

文章编号: 1000-324X(2007)02-0377-04

超声雾化方法中两步沉积对 YBCO 薄膜性能的影响

刘 敏, 索红莉, 赵 跃, 张迎肖, 刘丹敏, 周美玲
(北京工业大学 国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 用自行研制的超声雾化装置在 $\{110\} < 011 >$ 织构的 Ag 基带上直接沉积了 YBCO 涂层超导薄膜, 结果发现一步沉积所得 YBCO 薄膜的表面有许多白色小颗粒, 而且薄膜的织构和临界电流密度都较低, 这是在 900°C 高温沉积过程中大量的 Ag 蒸发和扩散到 YBCO 膜层中所致. 于是本文提出分高低温两步沉积的实验方案, 即 700°C 先沉积 15min, 再升温到 900°C 沉积 30min, 通过 SEM 对薄膜表面和 EDS 能谱对薄膜的断面进行分析可知, 两步沉积的 YBCO 薄膜中 Ag 的含量大大降低, 而且薄膜的织构和临界电流密度得到明显改善和提高, 最后通过两步沉积制备了 15cm 长、临界电流密度高于 $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 的 YBCO 超导薄膜.

关 键 词: 涂层超导; YBCO 薄膜; 织构 Ag 基底; 超声雾化热分解方法

中图分类号: TM 26 **文献标识码:** A

Improvement of YBCO Film Properties by Two-step Deposition Using Spray Pyrolysis Method

LIU Min, SUO Hong-Li, ZHAO Yue, ZHANG Ying-Xiao, LIU Dan-Min, ZHOU Mei-Ling

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The YBCO films were directly deposited on the $\{110\} < 011 >$ textured Ag substrates by an ultrasonic spray pyrolysis method using the modified device. The YBCO film made by one-step deposition at 900°C on textured Ag substrate has a weak in-plane texture and low J_c value. The observed white points in this film consist of high content of Ag on the surface of this film, which are due to the vaporization and diffusion of Ag atoms at high deposition temperatures. While the performance of YBCO films can be significantly enhanced by using two-step deposition route, firstly pre-depositing the precursor film at 700°C then carrying out the second step depositing at 900°C . The results show that the two-step deposition can effectively prevent Ag atoms from vaporizing and diffusing into YBCO films and improve the surface roughness, texture and superconducting properties of YBCO films. The YBCO film being 15cm long, coated on $\{110\} < 011 >$ textured Ag tape by this two-step deposition method exhibits a transport J_c value of more than $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ at 77K.

Key words coated conductor; YBCO film; textured Ag substrate; ultrasonic spray pyrolysis method

1 引言

近几年来, 在 YBCO 第二代高温超导带材的研究方面, 欧美日等发达国家已经由短样的研究扩大到商品化实用线材的研究^[1,2], 美国现在已经采用 PLD(脉冲激光沉积方法) 物理方法制备出了近百米并基本达到实用标准的 YBCO 线带材. 但薄膜的物理制备方法过程复杂, 需要高真空, 而且沉积速率低, 制备长带成本高, 不易大规模工业化生产, 因此现在多数国家都把注意力转移到了成本低廉

的化学方法上, 特别是 TFA-MOD 方法, 美国和日本及欧洲等国家应用该方法在制备 YBCO 薄膜方面取得了突破性的进展^[3,4]. 超声雾化热分解方法 (USP) 制备 YBCO 薄膜, 该方法制备设备简单, 沉积速度快, 很容易制成厚膜和长带, 制备成本低. 目前, 英国的 Birmingham 大学工程学院和德国的固态材料研究院在单晶 SiTiO_3 和镀有 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 层的 Ni 基带上^[5], 用该方法镀制出的 YBCO 超导薄膜 J_c 为 $1.2 \times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$; 英国帝国理工大学材料

收稿日期: 2006-04-10, 收到修改稿日期: 2006-05-29

基金项目: 国家 863 项目 (2002AA306221); 国家 973 项目 (2006CB601005)

