

## 金属有机溶液法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导薄膜的厚化特性

芮润生<sup>1,2</sup>, 刘志勇<sup>1,2</sup>, 白传易<sup>1,2</sup>, 郭艳群<sup>1,2</sup>, 金晓艳<sup>2</sup>, 蔡传兵<sup>1,2</sup>

(1. 上海大学 超导与应用技术研究中心, 上海 200444; 2. 上海上创超导科技有限公司, 上海 201401)

**摘 要:** 三氟乙酸-金属有机沉积法(TFA-MOD)是  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)涂层导体制备最有前景的技术路线之一。采用添加高沸点有机溶剂二乙醇胺(DEA)对 TFA-MOD 法进行调制改进, 抑制了缺陷形成, 并通过增加前驱液金属阳离子浓度提高了单次涂敷薄膜的厚度。研究表明: 低温热解膜厚度和前驱液粘度与前驱液中阳离子浓度的依赖关系均呈现幂指数关系; 选择合适的前驱液浓度和涂覆参数, 单次涂敷获得了较厚的薄膜, 厚度达到 1.3  $\mu\text{m}$  以上, 且表面平整无开裂, 微观结构总体均匀, 但厚膜表面出现弥散的异质相颗粒。超导临界电流密度的测量结果显示: 随着超导薄膜厚度的增加, 临界电流密度呈下降趋势, 而超导临界电流得到显著的提高, 如前驱液浓度为 2.5 mol/L 样品的临界电流  $I_c$  是前驱液浓度为 1.0 mol/L 样品的 4.7 倍。

**关 键 词:** TFA-MOD; YBCO 厚膜; 快速制备; 二乙醇胺; 前驱液浓度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Influence of Thickness on Performances of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films Prepared by Metal Organic Solution Deposition

RUI Run-Sheng<sup>1,2</sup>, LIU Zhi-Yong<sup>1,2</sup>, BAI Chuang-Yi<sup>1,2</sup>, GUO Yan-Quen<sup>1,2</sup>, JIN Xiao-Yan<sup>2</sup>, CAI Chuan-Bing<sup>1,2</sup>

(1. Research center for superconductors and applied technologies, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Creative Superconductor Technologies Co., Ltd. Shanghai 201401, China)

**Abstract:** Trifluoroacetate metal organic deposition (TFA-MOD) is one of the most promising technology routes for fabrication of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) coated conductors. In this paper, high-boiling point organic solvent diethanolamine (DEA) was added to modulate and to improve the properties of precursor solution by suppression the defect in the final films. And the thickness of single coated film was increased by increased concentration of the metal ions in the precursor solution. It is revealed that an exponential relationship was found between the thickness of precursor film after low-temperature decomposition and the ion concentration, as well as the viscosity of precursor solution vs the ion concentration. Optimizing the ion concentration and dip-coating parameters, smooth and crack-free YBCO films after crystallization are achieved with the thickness more than 1.3  $\mu\text{m}$ . The films show homogeneous microstructures while dispersive heterogeneous particles appear in the surface of the thick films. Critical current density ( $J_c$ ) measurement shows a decrease of  $J_c$  due to the increase of the thickness of YBCO films prepared by high concentration precursor solution, while critical currents ( $I_c$ ) are distinctly improved. For instance, the  $I_c$  value of YBCO film prepared by 2.5 mol/L precursor solution is 4.7 times of that by 1.0 mol/L precursor solution.

收稿日期: 2014-02-28; 收到修改稿日期: 2014-04-11

基金项目: 上海科学技术委员会(13111102300; 11dz1100302); 国家自然科学基金(11174193; 51202141); 中国科学技术 973 项目(2011CBA00105)

Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (13111102300; 11dz1100302); National Natural Science Foundation of China (11174193 ; 51202141); Ministry of Science and Technology of China 973 Projects (2011CBA00105)

作者简介: 芮润生(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: ruirunsheng@126.com

通讯作者: 蔡传兵, 教授. E-mail: cbcai@shu.edu.cn

**Key words:** TFA-MOD; YBCO thick films; rapid preparation; DEA; concentration of precursor solution

基于薄膜外延和织构技术发展起来的第二代高温超导带材  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (涂层导体 YBCO) 在液氮温度 77 K 下有较高的不可逆场(7 T)和较大的临界电流密度( $10^6 \sim 10^7 \text{ A/cm}^2$ ), 是当前实用超导材料的研究热点。但是目前第二代高温超导带材存在制备成本偏高、长样带材的工程临界电流偏低等问题。解决上述问题对于提高高温超导带材性价比、推动应用示范非常重要。

