

文章编号: 1004-0609(2003)06-1397-04

多晶 Ag 基带上 YBCO 超导膜的 TFA-MOD 制备法^①

刘 敏, 周美玲, 梁景霞, 高 欣, 翟乐恒, 刘丹敏

(北京工业大学 材料学院, 北京 100022)

摘 要: 探讨了三氟乙酸盐受热分解(TFA-MOD)方法在多晶织构 Ag 基片上制备 YBCO 膜的工艺参数与薄膜的成分和取向、表面形貌及超导电性之间的关系。通过优化工艺参数, 在 1 cm Ag{110}〈110〉基带上制备了成分单一、纯 c -轴取向及较好面内取向的 YBCO 膜, $T_c = 90$ K, $J_c = 15\ 000$ A/cm²。

关键词: YBCO; TFA-MOD; 织构 Ag; 超声雾化; 涂层超导

中图分类号: TM 26

文献标识码: A

Y 系高温超导带材因其不可逆线较高, 在高磁场下仍具有良好的超导性能, 一直受到人们的青睐。但其受弱连接影响严重, 不利于织构生长, 因而其应用受到了限制。近年来, 人们一直致力于结构化 YBCO 带材的研究。在高温超导薄膜制备方法中, 比较成熟的工艺有电子束蒸发法、磁控溅射法、脉冲激光法等物理方法^[1-3], 以及超声雾化法^[4, 5]和三氧乙酸盐受热分解法(TFA-MOD)^[6-9]等化学方法。由于物理方法大多需要高真空, 生长速度慢, 成本高, 且不易实现长带工业化生产。

超声雾化热分解方法制备薄膜的原理是将 Y, Ba, Cu 的硝酸盐混合液通过超声波雾化器喷射在加热到一定温度的基片上, 硝酸盐遇到高温基片发生分解, 分解产物再相互反应生成 YBCO。目前, 研究超声雾化热分解方法的国家并不多。英国伯明翰大学工程学院和德国固态材料研究院在单晶 SiTiO₃ 和预先用 PLD 镀 CeO₂/YSZ/CeO₂ 层的 Ni 基带上, 用该方法镀制出 YBCO 超导薄膜, $J_c = 1.2 \times 10^5$ A/cm², T_c 达到 91 K^[4]。MacManus-Driscoll 等^[5]在单晶氧化物基片、单晶 Ag 基片上用该方法制备出 T_c 为 91 K, J_c 为 1.0×10^5 A/cm² (20 K), 转变宽度为 6 K 的 YBCO 超导薄膜, 薄膜的连接性良好。

TFA-MOD 法是将金属有机化合物溶解在适当的溶剂中形成溶胶, 再用匀胶法将其涂覆在衬底上, 经过预热处理, 使有机成分分解挥发, 再于高温下烧结, 最后形成所需的薄膜。其优点为: 无需

高真空设备、成分容易控制并可以随意增减添加剂、可制得大面积以致双面膜。高 J_c 的 YBCO 薄膜已通过该方法成功地获得。Dawley 等^[6-9]在 LaAlO₃, SrTiO₃ 单晶基片上成功地制成了临界磁通密度超过 10^6 A/cm² (77 K, 0 T) YBCO 薄膜。但在多晶 Ag 基带上用该方法制备 YBCO 带材却未见报道。因此本文作者用 TFA-MOD 法在多晶 Ag 基带上制备了 YBCO 超导膜, 并研究了其表面形貌和超导电性。

1 实验

Y₂O₃ (分析纯)、Ba(CH₃COO)₂ (分析纯)、Cu(CH₃COO)₂·H₂O (分析纯) 粉末按一定配比溶解在去离子水中, 80~90 °C 时充分搅拌, 再加入过量 15% 三氟乙酸搅拌回流几小时使之充分反应成为溶胶, 再将溶胶蒸发去除水分使其浓缩得到蓝色透明胶状液体, 称之为金属有机前驱物。将前驱物用甲醇和添加剂稀释到合适的浓度, 将其用匀胶机涂覆在清洗过的{110}〈110〉织构的多晶 Ag 基带上(转速为 5 000 r/min, 匀胶时间为 2 min)。最后将样品放入坩锅中进行烧结, 样品的烧结分 2 步进行, 即预烧结(见图 1(a))和高温烧结(见图 1(b))。