作者简介: 刘 敏 (1975-), 女, 博士. E-mail: lm@bjut.edu.cn

系 J. L. MacManus-Driscoll 等人在单晶氧化物基片和单晶 Ag 基片上用该方法制备出的 YBCO 薄膜 J_c 为 $1.0 \times 10^5 \text{ A/cm}^2 (20\text{K})^{[6]}$. 为了研究和开发具有我国自主知识产权的涂层超导薄膜的制备技术, 作者提出了应用超声雾化方法在织构 Ag 基底上直接沉积 YBCO 薄膜的研究思路, 除了超声雾化方法的优势外, 选用 Ag 为基底可直接进行薄膜的涂覆而无需隔离层, 这可大大简化制备过程, 缩短制备周期; 同时 Ag 基底还可作为保护层, 防止失超时电流过大破坏超导层^[7-9].

本工作采用自行研制的超声雾化装置^[10] 在织构 Ag 基带上直接沉积 YBCO 涂层超导膜, 结果发现在高温沉积过程中大量的 Ag 蒸发和扩散到 YBCO 层中, 薄膜的织构和临界电流密度都不高, 因此提出分高低温两步沉积薄膜, 本工作对一步沉积和两步沉积所得薄膜的性能进行了分析比较, 结果表明两步沉积能有效阻止 Ag 的蒸发和扩散, 提高薄膜的各项性能.

2 实验

将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯) 按 Y:Ba:Cu 原子比为 0.9: 2:0.4 (采用该比例的主要原因是三种硝酸盐的分解温度不同, 分解产物沉积到基底上的难易程度差异所致, 详细解释请参见文献 [5,6]), 配制成金属离子总浓度为 0.15 mol/L 的混合液, 混合液被超声波雾化成细小的液滴后, 通过载气 Ar 携带进入沉积室, 喷射到加热的基片上, Ar 流量为 1.5 L/min , 基底为 $\{110\} < 110 >$ 织构的 Ag, 沉积方式分为一步沉积和两步沉积两种, 一步沉积是指仅在 900°C 沉积 30min; 两步沉积是在 700°C 预沉积 15min, 在 900°C 再沉积 30min. 沉积结束后保温 30min, 再冷却到 500°C 通 O_2 保温, 最后冷却到室温.

采用日本日立公司生产的 S-3500 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌; EDAX 生产的 Genesis 2000 能谱仪进行能谱分析, 采用 X 射线 φ -扫描分析薄膜的双轴织构, 标准四引线法测量薄膜的临界电流密度.

3 结果和讨论

通过对薄膜表面的 SEM 分析发现, 一步沉积所得薄膜的表面总存在些白色的小颗粒, 如图 1(a), 这些白色小颗粒形态不同于底层物质, 因此对白色小颗粒和底层物质做了 EDS 能谱分析, a 点的 Y:Ba:Cu:Ag 原子比为 1:1.99:3.11:3.48, b 点 Y:Ba:Cu:Ag 原子比为 1:1.91:2.70:11.44, 由此可知, a, b 两点中 Y:Ba:Cu 的原子比都比较接近 1:2:3, 但和 a 点相比, b 点 (白色颗粒) 中 Cu 的含量略微偏