YBCO 超导层的制备技术很多, 如金属有机物化学气相沉积<sup>[1]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[2]</sup>、磁控溅射<sup>[3]</sup>、三氟乙酸盐-金属有机物沉积<sup>[4]</sup>等等。其中 TFA-MOD 工艺无需高真空设备, 起始原料可完全利用, 制备和材料成本低。并且, TFA-MOD 方法沉积速率快, 且容易控制成分比例、可添加异质相, 从而改善了超导薄膜的性能。可见, TFA-MOD 法更适于 YBCO 超导带材的规模化和商业化制备<sup>[5-7]</sup>, 具有很好的前景。

自 Gupta 等 1988 年提出 TFA-MOD 工艺以来, 化学溶液法生长超导薄膜的机理和成材效率等研究取得了长足进步, 在具有双轴织构的缓冲层金属基带上获得具有高临界电流的 YBCO 超导薄膜, 性能指标达到或超过其它方法制备的第二代高温超导带材<sup>[8-9]</sup>。

临界电流是第二代高温超导带材的重要参数。提高临界电流的一种简单有效的方法是增加 YBCO 薄膜的厚度。增加 MOD 法制备 YBCO 超导薄膜的厚度有两种常见方法: 一种是通过多次涂敷增加膜厚<sup>[10-12]</sup>; 另一种是通过调制前驱液组分和浓度提高单次涂敷的厚度<sup>[13-15]</sup>。在 MOD 工艺中, 向前驱液内添加有机物, 例如二乙醇胺(DEA), 能够改善前驱液的稳定性, 减少热处理时间, 并且抑制铜原子的挥发, 缓解薄膜中的应力释放, 从而有效阻止薄膜开裂和褶皱问题。有机添加剂 DEA 调制的 MOD 法(DEA-MOD)与传统的 TFA-MOD 相比, 大大缩短了低温热解时间, 但如何在不产生微裂纹的情况下增加薄膜的厚度是人们十分关心的问题<sup>[16-17]</sup>。

为了获得结构完整、性能优良的 YBCO 超导厚膜, 本工作先研究了 DEA-MOD 工艺中前驱液粘度和薄膜厚度对前驱液阳离子浓度的依赖关系, 然后研究了不同前驱溶液浓度的样品在高温晶化后的表面形貌、组份结构及超导临界电流密度等特性。

## 1 实验方法

将三水醋酸钕、无水醋酸钡和一水醋酸铜按摩

尔比( $n(\text{Y}): n(\text{Ba}): n(\text{Cu})=1: 2: 3.15$ )溶解在去离子水中, 搅拌一定时间使其充分溶解, 向其中加入过量的三氟乙酸, 搅拌 2 h 使其充分反应; 然后将得到的透明溶液进行多次减压蒸馏, 去除醋酸和水等杂质; 最后得到蓝色的胶状物质。向上述物质中加入一定量的甲醇和 DEA, DEA 和 Cu 离子的摩尔比为 2: 1, 最后用甲醇稀释获得金属离子总浓度为预定值的前驱液。本实验所用的四份前驱液浓度分别为 1.0、1.5、2.0 和 2.5 mol/L。实验过程中发现, 在传统 TFA-MOD 前驱液中加入一定量的螯合剂 DEA 可有效改变前驱液的粘性, 使前驱液更加稳定, 一个月没有任何沉淀物析出。

采用铝酸镧( $\text{LaAlO}_3$ )单晶作为基底, 为了更方便研究低温热解前驱膜性能, 同时采用硅片(Si)为基底。基底依次用丙酮、去离子水和酒精分别进行超声清洗, 然后进行热处理: 800℃恒温 2 h, 纯氧气氛, 气流量 0.2 L/min。通过在溶液中匀速向上提拉方式涂敷 YBCO 前驱膜, 涂敷时提拉速度为 30 mm/min, 涂覆环境 20~28℃, 相对湿度小于 40%。低温热解条件: 分别以 20 和 5℃/min 升温到 550℃, 然后恒温 30 min; 考虑到 DEA 的吸水性<sup>[11]</sup>, 将干气与湿气的转换温度设为 350℃, 气氛为 2 L/min 的氮氧混合气, 水浴温度为 27℃。晶化条件: 800~830℃进行结晶成核, 水浴温度为 34℃。

为了观察涂层导体 YBCO 厚度对其组分、微结构和表面形貌的影响。对不同厚度的 YBCO 薄膜进行了 X 射线衍射(XRD) $\theta$ -2 $\theta$  扫描测量; 采用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌和剖面进行观察; 利用台阶仪和电子显微镜对样品的厚度进行测量; 采用扫描感应系统对超导临界电流密度进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱液浓度对热解薄膜厚度及形貌的影响

