

文章编号: 1000-324X(2005)05-1257-06

Ag 基底织构和表面状况对 YBCO 薄膜性能的影响

刘 敏, 董 杰, 赵 跃, 刘丹敏, 周美玲

(北京工业大学材料学院教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 采用 MOD 方法在三种不同织构和表面状态的 Ag 基底上制备了 YBCO 薄膜, 研究了 Ag 基底的织构和表面状态对 YBCO 超导薄膜的影响. 在真空中退火的 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜仅有 c 轴取向, 且薄膜表面有很多平行条纹, 薄膜的连接性不好, J_c 不高; 在氩气气氛中退火的 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜, 具有很强的 c 轴取向和良好的面内织构, J_c 相对较高为 $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$; 冷轧 Ag 基底沉积的 YBCO 薄膜织构没有氩气退火的 Ag 基底上的强, 但薄膜的表面平整, 连接性好, 临界电流密度最高为 $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

关 键 词: MOD; Ag; YBCO; 涂层超导

中图分类号: TM 26 **文献标识码:** A

1 引言

从第二代高温超导带材的发展现状看, 多数都是采用在 Ni 带上通过 RABiTS^[1], IBAD^[2] 或者 SOE^[3,4] 等方法镀制隔离层, 再用 PLD 等方法在其上制备 YBCO 薄膜, 虽然这些方法能够制备出高质量的 YBCO 薄膜, 但其制备过程复杂, 需要高真空或高温, 而且沉积速率低, 制备成本高. 为了降低第二代涂层超导带的制备成本, 一个更简单、更易实现的工业化的方法就是直接在织构的韧性基底上用非真空的化学方法制备 YBCO 厚膜.

为了实现这个目标, 本论文提出了用三氟乙酸盐金属有机化合物热分解 (MOD) 方法直接在 Ag 基底上沉积 YBCO 薄膜的研究思路. 用 MOD 方法直接在 Ag 基底上沉积 YBCO 薄膜, 有如下优势: (1) Ag 是目前为止发现的少数不与 YBCO 反应的金属, 选用 Ag 基底可直接进行薄膜的涂覆而无需隔离层^[5,6]. (2) MOD 方法制备 YBCO 涂层超导薄膜有很多优点: 工艺设备简单, 无需高真空, 沉积速度快, 很容易制成厚膜和长带; 薄膜成分容易控制并可以随意增减添加剂^[7,8].

但 Ag 基底的织构和表面缺陷对 YBCO 薄膜的影响尚不十分清楚, 所以本文采用 MOD 方法在三种不同的 Ag 基底 (真空退火 Ag, Ar 气退火 Ag, 冷轧 Ag) 上沉积了 YBCO 薄膜, 研究了 Ag 的织构和表面状态对 YBCO 薄膜的成分, 取向, 表面形貌和超导电性的影响.

2 实验

将 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (分析纯)、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (分析纯) 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 按 1:2:3 溶解在去离子水和三氟乙酸中络合后, 再通过磁力搅拌器加热蒸发去除水和酸, 浓缩得到蓝色透明胶状液体, 称之为金属有机前驱物. 将前驱物用甲醇稀释到合适的浓度, 将其

收稿日期: 2004-08-02, 收到修改稿日期: 2004-10-10

基金项目: 国家 863 项目 (2002AA306221)

作者简介: 刘 敏 (1975-), 博士研究生. E-mail: liumin@emails.bjut.edu.cn

用匀胶机涂覆在超声波清洗过的 Ag 基板上, 转速为 5000r/min, 匀胶时间为 2min. 最后将样品放入炉中进行烧结, 样品的烧结分两步进行, 在第一步烧结过程中, 温度慢慢升到 400°C, 在湿氧气氛下三氟乙酸盐分解成无定形的前驱膜. 第二步前驱膜在湿 Ar 中被加热到 900°C, 在干 Ar 气氛中保温后, 然后慢慢冷却到 500°C, 通 O₂ 保温 90min 再冷却到室温.

采用了日本理学的 Dmax-3C X 射线衍射仪以及布鲁克 D-8 X 射线衍射仪进行物相及织构分析. 日本日立公司生产的 S-3500N 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌, 标准四引线法测量样品的 J_c .