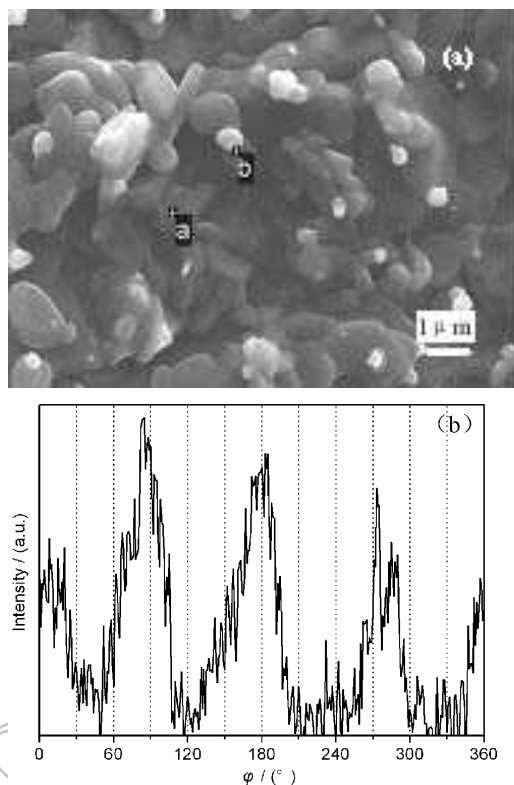


图 1 一步沉积 YBCO 薄膜的 SEM 照片 (a) 和 (103) 晶面 φ -扫描 (b)

Fig. 1 SEM image (a) and (103) plane φ scan (b) of the YBCO films prepared by one-step deposition

低, Ag 含量却很高. 在我们的镀膜实验中, 为使硝酸盐彻底分解并使分解产物能相互反应生成 YBCO 相, 一步沉积时沉积温度高达 900°C , 很接近 Ag 的熔点 (961°C), 在该温度下 Ag 的蒸汽压较大, 很容易蒸发, 整个沉积室中都充满着 Ag 原子的蒸汽. 沉积时, 由于硝酸盐雾滴的冷却作用, Ag 蒸汽遇冷凝固, Ag 原子的固体小颗粒便随着硝酸盐的分解产物一同沉积到基底上, 因此一步沉积所形成的薄膜实际上是 Ag 与 YBCO 相的混合物, a 点和 b 点都有较高含量的 Ag. 在沉积结束降温时, 沉积室中残余的 Ag 蒸汽又被冷却沉积到薄膜的表面, 形成 SEM 表面形貌中我们观察到的 Ag 含量更高的区域 b 点. 图 1(b) 为一步沉积所得 YBCO 薄膜的 (103) 晶面 φ -扫描的结果, 图中显示了四个相对较强的衍射峰, 但四个衍射峰的平均半高宽度 (FWHM) 都在 30° 左右, 由此说明尽管薄膜是双轴织构生长的, 但双轴织构强度较低. 标准四引线法测得薄膜的临界电流密度也较低, J_c 仅为 10^3 A/cm^2 的数量级. 据文献 [11,12] 报道少量 Ag 存在于 YBCO 块材中, 可作为钉扎中心, 减少晶粒间的弱连接, 有利于临界电流密度的提高, 但在 YBCO 薄膜中 Ag 的含量较高, 尺寸较大 (超过 $0.5 \mu\text{m}$) 破坏 YBCO 薄膜织构的同时, 还会产生不连接或弱连接使其临界电流密度降低^[13-15].

为了进一步分析 Ag 在 YBCO 薄膜中的分布情况, 对薄膜的横断面进行了各种元素的线扫描能谱分析, 结果如图 2(a), 从断面形貌可看出: 只经过一步沉积薄膜的厚度大约 $0.8\mu\text{m}$, 颗粒呈层状排列, 且较致密, 但 Ag 基底和 YBCO 层的界面不清晰, 这说明不仅是 Ag 原子的蒸发造成一步沉积薄膜中 Ag 的含量过高, Ag 与 YBCO 相之间的互扩散也是一重要原因. 从 Ag 元素线扫描的结果也清晰可见 Ag 在 YBCO 薄膜中的扩散, 从膜与基底的界面到薄膜的表面, Ag 的含量基本上呈现直线缓慢减少 (注: 在图 2 中箭头 A 所指位置处, Ag 的含量剧减是由于在制备 SEM 样品时有部分的 YBCO 颗粒附着在了断面上所致), 但在薄膜的表面 Ag 的含量又突然增加 (箭头 B 所指位置), 这是两种原因造成的, 一是在整个沉积过程中 Ag 原子不断蒸发, 沉积室中充满了 Ag 的蒸汽, 在降温过程中, Ag 蒸汽冷却凝固到薄膜表面所致; 二是在沉积时 Ag 扩散到薄膜表面以后并在表面富集所致.