图 1 是在 20℃/min 的升温速度下, 不同前驱液浓度所制备的低温热解前驱膜的表面形貌照片, 硅片为基底。由图 1 可以看出, 以 20℃/min 升温, 随着前驱液浓度的增加(即厚度增加), 样品表面析出的颗粒越来越大, 并且出现不同程度的褶皱和开裂, 图 1(c)有明显的褶皱, 图 1(d)有明显的开裂(如图中箭头所示)。

图 2 是在 5℃/min 的升温速度下, 不同前驱液浓度所制备的低温热解前驱膜的表面形貌图, 硅片

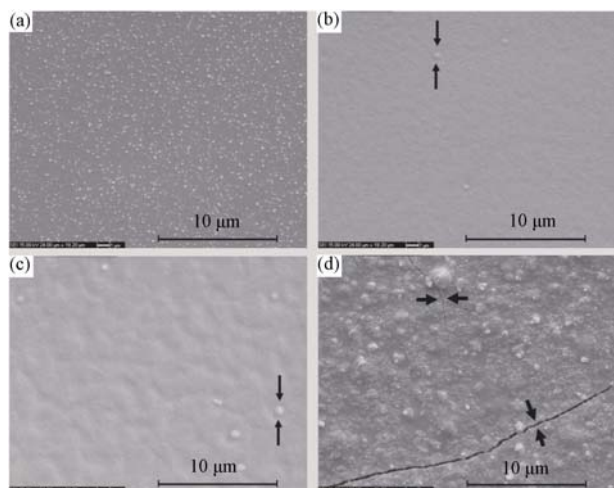


图 1 在 Si 片上以 20 °C/min 的升温速度所制备的低温热解前驱膜的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of precursor films prepared on Si slice at heating rate of 20 °C/min

Concentration of the precursor solution is (a) 1.0 mol/L, (b) 1.5 mol/L, (c) 2.0 mol/L and (d) 2.5 mol/L

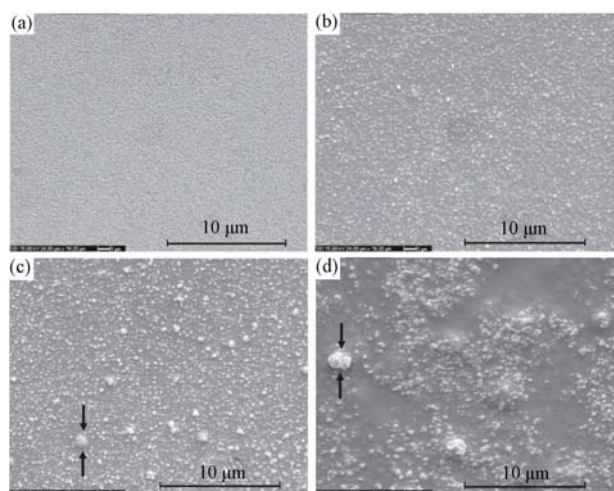


图 2 在 Si 片上以 5 °C/min 的升温速度所制备的低温热解前驱膜的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of precursor films prepared on Si slice at heating rate of 5 °C/min

Concentration of the precursor solution is (a) 1.0 mol/L, (b) 1.5 mol/L, (c) 2.0 mol/L and (d) 2.5 mol/L

为基底。由图 1 可以看出, 以 5 °C/min 速率升温, 随着薄膜厚度的增加, 样品表面析出的颗粒也越来越大, 但没有出现褶皱和开裂; 在相同的前驱液浓度下, 颗粒尺寸明显大于升温速度为 20 °C/min 的低温热解前驱膜所析出的颗粒。

升温速度快可以在一定程度上抑制颗粒的析出和粗化, 但是会增加薄膜的褶皱和开裂。升温过快时, 一方面前驱膜会急剧收缩, 应力急剧增大; 另一方面由于 Si 基体的刚度很大, 前驱膜内应力不易

得到释放, 当前驱膜内的应力达到某一临界值时, 前驱膜就会出现褶皱或开裂。

升温速度慢可以在一定程度上抑制薄膜的褶皱和开裂, 但是会加剧颗粒的析出和粗化。升温变慢时, 前驱膜的反应比较缓慢, 应力可以得到缓慢释放, 因此前驱膜不会出现褶皱或开裂。