3 结果和讨论

3.1 三种 Ag 基底织构状态及表面形貌

为了研究不同织构和表面状态的 Ag 基底对薄膜的影响, 我们选取了三种不同的 Ag 基底: 冷轧后在真空气氛下退火的 Ag 基底、冷轧后在氩气气氛下退火的 Ag 基底、未经退火的冷轧 Ag 基底.

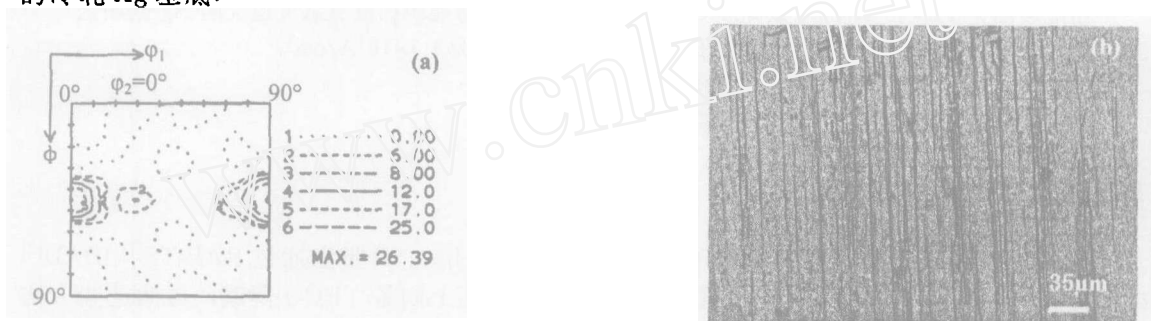


图 1 真空条件退火 Ag 基底织构和表面形貌

Fig. 1 Texture and surface morphology of Ag substrate annealed in vacuum

(a) $\varphi_2=0^\circ$ ODF section; (b) The optical photograph of Ag surface

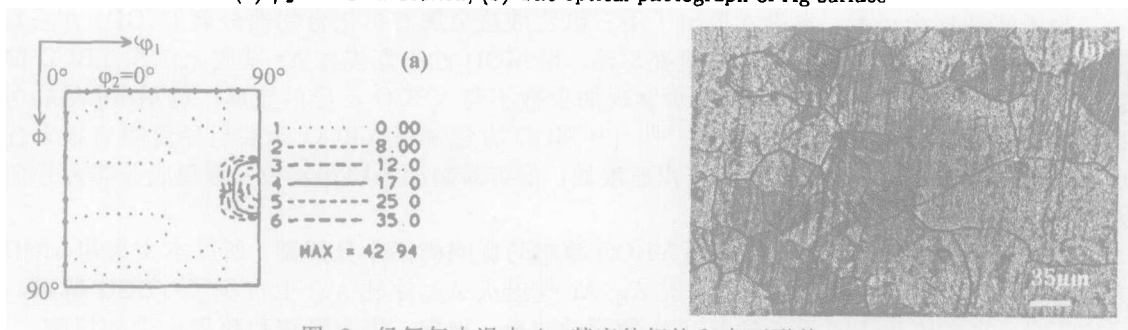


图 2 经氩气中退火 Ag 基底的织构和表面形貌

Fig. 2 Texture and surface morphology of Ag substrate annealed in Ar atmosphere

(a) $\varphi_2=0^\circ$ ODF section; (b) The optical photograph of Ag surface

经过真空退火的 Ag 基底织构和表面形貌如图 1 所示, 从 ODF 图 (图 1(a)) 中可看出: 经过真空退火得到的 Ag 基底形成了两个很强的取向, 一个是 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 取向, 另一个是 $\{110\} \langle 100 \rangle$ 取向, 同时还有一个较弱的取向 $\{110\} \langle 225 \rangle (\varphi_1=30^\circ, \phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$. 图 1(b) 是其表面形貌的光学显微镜照片, 从图中可看到: 在其表面上有很多条纹, 该条纹为轧制过程中产生的轧痕, 实验中发现, 该表面上的轧痕比冷轧的 Ag 基底轧痕还要深, 这是由于在真空条件下, Ag 原子更容易蒸发所致.

