

前驱液成分对 TFA-MOD 法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜超导性能的影响*

丁发柱[†] 古宏伟[‡]

(中国科学院电工研究所应用超导重点实验室, 北京 100190)

(2010 年 5 月 4 日收到; 2010 年 5 月 25 日收到修改稿)

采用三氟乙酸盐-金属有机沉积法(TFA-MOD)在铝酸镧单晶基体上制备了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 超导薄膜. 通过改变前驱液的成分, 研究了金属元素的不同化学计量比对 YBCO 薄膜的结构和性能的影响. 结果表明, 按照钇盐 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 与钡盐 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的比例为 $\text{Y}:\text{Ba} = 1:1.5$ 时所制备的 YBCO 薄膜的临界电流密度比严格按化学计量比 $\text{Y}/\text{Ba} = 1/2$ 制备的 YBCO 薄膜增大 20%, 达到 $5.0 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 0 T). 由 X 射线衍射分析得知, 样品中所生成的杂质相 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 可能起到了磁通钉扎的作用从而提高了 YBCO 薄膜的临界电流密度.

关键词: 三氟乙酸盐-金属有机沉积, 钇钡铜氧薄膜, 前驱液成分, 磁通钉扎

PACC: 7470V, 7475, 8115

1. 引 言

YBCO 高温超导材料由于临界转变温度在液氮温区, 高的不可逆场以及低的微波表面电阻等优异性质, 一直是超导领域研究的热点之一. 目前有数种方法, 包括物理的和化学的都可以用来制备 YBCO 薄膜. 与这些方法相比, 三氟乙酸盐-金属有机沉积法(TFA-MOD)有众多优点^[1-4]. 第 1, 溶液涂层技术能够满足工业上对涂层的宽度和长度要求. 第 2, 与磁控溅射、金属有机化学气相沉积和脉冲激光沉积需要使用真空系统和昂贵的设备相比, 化学溶液法制备 YBCO 薄膜不需要真空设备, 因此成本比较低. 第 3, 成分容易控制, 并可以在复杂形状表面均匀成膜. 近几年来, 随着高温超导材料研究的不断推进, 提高涂层超导体在外加磁场下的性能对 YBCO 涂层导体的实际应用显得尤为重要. 早些年, 限制超导材料临界电流密度的关键因素是高温超导涂层中存在的晶间弱连接, 这些缺陷已通过采用不同的织构工艺技术得到了解决. 这个问题得到解决后, 决定涂层导体负载电流能力的就是磁通钉扎^[5].

尽管目前提高 YBCO 的临界电流密度 J_c 的手

段还很有限, 但是有很多研究学者^[6-10]正在寻找各种途径, 尤其是 2004 年 Acmanus-Driscoll 等人^[11]在 YBCO 陶瓷靶中直接掺入锆和过量的钡粉末, 采用脉冲激光沉积法按照制备 YBCO 涂层的工艺条件得到了含有尺寸为 10 nm 的 BaZrO_3 (BZO) 颗粒的薄膜, 大大提高了 YBCO 薄膜的临界电流密度, 这一工作引起了广泛关注. 然而到目前为止, 引入钉扎中心进行 YBCO 薄膜的改性研究主要集中在脉冲激光沉积法制备的 YBCO 薄膜中, 采用化学溶液法的报道较少^[12-14], 因此非常有必要研究 TFA-MOD 方法制备的 YBCO 薄膜的钉扎性能并在其中引入有效的钉扎中心. 本文研究了改变前驱液的成分对提高 YBCO 薄膜临界电流密度的影响, 得到了较佳工艺并研究了其机理.

2. 实验过程

实验采用 TFA-MOD 工艺制备 YBCO 薄膜. 具体工艺如下: 首先是配制前驱液, 按照金属元素 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:(1.2-2):3$ 的摩尔比例把 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 混

* 国家自然科学基金(批准号:50672011)资助的课题.