前驱膜不褶皱和不开裂所能容忍的最大升温速度除了与薄膜的厚度有关, 还与所用的基底有关。用单晶铝酸镧(LAO)做为基底, 在相同前驱液浓度和相同提拉速度情况下, 以 20 °C/min 升温速度处理, 得到的高温晶化薄膜都没有出现开裂现象(图 3)。

图 4(a)给出了低温热解薄膜的厚度和前驱液的粘度与金属阳离子浓度的依赖关系, 包括实验数据点、连线和模拟依赖关系曲线; 图 4(b)是前驱液浓度为 2.5 mol/L 制备的低温前驱膜样品的截面照片。由图 4(a)可以看出随着金属阳离子浓度的增加, 前驱液的粘度急剧增大。并且在两种不同基片(单晶 LAO 和 Si)上的低温热解薄膜的厚度均表现为急剧增大。当溶液浓度大于 1.5 mol/L 时, 在单晶 LAO 上的低温热解薄膜厚度大于在 Si 片上低温热解薄膜的厚度, 这种厚度差异随着浓度的增加越来越明显, 然而当溶液浓度小于 1.5 mol/L 时, 这两种基底上低温热解薄膜的厚度几乎一致。

之所以在单晶 LAO 基底上制备的前驱膜厚度比 Si 片上的厚, 是因为 LAO 表面有很多小台阶, 利于前驱液在 LAO 表面上停留, 粘度越大, 停留在

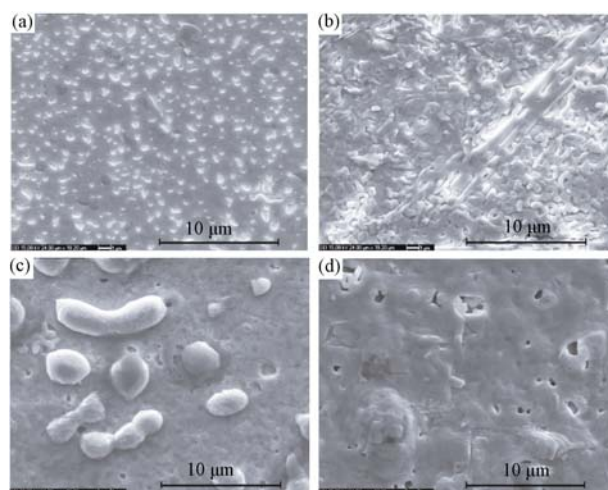


图 3 在 LAO 单晶上以 20 °C/min 的升温速度所制备的不同厚度的 YBCO 样品的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of different thickness of YBCO samples prepared on single LAO at heating rate of 20 °C/min

Concentration of the precursor solution is (a) 1.0 mol/L, (b) 1.5 mol/L, (c) 2.0 mol/L and (d) 2.5 mol/L

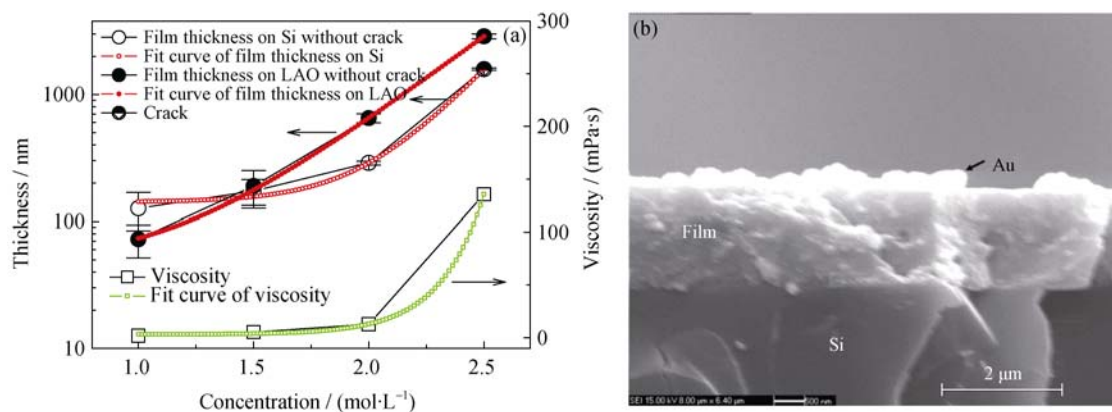


图 4 在单晶 LAO 和 Si 片上的低温热解前驱薄膜的厚度和前驱液的粘度对前驱液浓度的依赖关系(a)和前驱液浓度为 2.5 mol/L 制备的低温前驱膜样品剖面的电子显微照片