日本 Rigaku 公司生产的 D/MAX-3C X 射线衍射仪进行结构及相分析, 日本日立公司生产的 S-450 型及 S-3500N 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌, 膜厚通过台阶仪测量, 标准四引线法测

① 基金项目: 国家自然科学基金项目(98090100); 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(99090211)

收稿日期: 2002-11-19; 修订日期: 2003-03-24

作者简介: 刘 敏(1975-), 女, 博士研究生。

通讯联系人: 刘 敏, 博士研究生; 电话: 010-67392947; E-mail: liumin@emails.bjpu.edu.cn

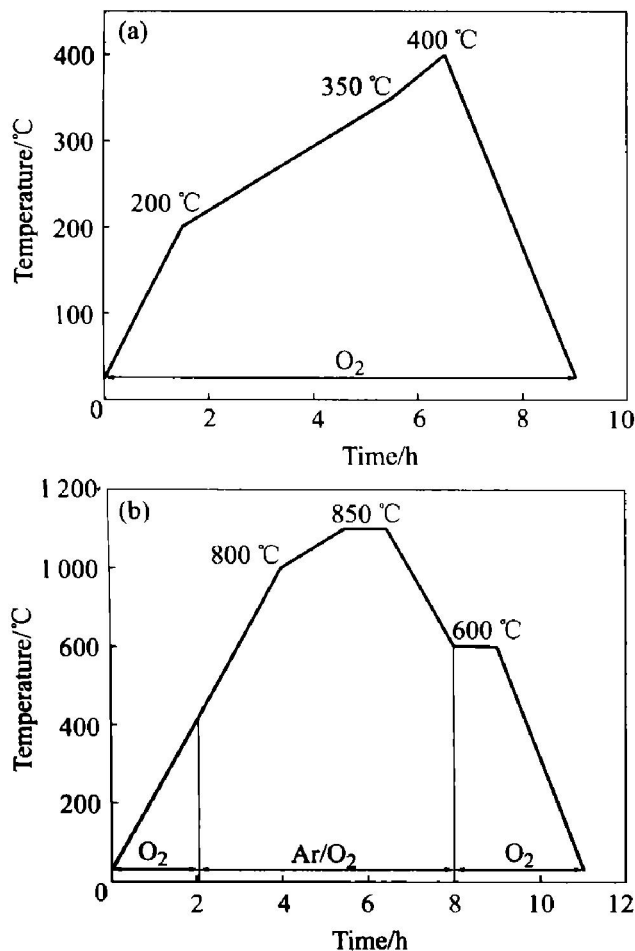


图 1 烧结过程示意图

Fig. 1 Illustration of heat schedule of low-temperature heat treatment (a) and high-temperature heat treatment (b)

量样品的 T_c 和 J_c , 失超标准为 1 μV 。

2 结果与讨论

2.1 膜成分与取向

膜的成分和取向与制胶和烧结工艺参数有密切关系。当溶胶中 $x(Y):x(Ba):x(Cu) = 1:2:3$ 时, 能谱分析发现薄膜中严重缺 Cu, 这是因为三氟乙酸铜易挥发^[10], 所以在溶胶中需多加一些醋酸铜, X 射线能谱分析表明多加 3% 的醋酸铜结果最好。烧结温度对膜成分和取向的影响更重要。图 2 的 X 射线结果表明: 当温度低于 700 °C 时, 膜的主要成分为 BaF₂ 和 CuO; 而当温度达到 800 °C 时, YBCO 相成为主相, 但仍含有少量 BaF₂ 和 CuO, 且取向也不单一。图 3(a) 所示的 SEM 图像中发现有大量 a -轴晶粒的存在, 图中长条状的为 a -轴晶。由于温度低时, 反应不完全, 故会有 BaF₂ 和 CuO 剩余; 同时也因温度低生长速度慢易于 a -轴取向生长, 所以取向也不纯^[11-12]。要想获得高度 c -轴织构 YBCO