[†] E-mail: dingfazhu@mail.iee.ac.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: guhw@mail.iee.ac.cn

合,室温溶于含 25% 的三氟乙酸的去离子水溶液中配成溶液. 为了精确控制前驱液中钇, 钡, 铜三种金属元素的比例, 采用法国 JY 公司 ULTIMA 型电感耦合等离子光谱仪对每种配比的前驱液进行了分析, 使得最终的前驱液中金属元素比例符合预期的实验要求. 配制的混合物在 75°C 用磁力搅拌器搅拌 4 h 提高溶液均匀性, 然后采用真空旋转蒸发仪把溶液蒸发为蓝色的溶胶, 在蓝色的溶胶中加入甲醇经磁力搅拌后再次用真空旋转蒸发仪把溶液蒸发为蓝色的溶胶, 最后把溶胶溶于适量的甲醇中制成浓度为 1.5 mol/L 的前驱液. 把前驱液用匀胶机涂覆在

超声清洗过的 LaAlO_3 单晶基体(转速为 4000 r/min , 加速时间为 0.4 s , 匀胶时间是 2 min)上, 将样品放在石英板上迅速送入管式石英炉里进行低温热分解和高温热处理. 低温热分解在 400°C 下进行, 其目的是为了使三氟乙酸盐分解, 形成无定型的前驱膜并排出有害的残余物质. 而高温热处理一般在 $700\text{—}900^\circ\text{C}$, 湿润的氩气和氧气氛围下进行, 所形成的无定形前驱物形成四方相的 YBCO, 然后在干燥的氧气环境下冷却到 500°C , 使四方相的 YBCO 吸氧转变为具有超导性能的 YBCO 正交相, 随后样品在氧气氛围下炉冷至室温.

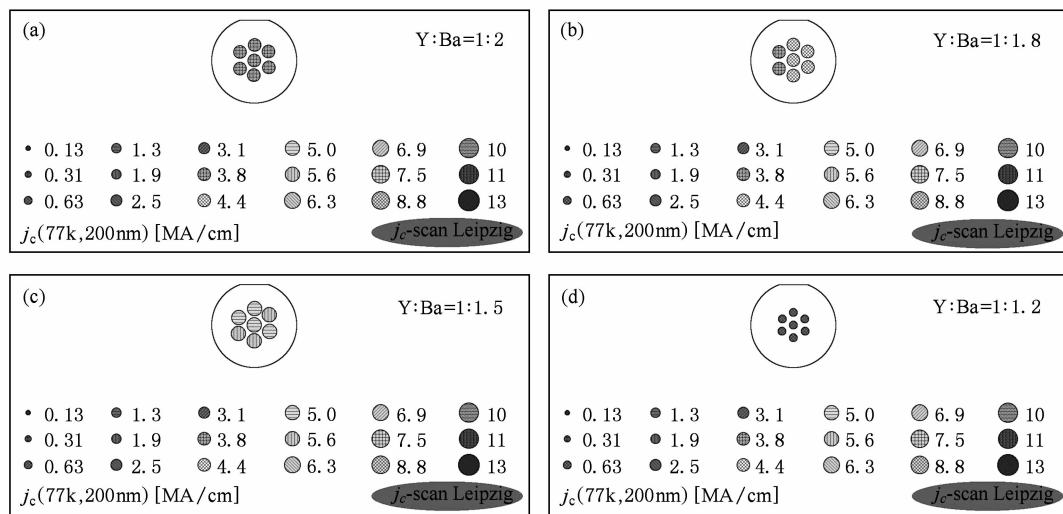


图1 不同金属元素比例的 YBCO 薄膜的临界电流密度 (a) Y: Ba = 1:2; (b) Y: Ba = 1:1.8; (c) Y: Ba = 1:1.5; (d) Y: Ba = 1:1.2

采用场发射扫描电镜 (FESEM, FEI-Siron) 进行薄膜表面形貌的观察. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X'Pert MRD) 进行结构和成分分析. 超导临界电流密度 (J_c) 用 J_c -scan Leipzig 系统测量. 超导转变温度 (T_c) 用四引线法测试. 膜厚用 Dektak³ ST 台阶仪上测量.

3. 结果与讨论

为了研究不同化学计量比所制备的 YBCO 薄膜的性能, 我们保持前驱液的浓度为 1.5 mol/L , 低温热分解温度为 400°C , 高温烧结温度为 850°C , 水汽分压为 190 hPa , 氧分压为 100 Pa 等条件不变的情况下, 分别制备了 Y: Ba 为 1:2, 1:1.8, 1:1.5 和 1:1.2 四种比例的 YBCO 薄膜, 并对样品进行了分析.

