

低氟 TFA-MOD 工艺快速制备 YBCO 超导厚膜的研究

汤 潇, 索红莉, 叶 帅, 刘 敏, 吴紫平, 周美玲

(北京工业大学 材料学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 为提高 TFA-MOD 工艺制备 YBCO 薄膜的生产效率, 实验采用了丙烯酸盐对传统三氟乙酸盐进行部分替换。由于前驱溶液中氟含量的减少, 低温预处理过程升温速率可达到 300℃/h; 并通过对低温预烧工艺中气氛的调整, 避免了增稠剂二乙醇胺的添加对薄膜质量造成的不利影响, 使其添加上限达到 0.75g/5mL。经过工艺改进, 单次涂膜厚度可达到 1μm。虽然由于厚度的增加, 表面有 *a* 轴晶粒出现, 但薄膜内部仍具有较优的微观结构。其临界电流密度(J_c)及临界转变温度(T_c)分别达到 3.5MA/cm² 和 90K。

关 键 词: YBCO; TFA-MOD; 丙烯酸; 二乙醇胺

中图分类号: TM26

文献标识码: A

Rapid Synthesis of YBCO Thick Superconducting Films by Low Fluorine TFA-MOD Method

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

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: To elevate the productivity of high critical current YBCO superconducting films by TFA-MOD processing, traditional trifluoroacetate (TFA) was replaced by acrylic acetate partially. Since the fluorine content in precursor solution was decreased, the ramping rate in decomposition process reached 300℃/h. Meanwhile the atmosphere was also adjusted to avoid the fatal effect of diethanolamine (DEA), and to increase thickness of YBCO film. By increasing the maximum of DEA addition to 0.75g/5mL, the thickness of film reaches 1μm. While some *a*-axis grains dispersed on the film surface are probably ascribed to the rise of thickness, the YBCO film has good interior microstructures overall. As a result, the highest critical current density is 3.5MA/cm² and the critical temperature is 90K as well.

Key words: YBCO; TFA-MOD; acrylic acid; diethanolamine

与脉冲激光沉积(PLD)及化学气相沉积(CVD)工艺相比, 金属有机盐沉积(MOD)工艺制备成本低廉且无需高真空设备, 更易于实现 YBCO 超导带材的大规模制备^[1-3]。Gupta 等 1988 年提出的三氟乙酸盐沉积(TFA-MOD)工艺无论在单晶还是金属基带上均可获得具有高临界电流密度的 YBCO 薄膜。目前通过此工艺已可制备长度超过 10m, 临界电流接

近 270A/cm 的超导带材^[4]。然而, TFA-MOD 工艺中氟的引入虽然解决了之前醇盐工艺中 BaCO₃ 残留的问题, 提高了薄膜的导电性及均匀性; 但是在低温热处理过程中, 前驱体会发生剧烈的放热反应, 大量的氟与氢结合, 将生成粘性极大且对薄膜具有腐蚀性的 HF 气体。为此, 人们不得不大幅延长 YBCO 的低温预处理时间, 以降低 HF 的溢出速率^[5]。显然,

收稿日期: 2009-11-10; 收到修改稿日期: 2010-03-29

基金项目: 国家 973 计划(2006CB601005); 北京市自然科学基金(2072004); 教育部高等学校全国优秀博士学位论文作者专项基金(200331); 北京工业大学 111 人才工程基金

973 Program(2006CB601005); Nature Science Foundation of Beijing(2072004) Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of PR China(200331); 111 Talents Engineering of Beijing University of Technology

作者简介: 汤 潇(1984-), 男, 硕士研究生。E-mail: hnumonkey@126.com

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

延长预处理时间并不是一个经济有效的工艺改进手段. 而降低 HF 气体对薄膜的损害, 减少前驱溶液中的氟含量成为另一种理想的解决途径^[6]. 此类工艺提出的初期, Tokunaga 等^[7]便通过使用苯环酸盐或乙酰丙酮盐对传统三氟乙酸盐进行替代, 缩短了低温热处理时间. 然而上述替代品制备成本较高且具有毒性, 因此目前有必要开发出一种新的无毒性的低氟前驱溶液.

