

# 无氟 MOD 法制备 YBCO 超导薄膜工艺中物相的演变过程

左琨凉<sup>1</sup>, 赵 跃<sup>1,2</sup>, 吴 蔚<sup>1,2</sup>, 储静远<sup>1</sup>, 张智巍<sup>1,2</sup>, 洪智勇<sup>1,2</sup>, 金之俭<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学 电子信息与电气工程学院, 上海 200240; 2. 上海超导科技股份有限公司, 上海 210203)

**摘 要:** 第二代高温超导带材在电力系统和磁体领域拥有良好的应用前景, 无氟金属有机盐沉积技术(FF-MOD)以其设备成本低、晶体生长速率快、环境友好等特点, 成为研究热点。本研究通过 FF-MOD 技术, 在铝酸镧单晶和 CeO<sub>2</sub>/IBAD-MgO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hastelloy C276 人工基板上制备得到钇钡铜氧(YBCO)薄膜, 并对不同制备温度下的样品进行淬火, 随后对淬火样品进行了 X 射线衍射、扫描电子显微镜和衰减全反射红外光谱的表征, 系统地研究了高温成相过程中 BaCO<sub>3</sub> 和 YBCO 的相演变过程。实验结果表明, 在 YBCO 成相过程中, BaCO<sub>3</sub> 不会与 Y、Cu 元素的氧化物反应直接生成 YBCO 晶体, 并生成的 YBCO 相晶体先呈随机取向, 然后在热处理的过程中(800℃左右)逐渐转化为具有双轴织构的 YBCO 晶体。

**关 键 词:** 第二代高温超导带材; YBCO; 相演变; FF-MOD

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Intermediate Phase Evolution in YBCO Superconducting Film Fabricated by Fluorine Free MOD Method

ZUO Jun-Liang<sup>1</sup>, ZHAO Yue<sup>1,2</sup>, WU Wei<sup>1,2</sup>, CHU Jing-Yuan<sup>1</sup>,  
ZHANG Zhi-Wei<sup>1,2</sup>, HONG Zhi-Yong<sup>1,2</sup>, JIN Zhi-Jian<sup>1</sup>

(1. School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;  
2. Shanghai Superconductor Technology Co., Ltd, Shanghai 210203, China)

**Abstract:** The second generation of high temperature superconducting tape is considered to be a promising material for future power and magnet applications. Among the fabrication processes, Fluorine Free-Metal Organic Deposition (FF-MOD) method has received much attention in recent years because of its low equipment requirements, high crystal growth rate, and environmental friendliness. In present study, yttrium barium copper oxide (YBCO) films were prepared on the LAO single crystals and CeO<sub>2</sub>/IBAD-MgO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hastelloy C276 technical substrates by the FF-MOD technique. The samples were quenched at different temperatures and then characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and ATR-FT-IR to investigate the phase evolution process of YBCO and BaCO<sub>3</sub>. The results demonstrate that YBCO crystal does not formed directly by reaction between BaCO<sub>3</sub> and Y/Cu oxides. And the formed YBCO crystals are randomly oriented at first, and then gradually convert into the biaxially textured structure during the heat treatment process at about 800℃.

**Key words:** 2G-HTS; YBCO; FF-MOD; phase evolution

收稿日期: 2017-08-09; 收到修改稿日期: 2017-10-27

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51502171); 上海市科学技术委员会科研计划项目(16521108300)

National Natural Science Foundation of China (51502171); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (16521108300)

作者简介: 左琨凉(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: zuojunliang@sjtu.edu.cn

通讯作者: 吴 蔚, 助理研究员. E-mail: wei.wu@sjtu.edu.cn

近年来, 超导技术成为输电电缆、变压器、限流器、磁悬浮、磁共振成像和粒子加速器等诸多领域的研究热点。其中第二代高温超导带材(稀土-钡-铜-氧涂层导体)由于具有较高的临界温度( $T_c$ )、较大的临界电流密度( $J_c$ )和较好的机械性能(大临界弯曲半径<sup>[1]</sup>, 高临界脱层应力<sup>[2]</sup>, 高临界轧向拉伸强度<sup>[3]</sup>), 有着良好的应用前景。