图1是不同钡比例制备的 YBCO 薄膜的零场下临界电流密度(膜厚为 200 nm). 从图中可以看出,

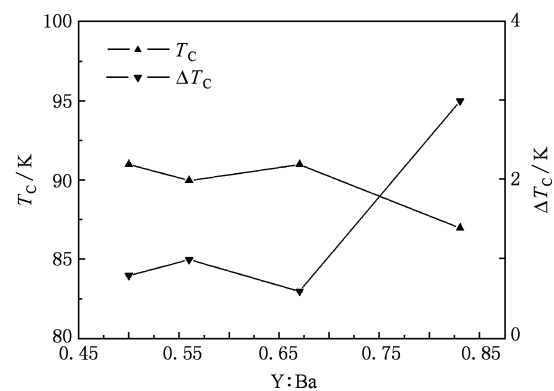


图2 不同金属元素 Y: Ba 比例的 YBCO 薄膜的超导转变温度和超导转变宽度

随着钡元素比例的减小, 所制备的 YBCO 薄膜临界电流的密度先增大后减小. 在 Y: Ba 为 1:1.5 所制备的 YBCO 薄膜的 J_c 最大为 5.0 MA/cm^2 , 明显高于严格按照化学计量比 Y: Ba 为 1:2 制备的 YBCO 薄

膜的临界电流密度高,说明适量减少钡元素的比例能够提高 YBCO 薄膜的临界电流密度.但是,当前驱

液中的钡盐比例进一步减小时,所制备的 YBCO 薄膜的临界电流密度严重下降.

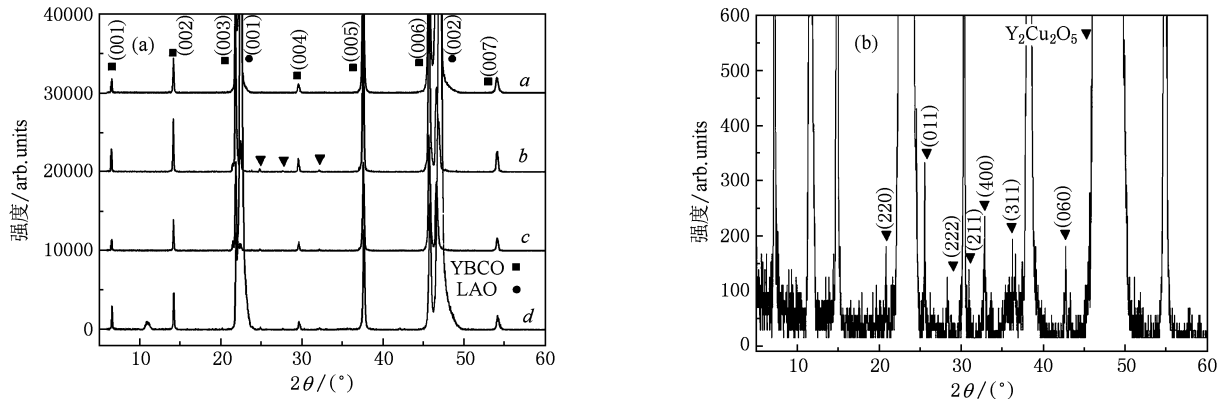


图3 (a)不同金属元素比例制备的 YBCO 薄膜的 XRD 图(曲线 *a* 为 Y: Ba = 1:2, 曲线 *b* 为 Y: Ba = 1:1.8, 曲线 *c* 为 Y: Ba = 1:1.5, 曲线 *d* 为 Y: Ba = 1:1.2); (b) Y: Ba = 1:1.5 比例制备的 YBCO 薄膜的 XRD 的强度放大图

图2 是不同钡比例制备的 YBCO 薄膜的超导转变温度和转变宽度的变化曲线.从图中可以看出, Y: Ba 为 1:2, 1:1.8, 1:1.5 和 1:1.2 制备的 YBCO 薄膜的所对应的临界转变温度分别为 91, 90, 91 和

87 K, 并且在 Y: Ba 小于 1:1.5 时 YBCO 薄膜的超导转变宽度小于 1 K, 表明制备的 YBCO 薄膜具有良好的超导电性.然而当 Y: Ba 的比例高于 1:1.5 所制备的 YBCO 薄膜不但超导转变温度降低, 并且超导

