 YBCO 前驱溶液的原料化学计量比 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ 可知, 使

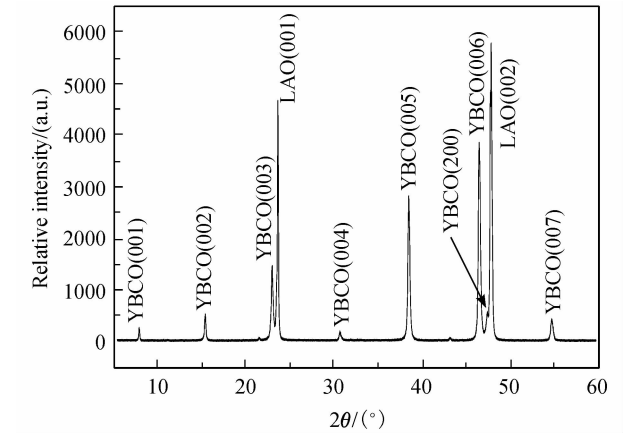


图 2 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method

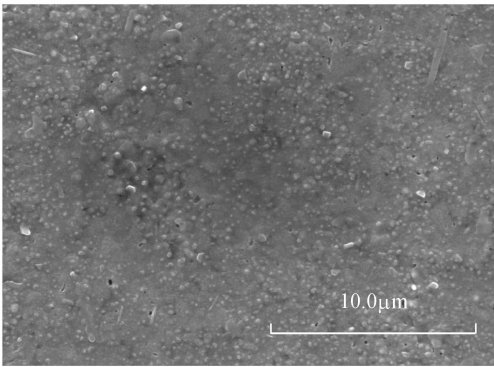


图 4 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of YBCO film prepared by F-reduced MOD

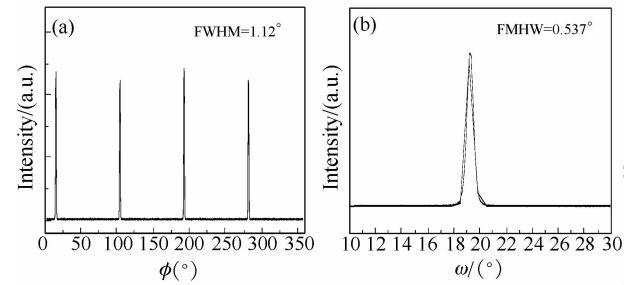


图 3 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 ϕ 扫描 (a) 和摇摆曲线 (b)
Fig.3 Phi scan (a) and Rocking Curve (b) of YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method

用无 F 的 α 甲基丙烯酸铜替代原有的三氟乙酸铜后, 将前驱溶液中的 F 含量降低至 50% 左右, 可以大大提高有机盐分解过程的升温速度. 如图 1 所示, 该升温速度可以达到 200℃/h, 整个分解过程只需要大约 2h. 而且综合对该方法制备的 YBCO 薄膜的 XRD 和 SEM 分析来看, 这种快速升温并不会对薄膜的表

面和微观结构带来太大的影响, 可以制备出成分单一、表面致密无裂纹并具有很好双轴织构的 YBCO 薄膜. 但是在制备的 YBCO 薄膜表面出现了少量的 a 轴晶粒, 说明制备的工艺需要进一步优化.

2.2 YBCO 薄膜的超导性能分析

为了研究该方法对薄膜超导性能的影响, 采用四引线法和 PPMS 对 YBCO 薄膜的超导性能进行了测试. 图 5 是采用标准四引线法测得的 YBCO 薄膜的临界转变温度. 图中纯的 YBCO 薄膜和全 F 的 MOD 法制备的掺杂 6mol% Zr 的 YBCO 薄膜都是按照传统的工艺制备的^[15]. 如图所示, 采用传统的 MOD 法制备的纯 YBCO 薄膜的起始转变温度为 $T_c(\text{onset}) = 92.6\text{K}$, 零电阻温度为 91.4K, 转变宽度达到了 1.2K; 通过 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜的 $T_c(\text{onset}) = 91.1\text{K}$, 零电阻温度为 89.9K, 转变宽度 $\Delta T = 1.2\text{K}$; 而采用该低 F 的 MOD 法制备的 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜的 $T_c(\text{onset}) = 90.5\text{K}$, 零电阻温度为 89.6K, 转变宽度为 $\Delta T = 0.9\text{K}$. 由此可见, 这种低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 T_c 有了稍微的降低, 但是减小了转变宽度. 此外, 由图可见, 这两种方法制备的 YBCO