膜, 需提高反应温度以提高反应速度和转化率。850 °C 高温烧结时, 得到了完全 c -轴取向的薄膜, 膜的 (103) 极图如图 4 所示, 从图 4 可见, c -轴取向非常强, 但是面内取向不太集中。

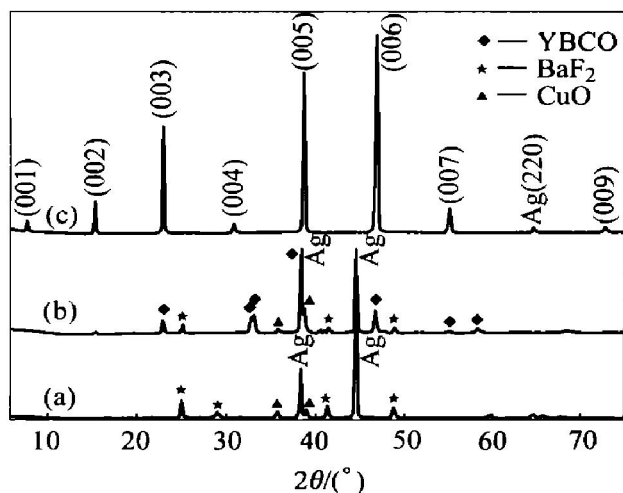


图 2 不同烧结温度下 YBCO 超导膜的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of YBCO films at different temperatures (a) -700 °C; (b) -800 °C; (c) -850 °C

2.2 膜的表面形貌

Ag 基带的表面形貌对膜的表面形貌有直接的影响。在 SEM 图像中, 发现了一些与 Ag 的轧痕方向一致的平行条纹, 在平行条纹处 a -轴晶的密度也明显增大(见图 3(b)), 这将导致膜的表面粗糙甚至不连接。将 Ag 进行化学腐蚀后, 平行条纹消失, 膜的表面形貌有很大改观, a -轴晶也明显减少(见图 3(c))。膜厚是影响表面形貌最重要的因素, 当膜很薄时, 烧结时其只在垂直表面的方向上发生收缩, 当膜很厚时, 收缩不仅发生在垂直方向上, 也发生在水平方向上, 故易出现裂纹。为消除厚膜上的微裂纹实验中考察了加入添加剂, 如松油醇, 丙三醇等。加入添加剂后膜上的大裂纹消失, 但仍有少量的微小裂纹产生, 尤其是厚膜的边缘部位, 有效消除厚膜上微裂纹的方法有待进一步研究。

2.3 膜的超导电性

用标准四引线法测得薄膜的 $T_c = 90$ K, $J_c = 15\,000$ A/cm², 其值要比文献[6-9]报道的在单晶 SrTiO₃, LaAlO₃ 基带上的要小, 其原因是膜中还有一些微裂纹的存在; 薄膜的面内取向不如在单晶上生长得好; 另外从薄膜的 SEM 图像(见图 5)中发现 YBCO 颗粒呈层状生长, 除了在层内存在一些孔洞