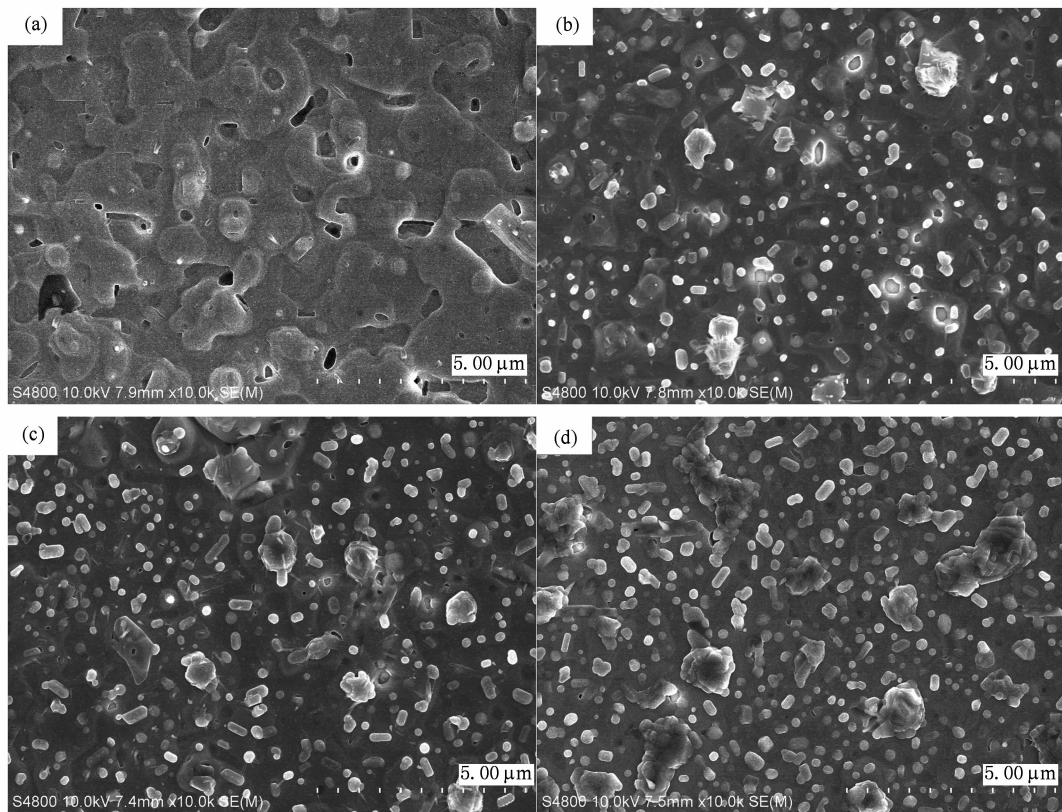


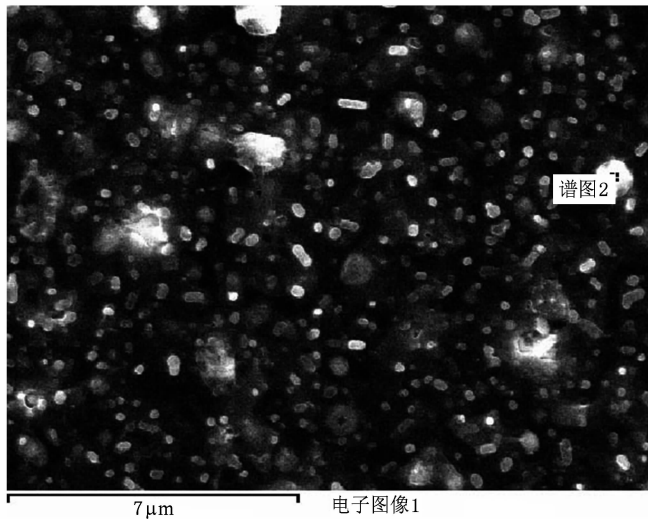
图4 不同金属元素比例制备的 YBCO 薄膜的表面形貌照片 (a) Y: Ba = 1:2; (b) Y: Ba = 1:1.8; (c) Y: Ba = 1:1.5; (d) Y: Ba = 1:1.2

转变宽度为 3 K,说明超导电性变差. 为了研究这种现象,我们又对所制备的四个样品进行了 X 射线衍射和扫描电镜分析.