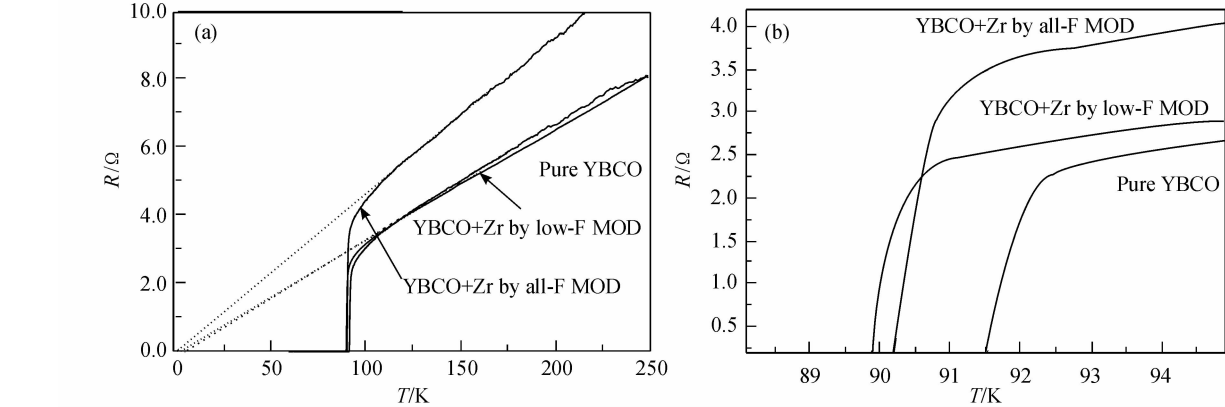


图 5 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的临界温度 (T_c)
Fig.5 (a) Critical transition temperature (T_c) of YBCO films by MOD method; (b) R - T curves in the temperature range from 88K to 95K

薄膜在正常态($T>T_c$)下的电阻和环境温度呈正比例关系, 且其反向延长线都接近 R - T 坐标原点(如图 5(a)中虚线所示), 表明了制备的 YBCO 薄膜的剩余电阻率基本为零, 具有良好的导电性能.

根据 Bean 模型, 通过 PPMS 测试并计算可知, 采用该低 F 的 MOD 法制备的 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜在 77K、自场下的 J_c 值为 $2.84\text{MA}/\text{cm}^2$; 而 65K、自场下的 J_c 值为 $6.6\text{MA}/\text{cm}^2$.

为了研究低 F 的 MOD 法对制备的 YBCO 薄膜磁性能的影响, 比较了 65K 下两种不同的 MOD 法(全 F 和低 F 方法)制备的 Zr 掺杂 YBCO 薄膜以及纯的 YBCO 薄膜(全 F 工艺)的 J_c 值随外加磁场变化的关系. 如图 6 所示, 当外加磁场小于 2T 时, 这两种方法制备的掺杂 YBCO 薄膜的 J_c 值随外加磁场的变化趋势基本相似, 相对于纯的 YBCO 薄膜都有一定的提高. 在 1T 的外场下, 低 F 的 MOD 和全 F 的 MOD 法制备的掺杂的 YBCO 薄膜样品的 J_c 值分别为 $0.92\text{MA}/\text{cm}^2$ 和 $0.85\text{MA}/\text{cm}^2$, 比纯的 YBCO 薄膜的 J_c 值($0.51\text{MA}/\text{cm}^2$)提高了 2 倍左右. 当外加磁场超过 2T 时, 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜表现出了更好的高场超导性能. 当外加磁场为 4T 时, 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 J_c 值为 $0.20\text{MA}/\text{cm}^2$, 比传统的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 J_c 值($J_c = 0.12\text{MA}/\text{cm}^2$)提高了 2 倍左右; 而且随着外加磁场的增大, 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 J_c 值得到更大的提高, 这说明这种低 F 方法制备的 YBCO 薄膜在高场下更具应用前景.