经过氩气退火得到的 Ag 基底组织和表面形貌如图 2 所示, 从 ODF 图 (图 2(a)) 中可看出: 经过氩气退火得到的 Ag 基底形成了单一的 $\{110\}<110>$ 取向. 其表面形貌的光学显微镜照片如图 2(b), 从图中可见, 经氩气退火后, Ag 表面上的轧痕没有加深, 但晶界变得很明显, 原因在于有氩气存在抑制了 Ag 的蒸发, 所以轧痕没有加深, 但氩气中混有的少量氧气对 Ag 的晶界产生了腐蚀, 所以 Ag 的晶界显现出来.

从冷轧 Ag 基底的 ODF 图 (图 3(a)) 中并没有看到 $\{110\}<110>$ 结构存在, 只有冷轧结构, 其表面形貌的光学显微镜照片如图 3(b), 从图中可见, 尽管其表面也有很多缺陷, 但轧痕没有真空退火 Ag 基底上的深, 而且也未看到 Ag 的晶界.



图 3 冷轧 Ag 基底的组织和表面形貌

Fig. 3 Texture and surface morphology of the cold rolled Ag substrate

(a) $\varphi_2=0^\circ$ CDF section; (b) The optical photograph of Ag surface

3.2 不同组织和表面状态的 Ag 基底对 YBCO 薄膜成分与结构的影响

图 4 是不同组织和表面状态的 Ag 基底上制备的 YBCO 超导薄膜的 XRD 图谱, 图 5 是对应的 YBCO 薄膜的 (103) 极图. 从图 4 中可以看出, 在氩气退火 Ag 基底上制备的薄膜的衍射峰都是 YBCO 的 (00L) 衍射峰, 这说明薄膜成分不仅是单一的 YBCO 相, 而且薄膜也具有较强烈的 c 轴取向, 其 (103) 晶面极图 (图 5b) 也显示出了四个很集中的衍射峰, 说明薄膜也具有较好的面内取向. 冷轧的 Ag 基底上沉积的薄膜也显示了很强的 YBCO 的 (00L) 衍射峰, 但同时也出现了非 c 轴取向衍射峰: (103) 和 (013) 衍射峰, 此结果则表明尽管薄膜的成分是 YBCO 相, 但 c 轴取向没有在氩气退火 Ag 基底上的强, 图 5(c) 也可看出, 冷轧 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜的面内取向也不如 Ar 气退火 Ag 基底上的集中.

而在真空退火 Ag 基底上制备的薄膜 XRD 图谱中除了 YBCO 的 (00L) 衍射峰外, 还显示出了少量的 BaF_2 杂质的衍射峰. 从极图 (图 5(a)) 的检测结果可看出, 薄膜的 c 轴取向很强, 但面内是随机取向, 没有出现双轴结构.

出现上述结果的原因主要是 YBCO 沿 c 轴生长时其表面能最低, 根据能量最低原理,

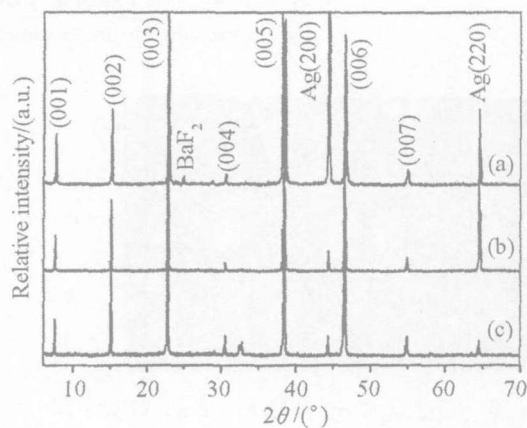


图 4 不同类型的 Ag 基底上制备薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of YBCO films on Ag substrates annealed

(a) In vacuum; (b) In Ar atmosphere; (c) Cold rolled Ag substrate

无论沉积在哪种基底上 YBCO 都有沿 c 轴生长的趋势, 但其面内取向却与基底的织构和表面状况密切相关. 正如前面所讲, 真空退火 Ag 基底表面有很多轧痕, 轧痕处的 Ag 原子能量很高, 所以在薄膜热处理的过程中, 轧痕处的 Ag 的原子很活跃, 容易向薄膜中扩散, Ag 很容易和 Cu 形成合金, 导致薄膜中 Cu 集中于薄膜和基底的界面处, 而使薄膜中 Y、Ba、Cu 的比例失调, 因此有部分 BaF_2 不能转化而残留在薄膜中. 由于薄膜中存在 BaF_2 杂质相, 加上 Ag 基底的织构不单一, YBCO 晶粒很难沿 Ag 表面外延生长, 所以在真空退火的 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜的面内取向是随机的.