很多应用领域对 YBCO 涂层超导材料的临界电流具有较高的要求, 如地下电缆要求临界电流要高达 $200\text{A}/\text{cm}^{[8]}$. 因此需大幅增加 YBCO 薄膜的厚度. 目前在 MOD 工艺中, 最常采用的方法便是对前驱溶液添加增稠剂二乙醇胺(DEA). 但由于二乙醇胺的吸湿性会对薄膜构成严重损害, 其添加量受到了严重限制^[9]. 因此本工作将对低温预处理工艺进行调整, 以期降低增稠剂二乙醇胺对前驱膜的不利影响.

1 实验方法

前驱溶液的配制过程如下: 首先, 将醋酸钕、醋酸钡按 1:2 摩尔比进行混合, 与过量三氟乙酸在 70°C 水浴下充分反应后形成无色透明溶液 A. 与此同时, 将醋酸铜粉末与丙烯酸按 1:4 的摩尔比在 50°C 水浴下进行反应后, 得到蓝色透明溶液 B. 之后将溶液 A 与溶液 B 进行混合, 经过反复蒸馏提纯后得到蓝色透明的均匀胶体, 并将混合溶液以甲醇稀释, 使阳离子浓度达到 1.5mol/L . 最后, 在溶液中滴入二乙醇胺. 在加入过程中会伴随有较为剧烈的放热反应, 溶液随之由蓝色变至紫色. 而后, 将溶液在清洗后的铝酸镧(LAO)单晶上以 $4000\text{r}/\text{min}$ 进行旋涂^[10].

在低温预烧过程中, 首先在干氧气氛下以 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率迅速升至不同气氛转变温度, 在原有气氛下保温 0.5h 后, 以相同升温速率在湿氧气氛下升至 400°C .

在高温烧结阶段, 薄膜将在 800°C 下反应 3h. 其中前 2h 及后 1h 分别通入氧含量为 200×10^{-6} 的湿和干 Ar/O_2 混合气. 当温度降到 500°C 时, 在干纯氧气氛下保温 2h, 之后随炉冷却至室温得到 YBCO 超导薄膜.

采用国产 XJP-6Aa 金相显微镜观察前驱膜表面形貌; 采用常规 X 射线衍射(BrukerD8, $\text{CuK}\alpha$)分析了薄膜的成相和织构; 采用高分辨扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM 6500F)观察了最终样品的表面形貌; 采用感应电流测试法(ICM)进行临界电流密

度测试; 采用标准四引线法测试了薄膜的 T_c 值.

2 结果与讨论

首先, 在传统 TFA-MOD 工艺中, 由于氟的大量存在, 为了防止 HF 气体的集中溢出, 低温预烧阶段的升温速率一般控制在 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下, 整体低温预烧时间长达 10h. 而在本实验中, 由于三氟乙酸铜被丙烯酸铜取代, 氟含量大幅减少, 致使升温速率高达 $300^\circ\text{C}/\text{h}$, 低温预烧时间骤减至 2h, 有效提高了生产效率.