Fig. 4 Concentration of the precursor solution dependences of thickness of precursor films prepared on single LAO or Si slice with viscosity of the precursor solution(a) and cross section image of precursor film prepared with the precursor solution's concentration of 2.5 mol/L(b)

Hollow circular: concentration of the precursor solution vs. thickness of precursor film on Si slice (Half-hollow circular shown the phenomenon that films crack). Solid circular: concentration of the precursor solution vs. thickness of precursor film on single LAO. Hollow square: the viscosity vs concentration of the precursor solution

LAO 表面的前驱液就越多, 在 LAO 表面上的低温前驱膜越厚。Si 片表面十分光滑, 其上获得的前驱膜厚度比在单晶 LAO 上的前驱膜厚度大。部分样品的厚度可通过其解理面的剖面图获得, 如图 4(b)所示。

通过数据拟合, 可以得出前驱膜厚度和前驱液粘度对前驱液浓度的依赖关系基本上呈指数形式。前驱膜厚度  $d$  与前驱液浓度  $n$  的拟合关系可表示为  $d \propto e^{n/t_1}$ 。单晶 LAO 和 Si 片基底各自对应的  $t_1$  不同, 它是与基底和温度有关的常量。前驱液粘度  $\eta$  与前驱液浓度  $n$  的拟合关系可表示为  $\eta \propto e^{n/t}$ , 其中  $t$  是与基底和温度有关的常量。由此可以得出在提拉速度相同的情况下, 同一种基底上低温热解前驱膜的厚度与前驱液的浓度有关, 并且这种变化关系是指数形式。可见, 低温热解前驱膜的厚度由前驱液的粘度所决定, 它们之间的依赖关系也呈指数关系。

## 2.2 薄膜厚化后的表面形貌及超导性能

图 5 为 YBCO 样品的厚度随前驱液浓度的变化关系曲线, 其厚度的数据是统计平均结果。由图 5 可以得出, YBCO 涂层导体的厚度与前驱液浓度的变化形式也是幂指数关系。

图 3 为不同厚度的 YBCO 高温晶化膜的表面形貌图, 其升温速度为 20 °C/min, 基底为 LAO 单晶。由图 3 可以看出, 随着高温晶化膜厚度的增加, 样品表面出现不同程度的颗粒聚集或较大的孔洞。图 3(c)有颗粒聚集, 但是没有较大的孔洞, 而图 3(d)有较大的孔洞却没有明显的颗粒聚集。可见, 较多孔洞的出现可以抑制较大颗粒的形成, 也就是说孔洞

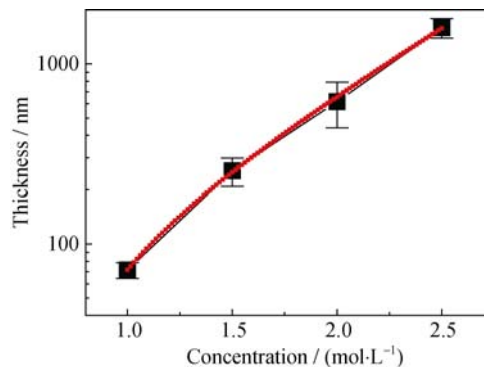


图 5 YBCO 样品的厚度随前驱液浓度的变化关系

Fig. 5 Concentration of the precursor solution dependences of thickness of YBCO samples

的出现对颗粒的形成有抑制作用。

众所周知, 低温处理阶段铜盐极易挥发, 样品表面有大量的铜盐富集。对于厚膜, 孔洞较少时, 反应气体不易扩散, 从而生长速度慢, 这样样品表面的富铜相就会聚集长大, 形成大颗粒。孔洞较多时, 反应气体容易扩散, 从而生长速度快, 样品表面大量的富铜相就不易形成大颗粒。通过 EDS 分析可以证实, 这种小颗粒基本上是富 Cu 相, 结合 XRD 分析, 可以确定小颗粒为  $\text{BaCuO}_2$  相。

图 6 是不同厚度的 YBCO 高温晶化样品的 XRD 图谱。由图 6(A)可以看出, 经过退火的样品有很强的 (001) 峰, 说明所制备的样品都有很好的  $c$  轴结构。随着薄膜厚度的增加, YBCO 的  $c$  轴趋向并没有明显减弱。由图 6(B)可以得出, 随着 YBCO 样品厚度的增加, YBCO 的 (006) 峰的峰位移动  $\Delta\theta$  越来越大。