氩气退火的 Ag 基底为单一的 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 取向, 该织构最利于 YBCO 薄膜的外延生长, 所以在其上制备的 YBCO 薄膜有良好的双轴织构.

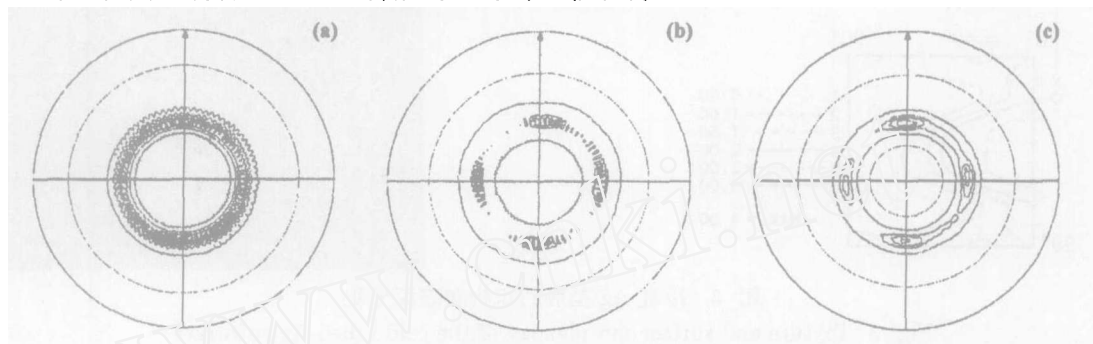


图 5 不同退火类型的 Ag 基底上制备的 YBCO 超导薄膜的 (103) 极图

Fig. 5 (103) pole figure of YBCO films on Ag substrates annealed

(a) In vacuum; (b) In Ar atmosphere; (c) Cold rolled Ag substrate

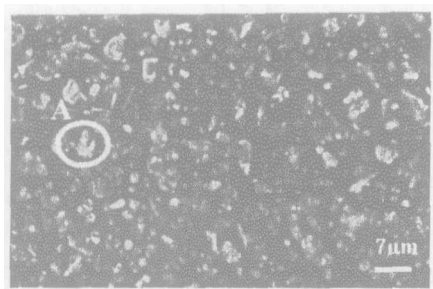


图 6 真空退火 Ag 基底上制备的 YBCO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photograph of the surface morphology of the YBCO film on Ag substrate annealed in vacuum

尽管冷轧 Ag 基底只具有冷轧织构, 在薄膜热处理的过程中, 随着加热温度升高, 冷轧织构会逐渐转变为 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 织构, 所以 YBCO 薄膜也可在冷轧 Ag 基板上外延生长. 但 Ag 的 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 织构的形成和 YBCO 薄膜的生成是同一过程, 最先生成的 YBCO 晶粒在 Ag 的 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 织构还没有完全形成时就已经生成, 这部分晶粒则不受 Ag 基底的外延作用, 因此在冷轧 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜的面内织构没有在氩气退火的 Ag 基底上的好. 若能控制 Ag 基底在 YBCO 相的生成之前就完全形成单一的 $\{110\} \langle 110 \rangle$ 织构, 采用冷轧 Ag 作为基底则有重大意义, 可以简化基底制备过程.