另一方面, 低温预烧一般需在湿氧气氛下进行, 以保证三氟乙酸的分解并避免铜盐的流失^[6]. 但由于二乙醇胺具有吸湿性, 湿气氛的引入必须在二乙醇胺已全部分解的条件下方可进行, 以避免水对薄膜质量的损害. 对此, 首先对在不同温度下引入湿氧气氛后所获前驱薄膜的表面进行了光学显微分析. 如图 1(a)所示, 当在 230°C 保温 0.5 h 后通入湿氧气, 所获前驱膜表面出现了大量孔洞. 这说明在 230°C 下, 由于二乙醇胺未发生分解, 湿气氛导致了大量水分被吸附在薄膜表面. 温度升高后, 伴随着二乙醇胺的分解, 所吸附的水和 HF 一同以气体形式溢出薄膜, 大量气体的集中生成造成薄膜的损毁. 而当保温温度升高到 250°C 时(图 1(b)), 薄膜表面的气孔及缺陷在面积及数量上均有所减少但仍大量存在, 这说明其仍受到了二乙醇胺的影响. 当转换温度高于二乙醇胺的分解温度 268°C 后(如图 1(c)), 薄膜表面平整致密, 没有任何孔洞及裂纹生成. 随着转换温度继续上升(如图 1(d)), 薄膜质量无进一步变

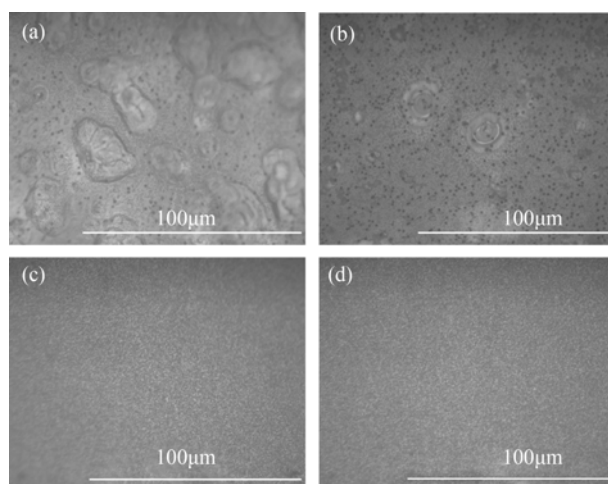


图 1 不同气氛转变温度下前驱薄膜的光学显微镜照片
Fig. 1 Optical observation of precursor films under oxygen atmosphere transited from dry to wet at different temperatures
(a) 230°C ; (b) 250°C ; (c) 270°C ; (d) 290°C

化. 这说明低温预烧流程已被分为两个独立阶段, 即: 在干气氛下二乙醇胺的分解, 以及在湿气氛下三氟乙酸盐的分解. 二乙醇胺的添加量因此不再受到其吸湿性的影响.

在保证溶液对基底具有足够浸润性的前提下, 对不同二乙醇胺添加量 YBCO 薄膜的微观结构进行分析. 由图 2(a)可以看出, 未添加二乙醇胺的薄膜表面较为平整, 晶粒具有明显的 c 轴取向. 而当二乙醇胺添加量达到 $0.25\text{g}/5\text{mL}$ 后(如图 2(b)), 薄膜表面气孔量明显增多, 这主要是二乙醇胺的排出所引起的. 如图 2(c)所示, 当二乙醇胺添加量达到 $0.5\text{g}/5\text{mL}$ 后, 薄膜的致密性虽然没有明显变化, 但表面已出现大量 a 轴取向的针状 YBCO 晶粒. 随着二乙醇胺添加量的进一步升高(如图 2(d)), 上述变化趋势更为明显, a 轴晶粒的分布更加密集. 这是由于随着增稠剂二乙醇胺添加量的增加, 薄膜厚度逐步增加, 而 LAO 基片取向的传递性会沿纵向方向逐步递减, 晶粒因此发生无序排列, 最终导致非 c 轴取向晶粒的大量生成. 由于 YBCO 薄膜中超导电子主要在 a - b 面内输运, 且其面内超导电子的相干长度大于 c 轴方向, 所以其它取向晶粒的出现将对其超导性能造成影响. 另外非 c 轴晶粒的出现将使不同取向晶粒之间形成较厚的晶界层, 这种晶界层也会对薄膜造成不利的弱连接作用. 然而, 其内部主体微观结构的取向性并不能在 SEM 照片中得到充分表征, 因此需要对图中 a 轴晶粒的生成量及其分布进行进一步探究.