上述结果表明, 采用低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜比传统的 MOD 法制备的薄膜在外加磁场下具有更好的超导性能. 如表 1 所示:

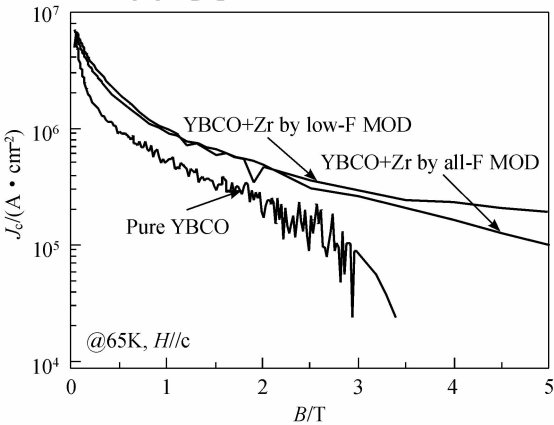


图 6 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 J_c 随外加磁场的变化关系
Fig.6 Critical current density (J_c) vs applied field (B) for YBCO films grown by MOD method

表 1 两种不同 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的超导性能比较
Table 1 Properties of YBCO films by different MOD methods

| | T_c/K | $\Delta T/\text{K}$ | $J_c(65\text{K})/(\text{MA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | |
|-----------------|----------------|---------------------|--|------|
| | | | 1T | 4T |
| Low-F YBCO + Zr | 90.5 | 0.9 | 0.92 | 0.20 |
| All-F YBCO + Zr | 91.1 | 1.2 | 0.85 | 0.12 |
| Pure YBCO | 92.6 | 1.2 | 0.51 | — |

3 结论

采用无 F 的 α -甲基丙烯酸铜来取代三氟乙酸铜作为 MOD 法制备 YBCO 薄膜的原始材料, 将前驱溶液中的 F 含量降低了 50%, 从而大大提高了前驱膜低温分解时的升温速度, 使得低温分解的时间由原来的 14h 缩短至 2h 左右. 这种方法可以成功地制备成分单一、表面平整致密的高性能 YBCO 薄膜, 其 77K、自场下的 J_c 值达到了 $2.84\text{MA}/\text{cm}^2$, 65K、自场下的 J_c 达到了 $6.6\text{MA}/\text{cm}^2$. 此外, 通过在前驱溶液中加入乙酰丙酮锆, 有效地提高了 YBCO 薄膜在外加磁场下的超导性能. 当外加磁场为 5T 时, 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 J_c 值为 $0.2\text{MA}/\text{cm}^2$, 比传统的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 J_c 值($J_c = 0.09\text{MA}/\text{cm}^2$)提高了 2 倍以上.

参考文献:

[1] 古宏伟, 杨 坚, 刘慧舟, 等. 中国稀土学报, 2006, 6, 24(3): 257-267.

[2] Araki Takeshi, Hirabayashi Izumi. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, 16(11): R71-R94.

[3] McIntyre Paul C, Cima Michael J, Smith John A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(4): 1868-1877.

[4] Teruo Izumi, Yoshitaka Tokunaga, Hiroshi Fujii, et al. *Physica C*, 2004, 412-414: 885-889.

[5] Cui X M, Tao B W, Tian Z, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2006, 19(4): L13-L15.

[6] Angrisani Armenio A, Augieri A, Ciontea L, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, 21: 125015-125021.

[7] Yoshitaka Tokunaga, Tetsuji Honjo, Teruo Izumi, et al. *Cryogenics*, 2004, 44: 817-822.

[8] Zhao Gaoyang, Chen Yuanqing, Li Lei, et al. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2007, 17(1): 40-43.

[9] Foltyn S R, Civalé L, MacManus-Driscoll J L, et al. *Nature Materials*, 2007, 6: 631-642.

[10] Macmanus-Driscoll J L, Foltyn S R, Jia Q X, et al. *Nature Materials*, 2004, 3(7): 439-443.

[11] Gutierrez J, Llordes A, Gazquez J, et al. *Nature Materials*, 2007, 6(5): 367-373.

[12] Liu Min, Suo Hongli, Ye Shuai, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, 21: 115012-115016.

[13] 刘 敏, 董 杰, 赵 跃, 等(LIU Min, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2005, 20(5): 1257-1262.

[14] Zhou Y X, Ghalsasi S, Rusakova I, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2007, 20: S147-S154.

[15] 叶 帅, 索红莉, 刘 敏, 等. 稀有金属材料与工程, 2008, 10(37): 323-326.