3.3 不同织构和表面状态的 Ag 基底对 YBCO 薄膜表面状况的影响

图 6 是真空退火 Ag 基底上制备的 YBCO 薄膜的 SEM 照片. 在薄膜的表面显示出了一些平行条纹, 该条纹方向与 Ag 表面的轧痕方向一致, 且在条纹处存在大量的孔洞, 大大破坏了薄膜的连接性, 其表面状况完全不同于在氩气和冷轧 Ag 基底上的 YBCO 薄膜的表面状态, 颗粒细小且为圆球状, 表面有很多白色小颗粒. 选取图 6 的圆圈中白色小颗粒 A 点进行能谱分析, 能谱结果表明 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Ag}=1:2.74:3.01:2.32$, Ba 元素的含量明显偏高, 结合 XRD 结果分析此颗粒可能含有 BaF_2 相, Ag 的比例也明显偏高, 这也说明真空退火 Ag

表面原子很活跃, 在薄膜高温处理过程中容易扩散到 YBCO 薄膜中去, 少量的 Ag 分散到 YBCO 薄膜中, 可作为钉扎中心, 减少薄膜的弱连接, 有利于提高薄膜的临界电流密度, 但在 Ag 的含量太高时, 相反会使临界电流密度降低。

在氩气环境中退火 Ag 基底上制备的 YBCO 薄膜, 受 Ag 晶界沟槽的影响, 薄膜表面凹凸不平如图 7, Ag 晶界的轮廓清晰可见。对图 7 的 a 和 b 两点能谱分析结果为: 在晶界处 a 点的 Ba:Cu:O 的原子比约为 22.39:19.94:57.67, 而在晶面内 b 点的 Y:Ba:Cu:O 的原子比为 6.95:12.36:18.24:62.45, 这说明在 Ag 的晶界处薄膜的成分并非 YBCO 相。

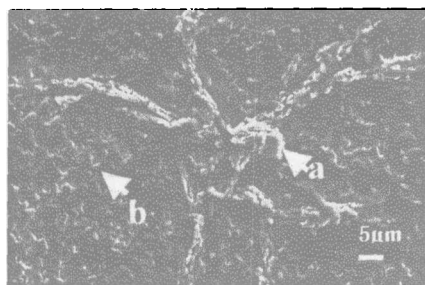


图 7 氩气退火 Ag 基底上制备的 YBCO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photograph of the surface morphology of the YBCO film on Ag substrate annealed in Ar atmosphere

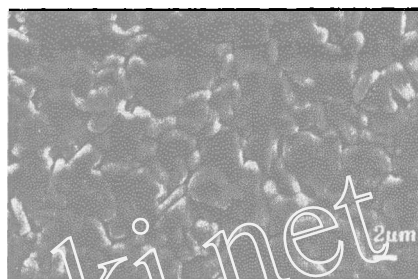


图 8 冷轧 Ag 基底上制备的 YBCO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photograph of the surface morphology of the YBCO film on cold rolled Ag substrate

从 YBCO 的晶体结构可知, 其表面能是各向异性的, (00L) 面的表面能最低, 通常情况下, YBCO 晶粒倾向于沿 c 轴生长, 即 (00L) 面平行基底表面, 成薄片状。在 Ag 晶面处平整光滑, YBCO 晶粒的形核和长大不会受到阻碍, 能保证 YBCO 的 (00L) 面接触基底表面形核并不断长大, 因为此时的能量是最低的, 所以在 Ag 的晶面处, 形成的是薄片状的 YBCO 相, 表面平整。但若在 Ag 的晶界处形核, 受晶界沟槽的影响, YBCO 晶粒的形核和长大都受到阻碍, 所以不能保证 YBCO 的 (00L) 面平行基底表面, 提高了形核能量。而其他的 Y、Ba 和 Cu 的氧化物, 如 BaCuO_2 等相表面能没有各向异性, 就很容易在 Ag 的晶界处形核长大, 也不会提高系统的能量。所以 a 点 Ba:Cu:O 的原子比约为 1:1:2, 此处的物相是 BaCuO_2 相。

冷轧 Ag 基底表面轧痕不深也无明显晶界, 所以在其上沉积的 YBCO 薄膜, 表面很平整, 未发现有平行条纹和沟槽, 如图 8。大多数颗粒为薄片状, 连接非常紧密, 但也存在一些长条状的非 c 轴取向晶粒, 这与 XRD 检测结果一致。