为了阻止 Ag 在高温下蒸发和扩散到 YBCO 薄膜中去, 在其他参数不变的条件下, 将薄膜的沉积过程分为高低温两步进行, 在 700°C 预沉积 15min, 然后将温度上升至 900°C , 再进行高温沉积 30min. 从热重分析结果看 (图 3), 三种硝酸盐的分解温度都低于 700°C , 在 700°C 预沉积既可以保证硝酸盐都分解完全, 沉积到基底上的 Y: Ba: Cu 的原子比不受影响, 又因为沉积温度的降低, Ag 原子的

蒸发减弱, 沉积到薄膜中的 Ag 原子的量也相应减少. 两步沉积所得薄膜的 SEM 表面形貌如图 4(a) 所示, 和图 1(a) 相比, 薄膜表面富 Ag 的白色小颗粒已消失, 而且薄膜表面更加平整致密, 说明两步沉积不仅可以有效阻止 Ag 的蒸发和向 YBCO 薄膜中扩散, 还可以改善 YBCO 薄膜的表面质量.

为了进一步验证两步沉积可以减弱 Ag 的蒸发和向 YBCO 薄膜中的扩散, 对两步沉积所得薄膜的断面也进行了各种元素的线扫描能谱分析, 结果如图 2(b). 从断面形貌图中大致可看出两次沉积的界面 (白色虚线所示), 700°C 预沉积的膜层颗粒较小, 厚度大约 $0.3\mu\text{m}$, 900°C 沉积的膜层颗粒较大, 厚度大约为 $0.7\mu\text{m}$, 两次沉积薄膜的总厚度在 $1.0\mu\text{m}$ 左右, Ag 基底和 YBCO 层之间的界面清晰, 互扩散现象明显减弱. 从元素线扫描的结果 (图 2(b)) 也可看出, 在基底与 YBCO 薄膜的界面处, Ag 的含量急剧降低, 而不是像图 2(a) 中的缓慢减少. 与图 2(a) 不同的还有, 在薄膜的表面处 Ag 的含量没有特别明显的增加, 但在距离基底与薄膜的界面 $0.3\mu\text{m}$ 处 (箭头 C 所指位置, 即两次沉积的界面处), Ag 的含量却略微偏高, 这是 700°C 预沉积过程中仍有少量 Ag 蒸发和扩散到预沉积薄膜中并在薄膜表面富集所致. 由于预沉积薄膜的阻挡和隔离作用, 在 900°C 高温沉积时, Ag 原子的蒸发大大衰减, 即使富集在预沉积薄膜表面处的 Ag 原子有一部分再向 YBCO 薄膜中扩散, 含量也非常小,