目前, 制备高性能钇钡铜氧(YBCO)涂层导体的主要思路是在拥有双轴织构的氧化物基底上沉积出一层具有双轴织构的 YBCO 薄膜<sup>[4]</sup>。目前广泛采用的有脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)和金属有机盐沉积(MOD)三种技术路线, 其中, MOD 方法无需高真空环境, 设备成本低, 并且具有可制造宽幅带材的独特优势<sup>[5]</sup>。但是早期 MOD 工艺所制备的带材, 由于热解过程生成的  $BaCO_3$  产物在 YBCO 成相温度下仍较为稳定, 在成相过程结束后仍会有  $BaCO_3$  残留在晶界上, 当 YBCO 晶体进入超导状态后影响电流的传输, 从而降低带材的性能<sup>[6]</sup>。通过严格控制热处理温度与氧分压的关系, 可以制备  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  (77 K, 0 T) 的 YBCO 薄膜<sup>[7]</sup>。另一方面, Gupta 等<sup>[8]</sup>提出了三氟乙酸盐沉积(TFA-MOD)技术, 该工艺通过引入 F 元素, 在热解过程中用更稳定的  $BaF_2$  替代产物  $BaCO_3$ , 并在后续工艺中通过引入  $H_2O$ , 将 F 元素以 HF 气体形式排出, 达到去除  $BaCO_3$  影响的效果。该工艺经过多年发展, 已经可以制备  $J_c$  超过  $5 \text{ MA/cm}^2$  的 YBCO 薄膜和临界电流大于 200 A (77 K, 0 T) 的商品化长带<sup>[9-12]</sup>。但是该工艺在热处理过程中, YBCO 的成相速度严重受限于 HF 气体的排放速度<sup>[13]</sup>, 且在高温成相过程中排放的 HF 气体并在热分解过程中排放其他含 F 气体<sup>[14]</sup>, 对动植物均有较大毒副作用。

无氟金属有机盐沉积(FF-MOD)技术相对于 TFA-MOD 技术而言, 不会生成 HF 等含 F 气体, 对环境更为友好, 且在 FF-MOD 工艺过程中, 薄膜的热解和高温成相过程的时间都大大缩短, 可以极大地提高带材的生产速度, 因此近年来 FF-MOD 技术又重新引起了研究者的关注<sup>[15-18]</sup>。在 FF-MOD 工艺中, 热解过程完成后, Ba 元素以  $BaCO_3$  的形式存在, 故对其在高温成相过程中的演化过程进行更加深入的研究, 将为提高 YBCO 薄膜的超导性能提供理论基础。美国辛辛那提大学的 Xu 等<sup>[19]</sup>使用三甲基乙酸盐作为前驱物, 并在高温成相阶段引入湿润气氛, 使  $BaCO_3$  与  $H_2O$  反应生成液相  $Ba(OH)_2$  后去除  $BaCO_3$  相, 再与其他氧化物反应生成 YBCO 相。比利时根特大学的 Vermeir 等<sup>[20]</sup>详细研究了高温成相过程中的相演变过程, 并认为在成相过程中  $BaCO_3$

会先与  $CuO$  反应生成  $BaCuO_2$ , 该产物继续与  $CuO$  反应生成液相产物, 最后液相产物与  $Y_2O_3$  反应生成 YBCO。

本工作使用一种基于醋酸钪、醋酸钡、醋酸铜和丙酸的溶液配制方法, 使用该溶液在单晶基底上制备了 YBCO 薄膜样品, 并研究其在高温成相过程中的相演变过程。以此为基础, 尝试在人工基板 ( $CeO_2$ /IBAD- $MgO$ / $Y_2O_3$ / $Al_2O_3$ /Hastelloy C276) 上使用 FF-MOD 方法制备 YBCO 薄膜, 研究了其高温成相过程的相演变, 并与单晶基底上的 YBCO 薄膜进行了比较。