经过 XRD 衍射分析(图 3)可发现, 四幅衍射图中均有明显的由(001)至(007) c 轴取向衍射峰. 而

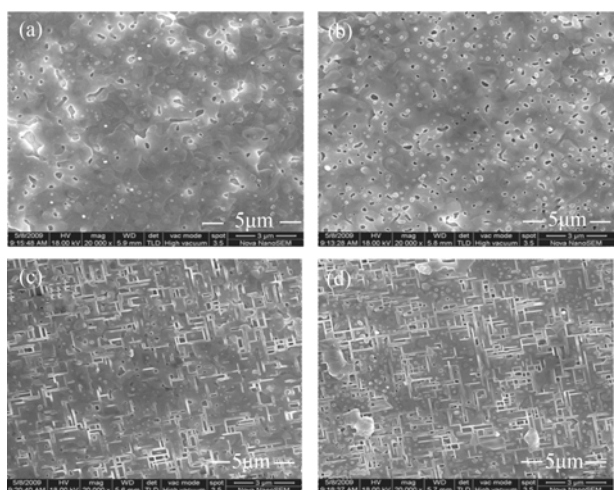


图2 不同二乙醇胺添加量 YBCO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of YBCO thin films synthesized by original solutions added with different amounts of diethanolamine (a) $0\text{g}/5\text{mL}$; (b) $0.25\text{g}/5\text{mL}$; (c) $0.5\text{g}/5\text{mL}$; (d) $0.75\text{g}/5\text{mL}$ (5mL precursor solution)

诸如 a 轴及(103), (013)和(213)取向晶粒所对应的衍射峰均未出现. 这说明薄膜内部并未大量生成 a 轴晶粒. 鉴于基底取向的传递性沿纵向方向的逐渐递减, 可以推断晶粒仅在薄膜上层及表面附近发生无序排列. 另一方面, 从衍射图谱中可以看出, 虽然传统 TFA-MOD 工艺中的三氟乙酸被丙烯酸部分代替, 但 BaCO_3 所对应的 35.2° 衍射峰强度较弱. 与此同时, 随二乙醇胺引入的氮元素并未以固态氮化物的形式残留在 YBCO 薄膜中.

对二乙醇胺添加量最高的 $\text{DEA}0.75\text{g}/5\text{mL}$ YBCO 超导薄膜进行性能测试, 结果如下: (1) YBCO 薄膜的厚度达到 $1\mu\text{m}$; (2) YBCO 薄膜的临界转变温度(T_c)在 90K (如图 4); (3) YBCO 薄膜的转变宽度(ΔT)较窄, 仅为 1K (如图 4); (4) 通过感应法对 YBCO 薄膜的临界电流密度进行测试, 其各位置 J_c 均高于 $2\text{MA}/\text{cm}^2$, 其中最高处可达到 $3.5\text{MA}/\text{cm}^2$.

3 结论

在本实验中, 使用了丙烯酸铜对三氟乙酸铜进

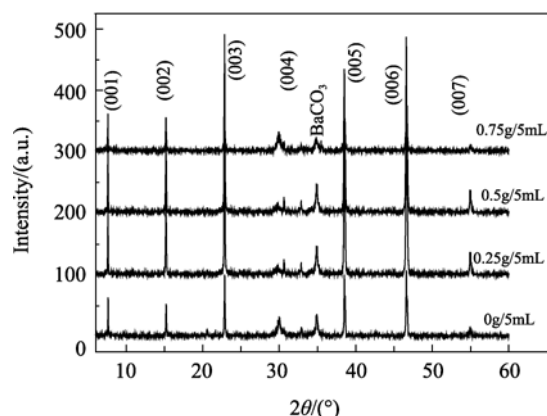


图3 不同二乙醇胺添加量 YBCO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of YBCO films synthesized by original solutions added with different amounts of diethanolamine