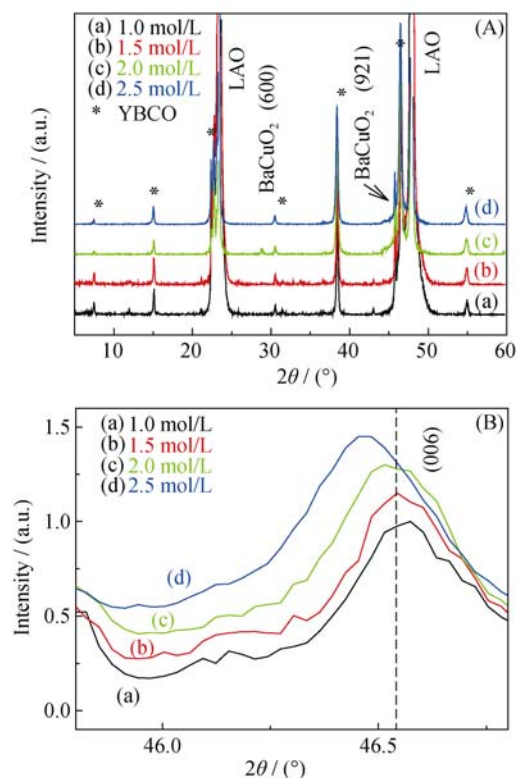


图 6 (A)不同厚度的 YBCO 样品的 XRD 图谱, (B)YBCO 样品的区域放大图谱

Fig. 6  $\theta$ - $2\theta$  scanning pattern of YBCO samples with different thicknesses (A) and enlarged  $\theta$ - $2\theta$  scanning pattern (B) of YBCO samples

Concentration of the precursor solution is (a) 1.0 mol/L, (b) 1.5 mol/L, (c) 2.0 mol/L, (d) 2.5 mol/L, respectively

根据布拉格公式  $2d \sin \theta = n\lambda$ , 可以得到晶格面间距的变化量  $\Delta d = -\cot \theta \cdot \Delta \theta$ 。可见, 随着  $\Delta \theta$  增大,  $\Delta d$  逐渐增大, 意味着随着前驱液浓度增加, 四个样品的面内张应力有变大趋势<sup>[17]</sup>, 从而临界电流密度  $J_c$  有变小趋势, 同时也可得出晶格结构常量  $c$  有变大趋势。由散射光强公式  $I_{(s)} = |F_{(s)}|^2 L_{(s)} I_0$ , 其中  $F_{(s)}$  为结构因数,  $L_{(s)}$  为干涉函数,  $s$  为散射矢量, 可以得出(003)/(006)的峰强比值有减小趋势, 如图 7 所示。对于(003)/(006)的峰强比值较大的厚膜样品, 其面内除有张应力外, 还可能存在压应力, 使厚膜内部存在极其复杂的应力, 从而在液氮温度下没有临界电流。厚膜中应力的增加可能有两种原因, 首先 YBCO 的  $c$  轴方向的氧扩散要比  $ab$  面内的氧扩散要慢<sup>[19-20]</sup>, 随着厚度的增加,  $c$  轴方向的氧扩散需要较长的时间, 抑制 YBCO 的内层面内氧扩散, 导致在生长层中氧缺位, 进而增加了薄膜中的张应力<sup>[18]</sup>; 其次随着样品厚度的增加, 其表面的粗糙度也会增加, 进而导致应力的增加<sup>[21]</sup>, 从而厚膜中临界电流密度明显的降低。

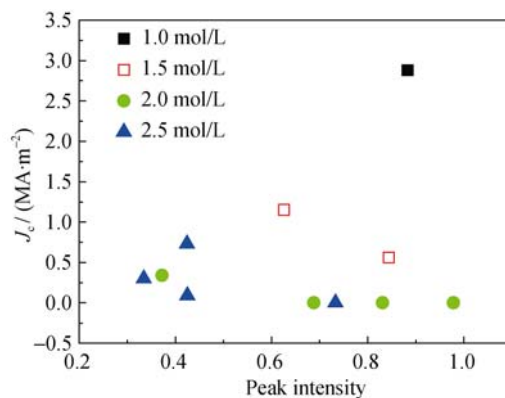


图 7 临界电流密度  $J_c$  与 YBCO 样品的峰强(003)和(006)的比值关系图

Fig. 7 Peak intensity ratio of (003) and (006) dependences of the critical current density  $J_c$