## 1 实验方法

### 1.1 溶液配制与涂膜

实验使用  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$ 、 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  固体盐, 配置了总阳离子浓度为  $1.5 \text{ mol/L}$ ,  $n(Y) : n(Ba) : n(Cu) = 1 : 2 : 3$  的混合溶液<sup>[18]</sup>。

采用旋涂法在单晶基底上涂覆溶液, 实验过程中在  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的  $LaAlO_3$  (LAO) 单晶基底 (CrysTec GmbH) 上, 使用  $3000 \sim 6000 \text{ r/min}$  均匀涂覆一层溶液薄膜。采用提拉法在涂层导体基带 ( $CeO_2$ /IBAD- $MgO$ / $Y_2O_3$ / $Al_2O_3$ /Hastelloy C276) 上涂覆溶液。在涂膜时使用 SYDC-200 型提拉涂膜机, 提拉速度为  $1.5 \text{ mm/s}$ 。

### 1.2 热处理与相成分演变研究

热处理工艺过程如图 1 所示, 分为热解、烧结成相和充氧退火三个步骤。

热解过程中, 管式炉内通湿润的纯氧<sup>[21]</sup>, 流速为  $500 \text{ mL/min}$ , 以  $10^\circ\text{C/min}$  速率升温至  $470^\circ\text{C}$  并保温 30 min, 保温结束后切换气氛为干燥的纯氧, 流速为  $500 \text{ mL/min}$ , 保持通气直至降温结束。成相过程中, 管式炉内通干燥的  $10^{-4}$  (平衡气为  $N_2$ ) 氧气,

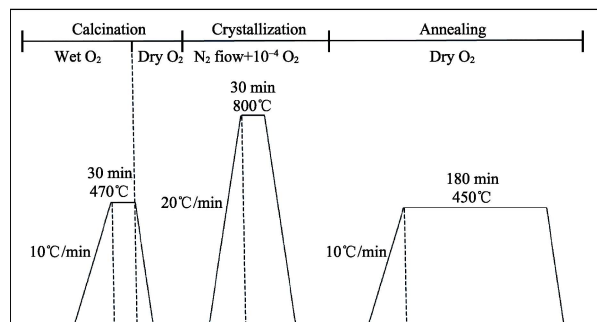


图1 热处理过程温度-气氛示意图

Fig. 1 Diagram of temperature-atmosphere in heat treatment process

流速为 300 mL/min, 将炉内原有气体排尽后, 以 20℃/min 的升温速率升至 800℃并保温 30 min, 保温结束后持续通气降温。退火过程中, 管式炉内通干燥的纯氧, 流速为 50 mL/min, 以 10℃/min 速率升温至 450℃, 并保温 180 min, 保温结束后持续通气降温。

在高温烧结成相过程中, 为了对特定时刻的相成分进行研究, 进行如下实验: 将样品置于管式炉内, 采用上述工艺和气氛进行升温处理, 但是到达设定温度后不再升温, 保温 3 min 后立即开炉取出样品并置于冷金属台上迅速冷却至室温, 以保留样品在相应温度下的各相成分, 并进行后续表征和研究。

### 1.3 表征方法

采用具有波长 $\lambda=0.154$  nm 的聚焦 CuK $\alpha_1$ (夹杂有 K $\beta$  信号)光源和高性能二维(2D)面探测器(Bruker VANTEC-500 区域检测器)的 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品相成分和织构进行研究。并通过 Zeiss Auriga 型扫描电子显微镜(SEM)结合 Inlens 探头对样品表面进行观察表征。使用 Nicolet 6700 型红外光谱仪测试样品衰减全反射下的傅里叶变换红外光谱(ATR-FT-IR), 通过该方法可以检测到占总质量低至 2%的 BaCO $_3$  残留量。同时, 使用综合物性测量系统(PPMS)测试了薄膜在外加磁场下的磁滞回线, 将测量结果带入 Bean 模型计算其  $J_c$ 。具体计算公式如下:

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

其中,  $\Delta m$  是磁滞回线( $m-B$  曲线)上特定外加磁场时对应的磁矩差值;  $a$ 、 $b$  分别指的是样品的长和宽( $b < a$ );  $V$  是指薄膜样品的体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单晶基带上样品相成分与形貌的演变

为了研究单晶基底上制作 YBCO 薄膜时含 Ba 化合物相和 YBCO 相的变化过程, 对不同温度的样品进行了淬火, 并对淬火后的样品进行了 XRD 和 SEM 表征, 结果如图 2 所示(文中使用简写 Y 标注 YBCO 衍射图谱, 使用“ $\diamond$ ”标注来自基底的衍射图谱)。从图 2 可以看出: 1)当温度较低时(600℃), 热解过程所遗留的 BaCO $_3$  相一直存在, 此时样品中无 YBCO 相, 样品表面多为无规律的细小颗粒; 2)当温度到达 680℃时, BaCO $_3$  相已经基本消失, 且在更高的温度下不再复现, 从电镜结果可见, 在样品表面出现了大量片状结晶, 这些结晶以随机取向均匀分布在样品的各个位置; 从对应 XRD 结果可以判断

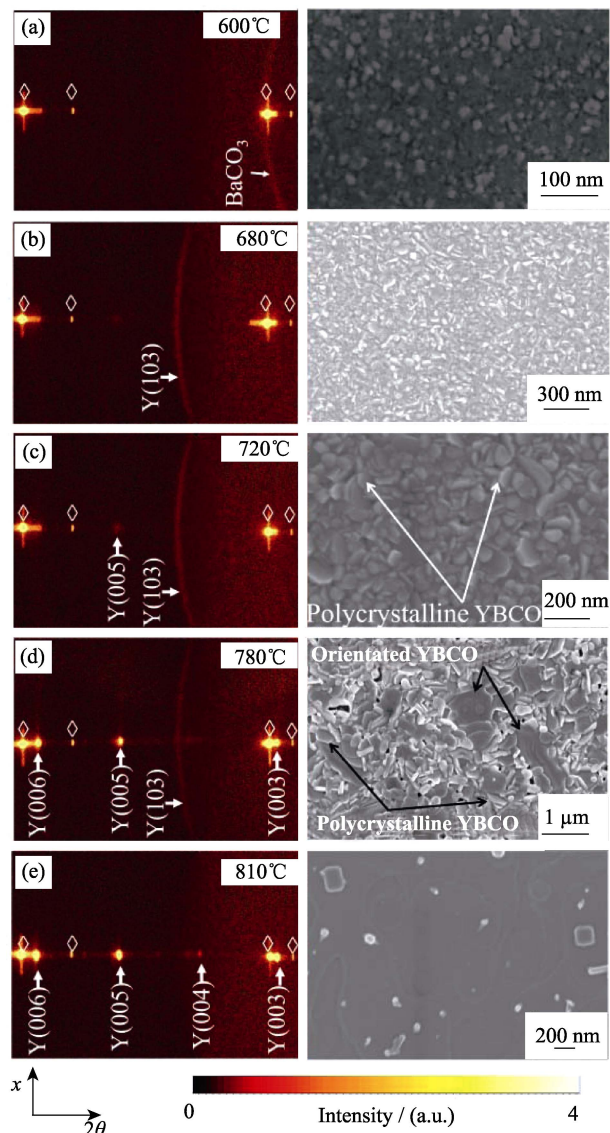


图2 不同温度下淬火的单晶基底样品的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 2 XRD patterns and SEM images of samples on LAO substrate quenched at different temperatures