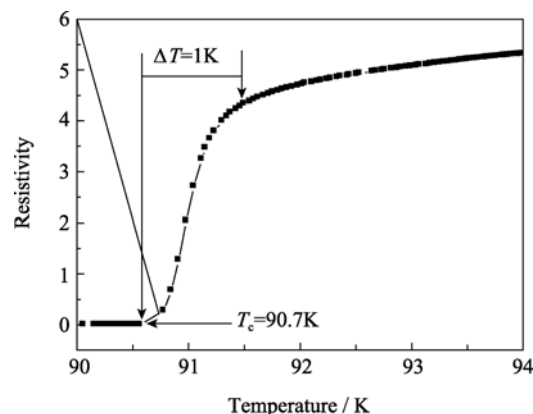


图4 添加 $0.75\text{g}/5\text{mL}$ 二乙醇胺 YBCO 薄膜的临界转变温度(T_c)

Fig. 4 T_c of YBCO film with adding diethanolamine $0.75\text{g}/5\text{mL}$

行替换, 低温预处理阶段升温速率达到 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 低温预烧时间仅为 2h; 另一方面, 为得到前 YBCO 薄膜, 对前驱溶液加入了二乙醇胺. 最终得出以下几点结论: 经过对低温预烧工艺的改进, 二乙醇胺的吸湿性不再对薄膜表面造成不利影响; 添加和未添加二乙醇胺的 YBCO 薄膜内部均具有良好的 c 轴取向性; 虽有少量 a 轴晶粒生成及 BaCO_3 中间相的残留, 但薄膜厚度最高已接近 $1\mu\text{m}$, T_c 位于 90K, 转变宽度 ΔT 仅为 1K, 临界电流密度(J_c)最高可达到 $3.5\text{MA}/\text{cm}^2$, 表现出了较优的超导性能.

参考文献:

- [1] 赵 跃, 索红莉, Grivel Jean-Claude, 等(ZHAO Yue, *et al*). 化学溶液法制备涂层导体 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜的研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24** (6): 1201–1204.
- [2] 古宏伟, 杨 坚, 刘慧舟, 等. 10m 钇钡铜氧超导带材的研究. 科技导报, 2008, **26**(1): 32–37.
- [3] 刘 敏, 索红莉, 赵 跃, 等(LIU Min, *et al*). 超声雾化方法中两步沉积对 YBCO 薄膜性能的影响. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(2): 377–380.
- [4] 马衍伟, 肖立业. 第二代高温超导 YBCO 涂层导体的发展及其应用. 科学通报, 2005, **50**(1): 1–5.
- [5] 叶 帅, 索红莉, 刘 敏, 等 (YE Shuai, *et al*). 低氟 MOD 法制备 Zr 掺杂 YBCO 薄膜的研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(6): 1205–1208.
- [6] Izumi Teruo, Tokunaga Yoshitaka, Fuji Hiroshi, *et al*. Progress in development of coated conductors by TFA-MOD processing. *Physica C*, 2004, **412–414**: 885–889.
- [7] Tokunaga Yoshitaka, Honjo Tetsuji, Izumi Teruo, *et al*. Advanced TFA-MOD process of high critical current YBCO films for coated conductors. *Cryogenics*, 2004, **44**(11): 817–822.
- [8] 叶 帅, 索红莉, 刘 敏, 等. YBCO 厚膜的制备及其性能研究. 功能材料, 2007, **38**(suppl.): 474–476.
- [9] Baca F J, Fisher D, Emergo R L S, *et al*. Pore formation and increased critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films deposited on a substrate surface modulated by Y_2O_3 nanoparticles. *Supercond. Sci. Technol.*, 2007, **20**(6): 554–558.
- [10] 叶 帅, 索红莉, 刘 敏, 等(YE Shuai, *et al*). MOD 法制备 Zr^{4+} 掺杂的 YBCO 薄膜及其性能. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2008, **10**(37): 323–326.