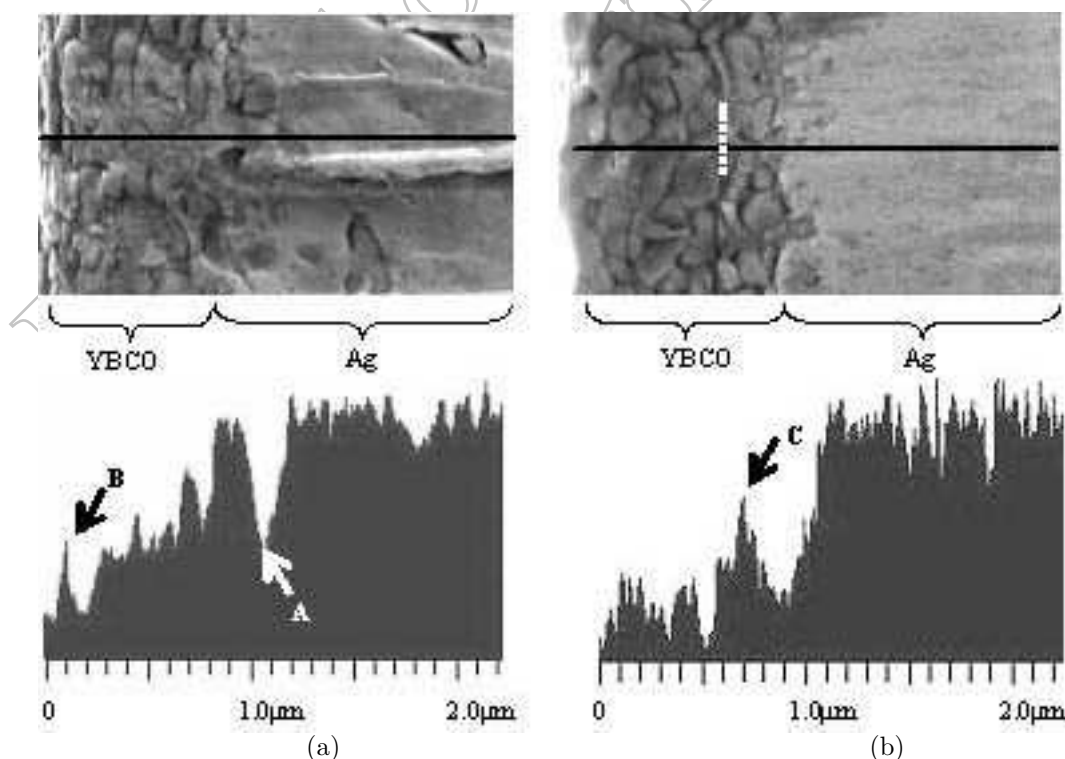


图 2 YBCO 薄膜与 Ag 基底断面的 SEM 及 Ag 元素的 EDS 线分布分析

Fig. 2 SEM images and distribution of Ag element in the interface between YBCO films and Ag substrate

(a) One-step deposition; (b) Two-step deposition

所以在最终的 YBCO 薄膜中和表面上 Ag 的含量没有明显增加. 由此可说明, 两步沉积确实可以有效地阻止 Ag 的蒸发和向 YBCO 薄膜中扩散, 改善薄膜的表面质量.

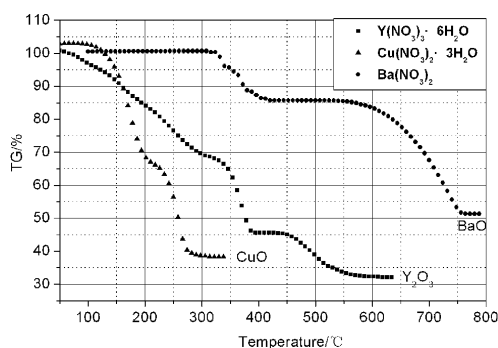


图 3 三种硝酸盐的热重分析图

Fig. 3 TG results of three nitrates

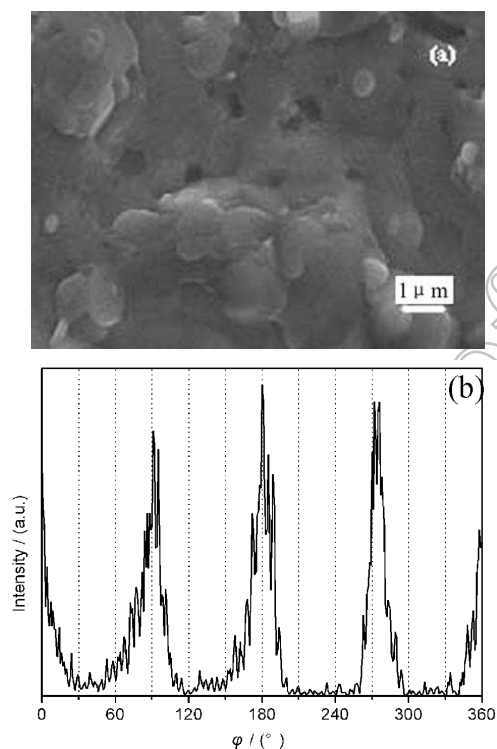


图 4 两步沉积所得薄膜的 SEM 照片 (a) 和 103 峰 φ 扫描 (b)