(a) 600℃; (b) 680℃; (c) 720℃; (d) 780℃; (e) 810℃

出, 这些片状结晶应该是无取向的 YBCO 晶粒; 3)随着温度升高, 开始出现较大块的平整结晶, 结合(720℃, 780℃)的表征结果可以看出, 随着大块平整颗粒的增多, XRD 结果上出现了不断增强的(00l)峰; 4)从 780℃样品的 XRD 表征结果可以看出, 此时 YBCO 各峰位环与斑点共存, 说明在这一温度下, 样品中有大量  $c$  轴取向良好和无  $c$  轴取向的 YBCO 共存。在 SEM 照片中也能观察到样品表面共存有平整的 YBCO 结晶和随机取向的小块 YBCO 结晶; 5)当温度到达 810℃时, 整个薄膜表面光滑平整, 不存在随机分布的片状 YBCO, 结合 XRD 结果也可以看出, 此时 XRD 图谱无杂峰, YBCO 各峰均呈锐利斑点, 表明样品具有良好的  $c$  轴取向。



## 2.2 人工基板上样品的相成分演化研究

对不同温度下淬火的人工基板样品分别进行 XRD 和红外表征, 结果如图 3 和图 4 所示。为了更好地显示  $\text{BaCO}_3$  相的变化, 图 3(a)~(b) 中在  $\chi$  方向使用了更大的尺度。从图 3、4 可以看出: 1) 在红外图谱中, 所有  $\text{BaCO}_3$  相以外的峰, 均来源于基板本身; 2) 与单晶基底样品的结果类似, 在温度较低时人工基板样品薄膜中的  $\text{BaCO}_3$  相一直存在, 当温度到达

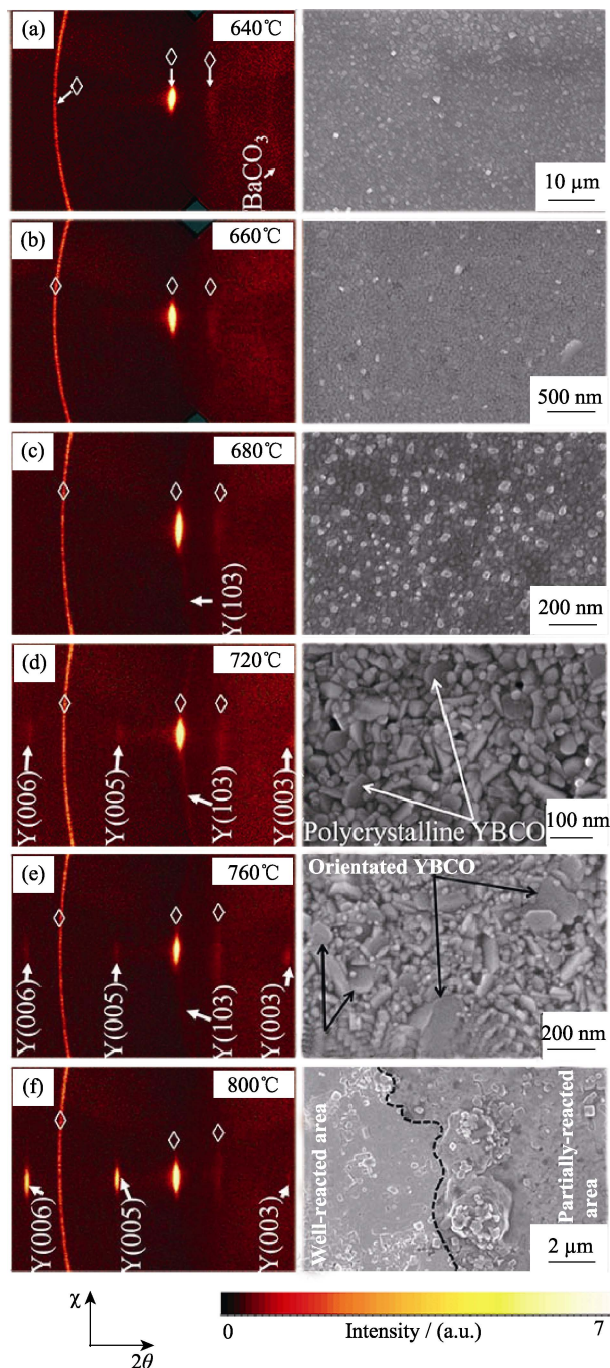


图 3 不同温度下淬火的人工基板样品的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 3 XRD patterns and SEM images on samples quenched at different temperatures on technical substrate