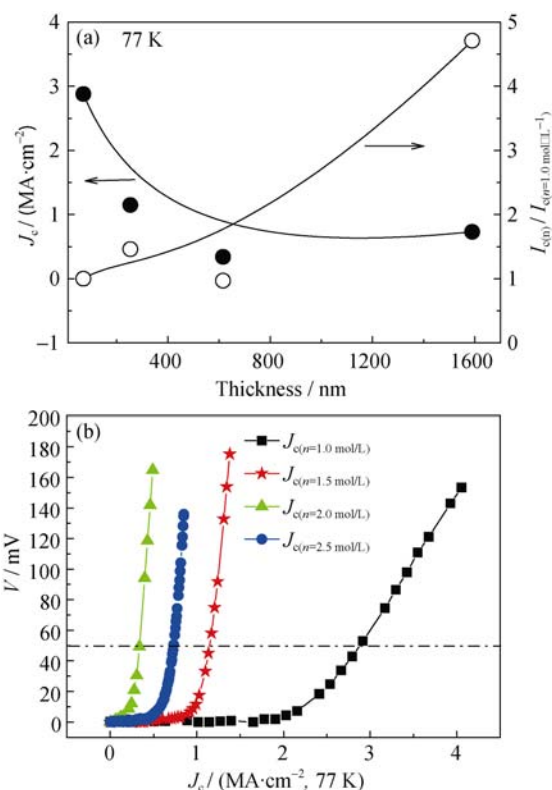


图 8 YBCO 样品的临界电流密度  $J_c$  和  $I_{c(n)}/I_{c(n=1.0 \text{ mol/L})}$  随 YBCO 厚度的变化关系(a)和感应电压与临界电流密度的关系(b)

Fig. 8 Thickness dependences of  $J_c$  and  $I_{c(n)}/I_{c(n=1.0 \text{ mol/L})}$  (a) and induced voltage vs.  $J_c$  (b) of YBCO samples

YBCO 样品在液氮温度下临界电流密度( $J_c$ )随 YBCO 厚度的变化关系, 以及  $I_{c(n)}/I_{c(n=1.0 \text{ mol/L})}$  和 YBCO 厚度的变化关系, 如图 8(a)所示, 其厚度是统计平均结果; 图 8(b)是临界电流密度与感应电压的关系图。由图 8(a)可以看出, 随着 YBCO 厚度的增加, 临界电流密度  $J_c$  呈下降趋势, 但临界电流  $I_c$  有显著提高, 如前驱液浓度为 2.5 mol/L 样品的临界电流  $I_c$  是前驱液浓度为 1.0 mol/L 样品的 4.7 倍。由

图 8(b)可以看出, 每个样品都有很好的感应曲线。通过 DEA-MOD 方式可以制备出具有一定超导性能的 YBCO 厚膜样品, 单次涂敷厚度为  $1.3\ \mu\text{m}$  的样品,  $J_c$  为  $0.73\ \text{MA}/\text{cm}^2$ 。在国际上普遍认为  $J_c$  与超导层厚度有明显的依赖关系, 随着超导层厚度的增加,  $J_c$  呈指数减小。一般 MOD 方法单次涂敷超导薄膜的厚度在  $200\sim 800\ \text{nm}$ , 其临界电流密度  $J_c$  在  $1\sim 3\ \text{MA}/\text{cm}^2$  左右<sup>[16, 22-23]</sup>。国际上用 DEA 添加的 MOD 方法单次涂敷样品厚度达到  $1\ \mu\text{m}$  以上的研究工作未见报道, 我们通过改变前驱液性能, 实现了单次涂敷样品的厚度达到  $1.3\ \mu\text{m}$ , 突破了单次涂敷的样品厚度很难达到  $1\ \mu\text{m}$  以上的限制, 但是由于厚度效应, 其  $J_c$  相对厚度在  $200\sim 800\ \text{nm}$  的样品有所降低。

### 3 结论

在改性后的前驱液中添加不同浓度的金属阳离子制备出不同厚度的 YBCO 超导薄膜。研究表明: 前驱液的粘度、低温热解膜厚度和高温晶化超导薄膜厚度三者均随金属阳离子浓度增加呈指数变化; 不同厚度的薄膜表面尽管有小颗粒和小气孔的存在, 但总体无开裂、且具有良好的  $c$  轴织构。随着薄膜厚度的增加, 临界电流密度呈下降趋势, 而临界电流  $I_c$  在薄膜厚化后却有显著的提高, 如前驱液浓度为  $2.5\ \text{mol/L}$  样品的临界电流  $I_c$  是前驱液浓度为  $1.0\ \text{mol/L}$  样品的 4.7 倍。