Fig. 4 SEM image (a) and (103) plane φ scan (b) of the YBCO films prepared by two-step deposition

(103) 晶面 φ -扫描的结果表明两步沉积的 YBCO 薄膜的面内织构也有所改善, 如图 4(b) 所示, FWHM 平均为 16° , 和图 1(b) 中一步沉积所得薄膜的 FWHM 相比减小约为 10° 多. 这是因为预先沉积的 YBCO 薄膜阻止了 Ag 的蒸发和 Ag, Cu 之间的互扩散, 使基底的织构不发生改变, 起到了隔离层的作用; 同时还因为预沉积的薄膜是在低

温沉积的, 在升温的过程当中, 晶粒有充足的时间吸收热量获得较大的动能, 从而具有较强的表面迁移能力, 克服表面扩散势进行重排, 进而 YBCO 晶粒能够较好地在银基底上外延生长, 所以它也是高温沉积 YBCO 薄膜的模板层, 正是基于预沉积层的隔离和模板的作用, 阻止了 Ag 的蒸发和扩散, YBCO 薄膜的织构才有所改善. 两步沉积所得薄膜的临界电流密度也大大提高, 我们最终制备出了 15cm 长、临界电流密度 J_c 高于 10^4 A/cm^2 的 YBCO 薄膜, 相比一次沉积的薄膜 J_c 提高了一个数量级.

4 结论

用超声雾化方法在织构 Ag 基底上直接沉积 YBCO 薄膜, 为了阻止 Ag 在高温下蒸发和扩散到 YBCO 薄膜中去, 将薄膜的沉积分为高低温两步进行, 结果发现两步沉积可以有效地阻止 Ag 的蒸发和扩散, 使薄膜中 Ag 的含量大大下降, 薄膜的表面质量、织构和临界电流密度都得到明显的改善和提高, 最终采用两步沉积的方法制备了 15cm 长、临界电流密度 J_c 高于 10^4 A/cm^2 的 YBCO 薄膜.

参考文献

- [1] Kakimoto K, Iijima Y, Saitoh T, et al. *Physica C*, 2002, **378-381**: 937-943.
- [2] Goyal Y, Lee D F, List F A, et al. *Physica C*, 2001, **357-360**: 903-913.
- [3] Pomar A, Cavallaro A, Coll M, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2006, **19**: L1-L4.
- [4] Obradors X, Puig T, Sandiumenge F, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2006, **19**: S13-S26.
- [5] Shields T C, Abell J S, Button T W, et al. *Physica C*, 2002, **372-376**: 747-750.
- [6] MacManus-Driscoll J L, Ferreri A, Well J J, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2001, **14**: 96-201.
- [7] Suo H L, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2001, **14(10)**: 854-861.
- [8] Yoshina H, Yamazaki M, Thanh T D, et al. *Physica C*, 2001, **357-360**: 923-930.
- [9] 刘敏, 董杰, 赵跃, 等 (Liu M, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(5)**: 1257-1262.
- [10] Liu M, Zhou M L, Zhai L H, et al. *Physica C*, 2003, **386**: 366-369.
- [11] Gaskell D R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics. 2nd. New York: Hemisphere Co., 1981. 589-592.
- [12] Tidjani M E, Gronsky R, et al. *Physica C*, 1992, **191**: 260-270.
- [13] Pinto R, Apte P R, Pai S P, et al. *Physica C*, 1993, **207**: 13-17.
- [14] Fan Z G, Shan Y Q, Wang W H, et al. *Physica C*, 1997, **282-287**: 495-496.
- [15] Hasegawa M, Yoshida Y, Iwata M, et al. *Japan J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 1719-1720.