(a) 640°C; (b) 660°C; (c) 680°C; (d) 720°C; (e) 760°C; (f) 800°C

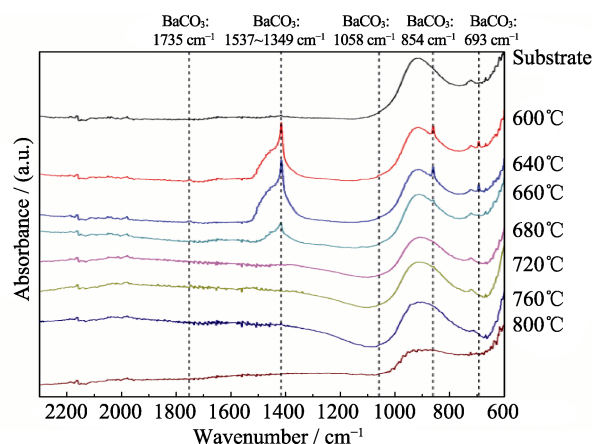
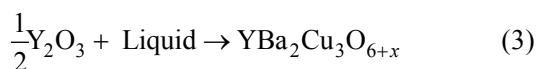
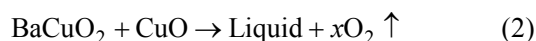


图 4 人工基板上不同温度淬火样品的红外吸收图谱

Fig. 4 Infrared absorption spectra on samples quenched at different temperatures on artificial substrate

640°C 时, 在 XRD 和红外表征结果中仍有明显的  $\text{BaCO}_3$  相, 此时, 薄膜表面多为均匀分布的不规则颗粒; 3) 当温度到达 660°C 时, XRD 表征结果中  $\text{BaCO}_3$  相已不可见, YBCO(103) 相还未出现, 在红外吸收图谱中, 仍然能够观察到  $\text{BaCO}_3$  相对应的吸收峰, 但强度发生了极为明显的衰减, 由此可以判断,  $\text{BaCO}_3$  已经参与化学反应, 但没有检测到 YBCO 产物, 薄膜表面形貌无明显改变; 4) 与单晶基底样品的结果类似, 当温度到达 680°C 时, XRD 开始出现无织构的 YBCO(103) 相, 此时, 红外吸收光谱中的  $\text{BaCO}_3$  峰已经完全消失, 薄膜表面也开始出现结晶状形貌; 5) 随着温度的进一步升高, XRD 结果中 YBCO 各峰开始出现, 并随着温度的不断升高强度逐渐增强, 薄膜表面片状结晶也随之增大增多; 6) 当温度到达 800°C 时, XRD 上各峰呈明亮斑点, 无杂峰, 通过 SEM 观察其表面形貌可以看出, 此时 YBCO 薄膜表面分布有光滑 YBCO 结晶区域(左侧光亮部分)和仍未完全反应的区域(右侧非光亮部分), 两种区域以间隔散布在薄膜中。

综上分析可以认为: 在高温成相过程中,  $\text{BaCO}_3$  并不会在反应过程中直接与 Y 和 Ba 元素的氧化物反应生成 YBCO, 而是首先反应生成中间产物, 中间产物再与其他反应物反应, 生成 YBCO 晶体。这与 Vermeir 等<sup>[20]</sup>研究的 FF-MOD 相演变过程是一致的, 他们认为成相过程发生反应及中间产物如下所示:



$\text{BaCO}_3$  先与  $\text{CuO}$  反应生成  $\text{BaCuO}_2$  相(反应 1), 该相

继续与  $\text{CuO}$  反应, 生成中间液相(反应(2)), 反应(1)与反应(2)可以同时进行。生成液相后, 由液相与  $\text{Y}_2\text{O}_3$  反应, 最终生成 YBCO 晶体。整个反应过程中  $\text{BaCO}_3$  并不直接与其他金属氧化物反应生成 YBCO。本研究中中间产物的具体成分还需要进一步研究和确定。