### 参考文献:

- [1] SELVAMANICKAM V, LEE H G, LI Y, *et al.* Fabrication of 100A class, 1m long coated conductor tapes by metal organic chemical vapor deposition and pulsed laser deposition. *Physica C*, 2003, **392-396**(2): 859-862.
- [2] USOSKIN ALEXANDER, FREYHARDT HERBERT C. YBCO-coated conductors manufactured by high-rate pulsed laser deposition. *MRS Bulletin*, 2004, **29**(8): 583-589.
- [3] CHEN JIA-JWEN, TAO BO-WAN, DENG XIN-WU, *et al.* Deposition of 3-inch double-sided YBCO high- $T_c$  superconducting epitaxial thin films. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2003, **25**(s1): 16-19.
- [4] MCINTYRE PAUL C, CIMA MICHAEL J, SMITH Jr JOHN A, *et al.* Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  on (001)  $\text{LaAlO}_3$ . *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(4): 1868-1877.
- [5] ZHAO YUE, SUO HONG-LI, GRIVEL JEAN-CLAUDE, *et al.* Study on  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_2$  buffer layer used in coated conductors by chemical solution method. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1201-1204.
- [6] GU HONG-WEI, YANG JIAN, LIU HUI-ZHOU, *et al.* Study on YBCO superconducting tape of 10 m in length. *Science & Technology Review*, 2008, **26**(1): 32-37.
- [7] LIU MIN, SUO HONG-LI, ZHAO YUE, *et al.* Improvement of YBCO film properties by two-step deposition using spray pyrolysis method. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(2): 377-380.
- [8] GOYAL A, PARANTHAMAN M P, SCHOOP U. The RABiTS approach: using rolling-assisted biaxially textured substrates for high-performance YBCO superconductors. *Materials Research Society*, 2004, **29**(8): 552-561.
- [9] FOLTYN SR, WANG H, CIVALE L, *et al.* Overcoming the barrier to 1000 A/cm width superconducting coatings. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(16): 162505-1-3.
- [10] JANG SEOK HERN, LIM JUN HYUNG, LEE JIN SUNG, *et al.* Effects of heat treatment and film thickness on microstructure and critical properties of YBCO film processed by TFA-MOD. *Physica C*, 2007, **451**(2): 118-126.
- [11] JANG S H, LIM J H, LEE S Y, *et al.* Structural characterization of multi-coated YBCO films processed by metal-organic deposition method. *Physica C*, 2008, **468**(15-20): 1666-1669.
- [12] CHO E A, JANG G E, HYUN O B. Multi-coated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films fabricated by a fluorine-free Sol-Gel process. *Journal of Magnetism*, 2011, **16**(2): 186-191.
- [13] TANG XIAO, SUO HONG-LI, YE SHUAL, *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] SOLOVYOV VYACHESLAY F, WIESMANN HAROLD J, WU LI-JUN, *et al.* High rate deposition of  $5\ \mu\text{m}$  thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films using the  $\text{BaF}_2$  *ex-situ* post annealing process. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 1999, **9**(2): 1467-1470.
- [15] ARAKI TAKESHI, HAYASHI MARIKO, FUKU HIROYUKI. Growth mechanism during firing process of single-coated thick YBCO films by TFA-MOD. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2013, **23**(3): 6603105.
- [16] DAWLEY J T, CLEM P G, BOYLE T J, *et al.* Rapid processing method for solution deposited  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film. *Physica C*, 2004, **402**(1/2): 143-151.
- [17] ZENG LIN, HAO WEN-JIA, BAI CHUAN-YI, *et al.* The variations of internal residual stress and critical current induced by thickness of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  film. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2012, **34**(5): 321-326.
- [18] XIONG JIE, QIN WEN-FENG, CUI XU-MEI, *et al.* High-resolution XRD study of stress-modulated YBCO films with various thicknesses. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **300**(2): 364-367.
- [19] ROTHMAN S J, ROUTBORT J L, BAKER J E. Tracer diffusion of oxygen in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, 1989, **40**(13): 8852-8860.
- [20] ROTHMAN S J, ROUTBORT J L, WELP U. Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, 1991, **44**(5): 2326-2333.
- [21] BAGARINAO K DEVELOS, YAMASAKI H, NAKAGAWA Y. Thickness dependence of  $J_c$  for YBCO thin films prepared by large-area pulsed laser deposition on  $\text{CeO}_2$ -buffered sapphire substrates. *Superconductor Science and Technology*, 2005, **18**(5): 667-674.
- [22] YAN WU-WEI, ZHANG CHENG-XIAO, WANG PENG-FEI, *et al.* Rapid preparation of YBCO superconductive film by chemical solution deposition. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2011, **33**(5): 342-346.
- [23] 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*, 2011, **471**(21/22): 960-962.