图 3(a)是不同钡比例制备的 YBCO 薄膜的 X 射线衍射 $\theta-2\theta$ 扫描图谱. 可以看出,所有的样品都有基体的 LAO 相和 YBCO(00 l)衍射峰,说明减少钡之后制备的 YBCO 薄膜的取向没有明显变化,但仔细观察可以发现,减少钡元素所制备的样品除了 YBCO 相和 LAO 基体相外还有一些强度较弱的衍射峰,如图 3(a)中用“三角形”标注. 为了更清楚地标定这些衍射峰,我们把 Y: Ba 为 1: 1.5 所制备的样品 X 射线衍射 $\theta-2\theta$ 扫描图谱的强度放大,如图 3(b)所示. 可以看到,在 2θ 为 21.702° , 26.411° , 27.733° , 31.264° , 33.087° , 36.466° 和 43.433° 存在

衍射峰,经 JCPDS 卡片检索,这些微弱的杂质峰分别对应 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 的 (220), (011), (222), (211), (400), (311) 和 (060) 衍射峰,说明在钡元素比例减小时所制备的 YBCO 薄膜中含有 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 杂质相,结合该样品的临界电流密度提高可知,这些杂质相可能起到了磁通钉扎的作用, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 杂质相在 YBCO 薄膜中可以起到磁通钉扎的作用在先前已有报道^[15]. 当进一步减少钡元素的比例时,所制备的 YBCO 薄膜失去超导性能.

图 4 是不同钡比例制备的 YBCO 薄膜表面形貌的扫描电镜显微照片. 从图中可以看出, YBCO 薄膜表面形貌随钡比例的变化而发展. 对于 Y: Ba = 1: 2 制备的 YBCO 薄膜,表面比较平整致密,凸起的颗粒很少. 然而,当减小钡元素的比例所制备的 YBCO 薄



元素	重量百分比	原子百分比
O K	24.02	61.69
Al K	3.39	5.16
Cu K	30.32	19.60
Y L	6.02	2.78
Ba L	10.91	3.27
La L	25.33	7.49
总量	100.00	

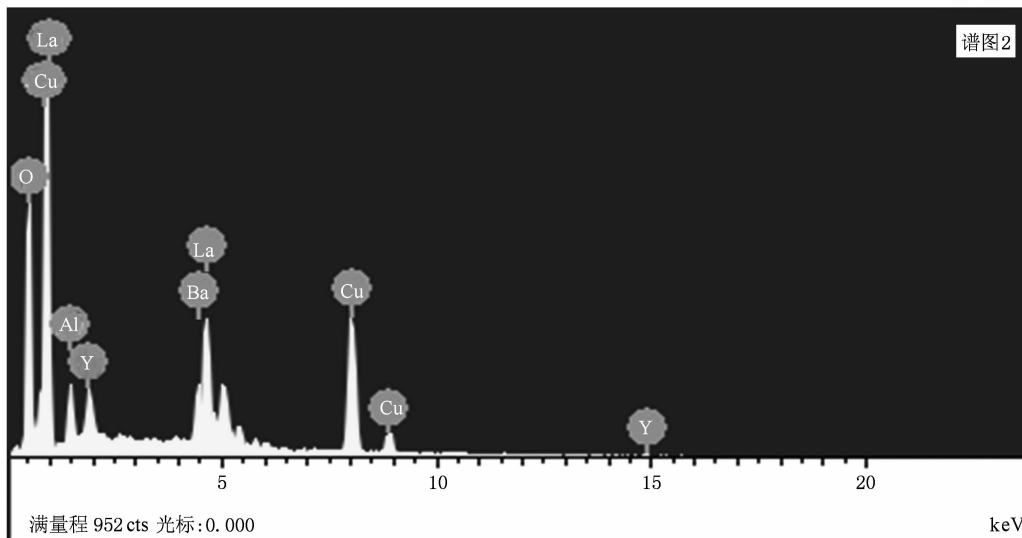


图 5 Y: Ba = 1: 1.5 制备的 YBCO 薄膜的能谱分析

膜表面明显有许多凸起的颗粒. 并且随着钡元素的减少, 样品表面的颗粒密度逐渐增大, 在 Y: Ba = 1: 1. 2 所制备的样品表面的颗粒几乎连接在一起, 从而大大降低了它的超导性能. 我们对这些凸起的颗粒进行了成分分析. 图 5 是 Y: Ba = 1: 1. 5 所制备的样品的能谱分析. 从能谱元素的特征峰以及相对含量分析可知, 这些颗粒是富钇和铜的相, 这与前面 XRD 的分析结果相一致.

综上所述, 适量减少前驱液中的钡盐可以提高 YBCO 薄膜的临界电流密度. 在减少钡元素所制备的 YBCO 薄膜中有杂质相 $Y_2Cu_2O_5$ 可能起到了磁通钉扎的作用从而提高了 YBCO 薄膜的临界电流密度. 但当 Y: Ba 的比例小于 1: 1. 2 时所制备的 YBCO 薄膜的晶体结构受到破坏, 导致 YBCO 薄膜失去超导电性.