与单晶基底样品的分析相比,  $\text{BaCO}_3$  和 YBCO 相的变化规律基本一致, 即在  $680^\circ\text{C}$  附近  $\text{BaCO}_3$  完全消失, YBCO 相开始生成, 并且在成相过程中, YBCO 相会出现“无 YBCO 相—仅存在无织构 YBCO 相—有织构 YBCO 相与无织构 YBCO 相共存—仅存在有织构 YBCO 相”的相演化。与 YBCO 的相演化规律对应, 薄膜表面会出现“不规则颗粒—小块片状结晶—大块平整片状结晶与小块结晶并存—整片平整的 YBCO 晶体”的形貌演化。不同的是, 人工基板样品相对于单晶基底样品表面更粗糙, 有更多孔洞, 如图 5 所示。这可能与两种基板本身粗糙度差异(人工基底  $R_a=2.0\text{ nm}$ , 单晶基底  $R_a=0.22\text{ nm}$ )和  $\text{CeO}_2/\text{YBCO}$  界面处的界面反应<sup>[22]</sup>有关。

经过完整热解—成相—充氧过程的样品, 通过 PPMS 测量并计算得知, 单晶基底样品的  $J_c=3.7\text{ MA/cm}^2$ (77 K, 0 T, 厚度 210 nm), 人工基底样品的  $J_c=0.8\text{ MA/cm}^2$ (77 K, 0 T, 厚度为 190 nm)。

### 3 结论

通过 FF-MOD 技术, 在单晶和人工基板上分别制备 YBCO 薄膜, 并通过不同温度下淬火样品研究了高温成相过程中  $\text{BaCO}_3$  和 YBCO 相的相演变。

通过对不同温度淬火样品的 ATR-FT-IR、SEM 和二维 XRD 表征发现: 当温度低于  $660^\circ\text{C}$  时, 样品中仍然存在大量的  $\text{BaCO}_3$  相, 当温度高于  $680^\circ\text{C}$  时, 样品中的  $\text{BaCO}_3$  相完全消失, YBCO 相开始生成。 $660^\circ\text{C}$  左右, 样品中  $\text{BaCO}_3$  的含量已明显减少, 但并未检测到 YBCO 相, 由此可见  $\text{BaCO}_3$  与 Y、Cu 元

素的氧化物反应不会直接生成 YBCO, 而是经历了一定的中间过程, 该过程的具体细节还需要进一步研究。YBCO 在成相过程中会先以无织构的形态生成, 再在后续的热处理过程中转化为具有双轴织构的 YBCO 晶体。