3.4 不同织构和表面状态的 Ag 基底对 YBCO 薄膜超导性能的影响

在真空退火 Ag 基底上的 YBCO 薄膜临界电流密度很低, 仅为 $1.1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$, 低 J_c 的主要原因是薄膜中存在杂质, 面内织构不强所致。在氩气退火和冷轧 Ag 基底上制备的 YBCO 薄膜的临界电流密度相差不多, 都比在真空退火的 Ag 基底上的高, 分别为 $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。 J_c 相对较高的主要原因是在氩气退火的 Ag 基底上沉积的 YBCO 有很好的双轴织构, 冷轧 Ag 基底上的 YBCO 薄膜, 尽管其织构不如在氩气退火 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜强, 但薄膜有良好的表面连接性和均匀性, 所以它们的临界电流密度相差不多。但要进一步提高薄膜的超导电性, 若以氩气退火 Ag 为基底, 需改善 Ag 基底的表面状态, 减少 Ag 晶界沟槽对薄膜造成的不利影响; 若以冷轧 Ag 为基底, 则需要控制冷轧条件, 使

Ag 基底的 $\{110\}<110>$ 织构能先于 YBCO 薄膜的生成而形成.

4 结论

采用 MOD 方法分别在真空退火 Ag 基底、氩气退火的 Ag 基底和冷轧的 Ag 基底上制备 YBCO 薄膜. 分析了三种不同织构和表面状态的 Ag 基底对薄膜的相成分、织构、表面形貌和超导电性的影响.

实验结果表明在真空退火 Ag 基底上受其弱织构和表面轧痕的影响, 很难制备出具有高性能的超导薄膜. 由于氩气退火的 Ag 基底有比较强的 $\{110\}<110>$ 织构, 所以它是最利于 YBCO 薄膜的外延生长的, 获得的 YBCO 薄膜具有较好的双轴织构和相对较高的临界电流密度, 由于冷轧 Ag 基底的 $\{110\}<110>$ 织构形成与 YBCO 薄膜的生长是同步的, 所以在冷轧 Ag 基底上沉积的 YBCO 薄膜织构没有氩气退火的 Ag 基底上的强, 但因基底上的轧痕浅, 又无明显晶界, 所以 YBCO 薄膜的表面平整, 连接性好, 临界电流密度与氩气退火的 Ag 基底上的 YBCO 薄膜差不多, 在这三种基底上制备的薄膜 J_c 最高为 $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

参考文献

- [1] Verebelyi D T, Schoop U, Thieme C, *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, **16**: L19-L22.
- [2] Goya I A, Lee D F, List F A, *et al.* *Physica C*, 2001, **357-360**: 903-913.
- [3] Watanabe T, *et al.* Long length oxide template for YBCO coated conductor prepared by surface-oxidation epitaxy method [J]. *Physica C*, 2001, **357-360** (3): 914-922.
- [4] Kaname M, Kim S B, *et al.* *Physica C*, 2000, **330**: 150-154.
- [5] Yoshina H, Yamazaki M, Thanh T D, *et al.* *Physica C*, 2001, **357-360**: 923-930.
- [6] Yanwei Ma, Kazuo Watanabe, Satoshi Awaji, *et al.* Fabrication of low cost YBCO coated conductors using Ag-clad hastelloy substrates [J]. *Cryogenics*, 2002, **42**: 383-386.
- [7] Kato T, Araki T, Yuasa T, *et al.* *Physica C*, 2002, **378-381**: 1028-1032.
- [8] Araki T, Takahashi Y, Yuasa T, *et al.* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2001, **11** (1): 2869-2872.

Influence of Ag Substrate Textures and Surface Condition on Properties of YBCO Film

LIU Min, DONG Jie, ZHAO Yue, LIU Dan-Min, ZHOU Mei-Ling

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

Abstract: In order to study the influence of the texture and surface morphology of Ag substrates on the YBCO film properties, YBCO films were deposited on three different Ag substrates. The YBCO film deposited on Ag substrate annealed in vacuum has a poor texture and low J_c . In addition, the film is loose and unconnected. The YBCO films deposited on Ag substrate annealed in Ar atmosphere have strong c biaxial texture and higher J_c $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$. The texture of YBCO film deposited on the cold rolled Ag substrate is not as strong as the texture of the film deposited on Ag substrate annealed in Ar atmosphere. Due to its smooth surface, the YBCO film deposited on the cold rolled Ag substrate still has higher J_c of $1.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

Key words MOD; Ag; YBCO; coated conductor