4. 结 论

前驱液的成分对 TFA-MOD 法制备 YBCO 薄膜的结构和性能影响很大, 随着前驱液中钡盐 $Ba(CH_3COO)_2$ 的比例降低, 所制备的 YBCO 薄膜超导转变温度变化不大, 为 90—91 K, 但其临界电流密度有较大提高. 当前驱液中钇盐 $Y(CH_3COO)_3$ 与钡盐 $Ba(CH_3COO)_2$ 的比例 Y: Ba = 1: 1. 5 时所制备的 YBCO 薄膜的临界电流密度达到最大 $5.0 MA/cm^2$, 样品中所生成的第二相 $Y_2Cu_2O_5$ 可能起到了磁通钉扎的作用从而提高了 YBCO 薄膜的临界电流密度. 当金属元素钡的比例进一步降低小于 Y: Ba = 1: 1. 2 时制备的 YBCO 薄膜超导性能下降.

-
- [1] Gupta A, Jagannathan R, Cooper E I, Giese E A, Landman J I, Hussey B W 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2077
- [2] Puig T, González J C, Pomar A, Mestres N, Castano O, Coll M, Gázquez J, Sandiumenge F, Pinol S, Obradors X 2005 *Supercond. Sci. Technol.* **18** 1141
- [3] Araki T, Hirabayashi I, 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** R71
- [4] Ding F Z, Lv X D, Gu H W, Li T, Cao J L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1631
- [5] Foltyn S R, Civale L, MacManus-Driscoll J L 2007 *Nature Mater.* **6** 631
- [6] Feng Y, Zhou L, Yang W M, Zhang C P, Wang J Y, Yu Z M, Wu X Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 146 (in Chinese) [冯勇、周廉、杨万民、张翠萍、汪京荣、于泽铭、吴晓祖 2000 物理学报 **49** 146]
- [7] Sha J J, Yao Z W, Yu J N, Yu G, Luo J H, Wen H H, Yang W L, Li S L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1356 (in Chinese) [沙建军、姚仲文、郁金南、郁刚、罗金汉、闻海虎、杨万里、李世亮 2000 物理学报 **49** 1356]
- [8] Nie J C, Yamasaki H, Yamada H, Nakagawa Y, Develos-Bagarinao K, Mawatari Y 2004 *Supercond. Sci. Technol.* **17** 845
- [9] Chen Z, Kametani F, Kim S I, Larbalestier D C, Jang H W, Choi K J, Eom C B 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 043913
- [10] Baca F J, Barnes P N, Emergo R L S, Haugan T J, Reichart J N, Wu J Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102512
- [11] MacManus-Driscoll J L, Foltyn S R, Jia Q X, Wang H, Serquis A, Civale L, Maiorov B, Hawley M E, Maley M P, Peterson D E 2004 *Nature Mater.* **3** 439
- [12] Gutierrez J, Llordes A, Gázquez J, Gibert M, Roma N, Ricart S, Pomar A, Sandiumenge F, Mestres N, Puig T, Obradors X 2007 *Nature Mater.* **6** 367
- [13] Zhou Y X, Ghalsasi S, Rusakova I, Salama K 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** S147
- [14] Hänisch J, Cai C, Hühne R, Schultz L, Holzapfel B, 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122508
- [15] Haugan T, Barnes P N, Wheeler R, Meisenkothen F, Sumption M 2004 *Nature* **43** 0867

Effect of precursor composition on superconductivity properties of YBCO film prepared by TFA-MOD method*

Ding Fa-Zhu[†] Gu Hong-Wei[‡]

(Key Laboratory of Applied Superconductivity, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 4 May 2010; revised manuscript received 25 May 2010)

Abstract

The YBCO films were prepared on LAO single crystal by TFA-MOD process. The structure and properties of YBCO films were investigated through changing the Y123 stoichiometry. It is found that higher J_C values in self-filed of YBCO films are achieved by using the starting solution with the Ba: Y ratio of 1.5:1. X-ray diffraction analysis revealed that $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ phases are formed in the final YBCO films, which may lead to very effective vortex pinning and then enhance the J_C of YBCO films.

Keywords: TFA-MOD, YBCO film, precursor composition, flux pinning

PACC: 7470V, 7475, 8115

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672011).

[†] E-mail: dingfazhu@mail.iee.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: guhw@mail.iee.ac.cn