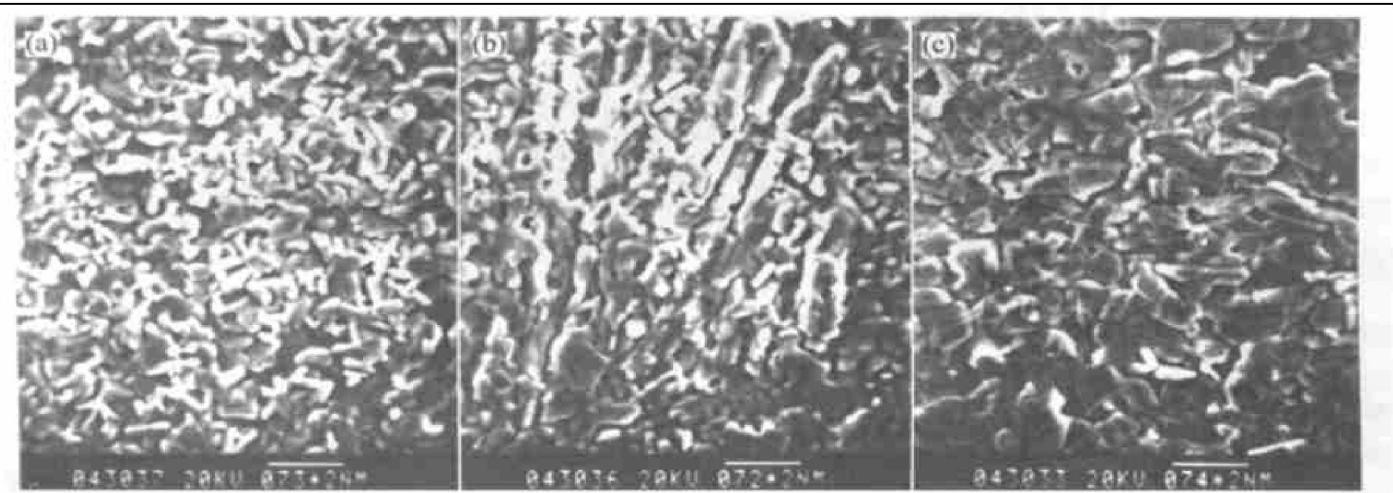


图 3 YBCO 超导膜表面的 SEM 图像

Fig. 3 SEM micrographs on surface of YBCO films prepared under different conditions

- (a) —Prepared on polished Ag substrates, heat treatment at 800 ℃;
- (b) —Prepared on unpolished Ag substrates, heat treatment at 850 ℃;
- (c) —Prepared on polished Ag substrates, heat treatment at 850 ℃

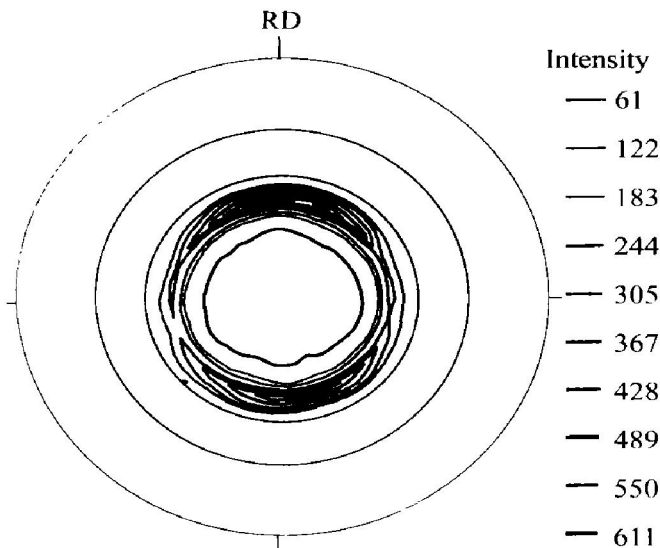


图 4 YBCO 膜的(103)极图

Fig. 4 103 pole figure of YBCO films

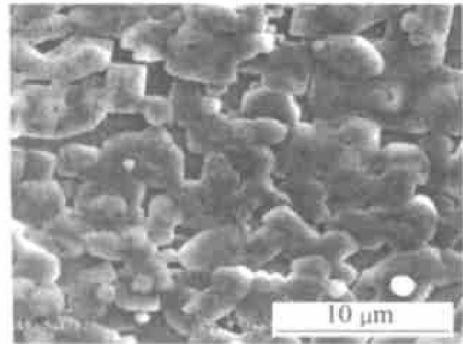


图 5 YBCO 膜的 SEM 图像

Fig. 5 SEM micrograph of YBCO films

外, 在层与层之间连接也不紧密。按照砖墙结构模型(见图 6), 在 YBCO 超导体中, 扭曲型晶界(平行于膜面)的面积大于倾斜型晶界(垂直于膜面)的面积, 所以扭曲型晶界在运载电流中起主要作用, 但实验中所制备的 YBCO 薄膜中, 层与层连接不紧密, 电流的流通受阻。这些原因综合在一起导致临界电流密度不高。