### 参考文献:

- [1] VAN DER LAAN D C, EKIN J W. Dependence of the critical current of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  coated conductors on in-plane bending. *Superconductor Science and Technology*, 2008, **21**: 115002–1–6.
- [2] LAAN D C V D, EKIN J W, CLICKNER C C, *et al.* Delamination strength of YBCO coated conductors under transverse tensile stress. *Superconductor Science and Technology*, 2007, **20**(8): 765–770.
- [3] HAO CENG CENG, TANG YUEJIN, JIAO SHUNFENG, *et al.* Critical current of HTS tape under tensile stress. *Cryogenics & Superconductivity*, 2013, **41**(6): 17–21.
- [4] NASUI M, PETRISOR T, MOS R B, *et al.* Fluorine-free propionate route for the chemical solution deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconducting films. *Ceramics International*, 2015, **41**(3): 4416–4421.
- [5] ZHAO YUE, TANG XIAO, WU WEI, *et al.* Influence of substrate-film reactions on YBCO grown by fluorine-free MOD route. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, **27**: 1–4.
- [6] PARMIGIANI F, CHIARELLO G, RIPAMONTI N. *et al.* Observation of carboxylic groups in the lattice of sintered  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$  high- $T_c$  superconductors. *Physical Review B*, 1987, **36**(13): 7148–7150.
- [7] KUMAGAI T M T, YAMAGUCHI I, KONDO W, *et al.* Preparation of 2-inch-diameter double-sided  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films by coating-pyrolysis process. *Physica C: Superconductivity*, 2001, **357–360**(2): 1346–1349.
- [8] GUPTA A, JAGANNATHAN R, COOPER E I, *et al.* Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors. *Applied Physics Letters*, 1988, **52**(24): 2077–2079.
- [9] SRIVATSAN SATHYAMURTHY C T A M W R. Materials Research for Manufacturing. Springer Series in Materials Science, 2016, **224**: 36.
- [10] SHI DONGLU, XU YONGLI, YAO HAIBO, *et al.* The development of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin films using a fluorine-free Sol-Gel approach for coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, 2004, **17**(12): 1420–1425.
- [11] WU WEI, FENG FENG, SHI KAI, *et al.* A rapid process of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film fabrication using trifluoroacetate metal-organic deposition with polyethylene glycol additive. *Superconductor Science and Technology*, 2013, **26**(5): 055013–1–10.
- [12] WU WEI, FENG FENG, ZHAO YUE, *et al.* A low-fluorine solution with a 2:1 F/Ba mole ratio for the fabrication of YBCO films. *Superconductor Science and Technology*, 2014, **27**(5): 055006–1–10.
- [13] TANG XIAO, SUO HONGLI, YE SHUAI, *et al.* Rapid synthesis of YBCO thick superconducting films by low fluorine TFA-MOD method. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(9): 971–974.
- [14] LLORDÉS A, ZALAMOVA K, RICART S, *et al.* Evolution of metal-trifluoroacetate precursors in the thermal decomposition toward high-performance  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting films. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(5): 1686–1694.
- [15] MA A T H A X L, K YAMAGIWA B, HIRABAYASHI B I, *et al.*

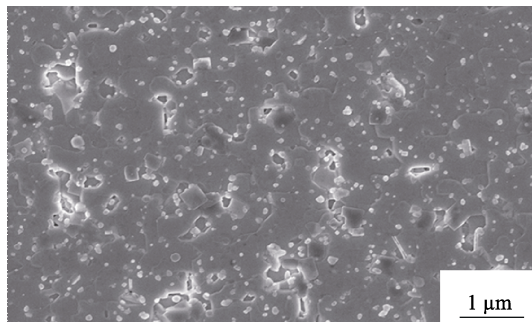


图5 人工基板上薄膜样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image on sample prepared on technical substrate

- Microstructure characterization of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  thin film derived from the metal (Y, Ba, and Cu) naphthenates gels coated on the  $\text{SrTiO}_3$  (100) substrate. *Physica C: Superconductivity*, 1998, **306**(3/4): 245-252.
- [16] MATSUI H, TSUKADA K, TSUCHIYA T, *et al.* Reduced crystallization time of YBCO in a fluorine-free MOD process using UV-lamp irradiation. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2011, **471**(21/22): 960-962.
- [17] TANG XIAO, ZHAO YUE, WU WEI, *et al.* High- $J_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Ag superconducting thin films synthesized through a fluorine-free MOD method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(6): 1761-1769.
- [18] ZHAO YUE, P TORRES, TANG XIAO, *et al.* Growth of highly epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$  films from a simple propionate-based solution. *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**(21): 10232-1-8.
- [19] XU YONGLI. High  $J_c$  Epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Films through a Non-fluorine Approach for Coated Conductor Applications. Cincinnati: University of Cincinnati, Doctor dissertation, 2003.
- [20] VERMEIR P, CARDINAEI I, SCHAUBROECK J, *et al.* Elucidation of the mechanism in fluorine-free prepared  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$  coatings. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**: 4471-4477.
- [21] EATOUGH M O, GINLEY D S, MOROSIN B, *et al.* Orthorhombic-tetragonal phase transition in high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Applied Physics Letters*, 1987, **51**(5): 367-368.
- [22] ZHAO YUE, TANG XIAO, WU WEI, *et al.* Influence of substrate-film reactions on YBCO grown by fluorine-free MOD route. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, **27**(4): 6600304-1-4.