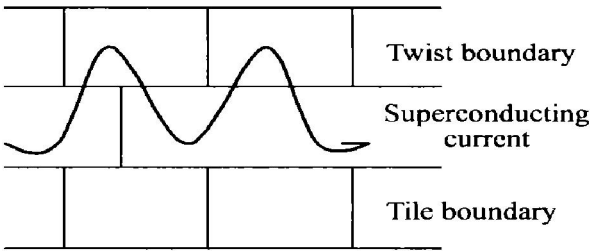


图 6 超导体中砖墙结构模型

Fig. 6 Brick wall model in superconducting films

3 结论

在 Ag 基带上用 TFA-MOD 法制备了 YBCO 超导带材, 用这种方法在 1 cm Ag{110} <110>基带上制备了成分单一、纯 *c*-轴取向的 YBCO 膜, *J_c* 可达 1.5×10^4 A/cm²。尽管制备长带的工艺尚未成熟, 但此结果表明有可能实现 YBCO 超导长带的制备。

REFERENCES

- [1] Sato Y, Matsuo K, Takahashi Y, et al. Development of YBCO tape by using inclined substrate method[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2001, 11(1): 3365 - 3369.
- [2] Hwang T J, Ha D H, Kim D H, et al. Fabrication of YBCO/STO/YBCO multilayer by PLD[J]. Physica C, 2000, 341 - 348: 2347 - 2348.
- [3] Suh J D, Sung G Y, Kang K Y, et al. Cubic YBCO thin films by high speed pulsed laser deposition[J]. Physica C, 1998, 308, 251 - 256.
- [4] Shields T C, Abell J S, Button T W, et al. Deposition of YBCO films by high temperature spray pyrolysis[J]. Physica C, 2002, 372 - 376: 747 - 750.
- [5] MacManus-Driscoll J L, Ferreri A, Well J J, et al. In-plane aligned YBCO thick films grown in-situ by high temperature ultrasonic spray pyrolysis[J]. Supercond Sci Technol, 2001, 14: 96 - 102.
- [6] Sathyamurthy S, Salama K. Application of solution deposition to fabricate YBCO coated conductor[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2001, 11(1): 2935 - 2938.
- [7] Dawley J T, Clem P G, Siegal M P, et al. Thick sol-gel derived YBCO films[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2001, 11(1): 2873 - 2876.
- [8] Araki T, Takahashi Y, Yuasa T, et al. Fabrication of YBCO films on buffered metal tapes fired at low temperature by MOD method using trifluoroacetate salts[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2001, 11(1): 2869 - 2872.
- [9] Sathyamurthy S, Salama K. Processing of YBCO coated conductors using metal organic decomposition[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 1999, 9(2): 1971 - 1974.
- [10] Paranthaman M, Chirayil T G, Sathyamurthy S, et al. Fabrication of long lengths of YBCO coated conductors using a continuous reel-to-reel dip-coating unit [J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2001, 11(1): 3146 - 3149.
- [11] Smith J A, Cima M J, Sonnenberg N, et al. High critical current density thick MOD-derived YBCO films[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 1999, 9(2): 1531 - 1534.
- [12] Rapich M W, Li Q, Annavarapu S, et al. Low cost YBCO coated conductors[J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2001, 11(1): 2927 - 2930.

Fabrication of long YBCO films on Ag base tape

LIU Min, ZHOU Mei-ling, LIANG Jin-xia, GAO Xin, ZHAI Le-heng, LIU Dan-min
(College of Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The influences of processing parameters on phase purity and texture, surface morphology and superconducting properties of YBCO films fabricated by TFA-MOD method were discussed. These films prepared under optimum conditions have pure *c*-axis texture and are good in-plane texture with T_c of 90 K and J_c of 15 000 A/cm² at 77 K in self-field.

Key words: YBCO; TFA-MOD; textured Ag; ultrasonic spray pyrolysis; coated conductor

(编辑 龙怀中)