

## 低氟 MOD 法制备 Zr 掺杂 YBCO 薄膜的研究

叶帅, 索红莉, 刘敏, 汤潇, 吴紫平, 周美玲

(北京工业大学材料科学与工程学院, 国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 在金属有机盐沉积(MOD)法制备 YBCO 薄膜的工艺中, 采用无 F 的  $\alpha$  甲基丙烯酸铜取代原来的三氟乙酸铜, 可以降低前驱溶液中大约 50% 的氟含量. 研究表明, 该方法大大缩短了 YBCO 前驱薄膜受热分解的时间, 仅为原来的 1/7. 通过 XRD、SEM 分析发现, 该方法可以制备成分单一、具有良好立方织构的 YBCO 薄膜, 且薄膜表面平整致密, 没有裂纹, 临界温度( $T_c$ )达到了 90K 左右, 77K、自场下的临界电流密度( $J_c$ )达到了 2.84MA/cm<sup>2</sup>. 通过在制备的 YBCO 薄膜中引入 6mol% 的 Zr 元素掺杂, 有效地提高了 YBCO 薄膜在外加磁场下的超导性能.

**关键词:**  $\alpha$ -甲基丙烯酸铜; 低氟 MOD; YBCO 薄膜; 掺杂

中图分类号: TM26

文献标识码: A

### Zr-doped YBCO Film Prepared by Fluorine-reduced MOD Method

YE Shuai, SUO Hong-Li, LIU Min, TANG Xiao, WU Zi-Ping, ZHOU Mei-Ling

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Through replacing copper Tri-fluoroacetate by copper  $\alpha$ -methacrylic in Metal Organic Deposition (MOD) process, the total amount of fluorine in YBCO precursor solution was reduced by about 50%. As a result, the calcination period for YBCO precurse film was dramatically reduced. The calcination time was reduced to 2h, only one seventh of that in all-Fluorine MOD process. X-ray diffraction and scanning electronic microscope (SEM) measurements show that YBCO films have strong YBCO(00l) peaks and crack-free surface. The critical temperture ( $T_c$ ) and critical current density ( $J_c$  at self-field, 77K) are 90K and 2.84MA/cm<sup>2</sup>, respectively. Furthermore, the property of YBCO film prepared by the fluorine-reduced MOD method is enhanced greatly by incorporating 6mol% Zr element into the film.

**Key words:** copper  $\alpha$ -methacrylic; flourine-reduced MOD; YBCO film; dopant

YBCO 涂层超导是第二代超导材料, 由于其本征特征以及潜在的价格优势和应用前景, 一直以来都是人们研究的热点<sup>[1]</sup>. 金属有机盐沉积(MOD)是实现 YBCO 涂层超导线材工业化生产最有效的方法之一<sup>[2]</sup>. 1992 年, 麻省理工学院的 Cima 等<sup>[3]</sup>以 Y、Ba、Cu 的三氟乙酸(TFA)盐作为原料, 采用 MOD 法首次获得了临界电流密度( $J_c$ )超过 1MA/cm<sup>2</sup> 的 YBCO 薄膜, 引起了世界范围内的研究热潮. 但是, 由于该方法的前驱溶液中氟元素含量过高, 在有机盐分解过程中产生大量的 HF, 限制了 YBCO 薄膜制备工艺的实用化发展.

随着研究的进展, 人们发现使用不含 F 的有机 Cu 盐来替代 Cu(TFA)<sub>2</sub>, 可以有效地降低 YBCO 前

驱溶液中 F 的含量, 提高 YBCO 薄膜的制备效率<sup>[4]</sup>; 而且制备的 YBCO 薄膜仍具有较高的超导性能. 这些替代的有机盐主要包括两大类: 一类是使用三乙醇胺<sup>[5]</sup>、氨水<sup>[6]</sup>等作为络合剂, 将醋酸铜溶解在甲醇中; 另一类是使用其他可溶于甲醇的有机铜盐, 例如羧酸铜<sup>[7]</sup>、 $\alpha$ -甲基丙烯酸铜<sup>[8]</sup>等.

此外, 为了提高 YBCO 在外加磁场下的超导性能, 需要在 YBCO 中引入一定量的缺陷作为钉扎中心, 抑制磁通的移动. 在 YBCO 薄膜中引入非超导相的纳米颗粒是最简单且有效的方法之一<sup>[9]</sup>. 其中 Zr 掺杂的 YBCO 由于优良的高场性能而倍受关注<sup>[10]</sup>. 2007 年, 西班牙 CISC 小组<sup>[11]</sup>首次通过 MOD 法获得了掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 YBCO 薄膜, 制备的

收稿日期: 2009-04-13, 收到修改稿日期: 2009-06-04

基金项目: 国家重大基础研究发展规划(2006CB61005); 国家教委全国百篇优秀博士论文专项基金(200331); 国家自然科学基金(50771003)

作者简介: 叶帅(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: yes-121@emails.bjut.edu.cn

通讯联系人: 索红莉, 教授. E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

万方数据

YBCO薄膜在高场下表现出非常好的超导性能. 在我们前期的研究中, 已经通过 MOD 法获得了掺杂 YSZ 纳米颗粒的 YBCO 薄膜, 并证实了 6mol% 的掺杂量可以起到最好的效果<sup>[12]</sup>.

在本工作使用三氟乙酸钷、三氟乙酸钡和  $\alpha$ -甲基丙烯酸铜为原料, 以甲醇为溶剂, 获得稳定的 YBCO 前驱溶液, 并使用该溶液在单晶上制备 YBCO 薄膜. 同时通过在前驱溶液中加入 6mol% 的乙酰丙酮锆 ( $Zr(C_5H_7O_2)_4$ ), 制备 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜, 在高场下研究其超导性.

## 1 实验过程

### 1.1 溶液的制备

分别配制  $Y(TFA)_3$ 、 $Ba(TFA)_2$  的溶液和  $\alpha$ -甲基丙烯酸铜的溶液.

首先, 按照传统的 MOD 法制备 YBCO 前驱溶液的工艺<sup>[13]</sup>, 按  $n(Y):n(Ba)=1:2$  将  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$  溶于蒸馏水中, 然后加入过量大约 10% 的三氟乙酸, 在 50℃ 的水浴中搅拌 3h; 使用旋转蒸发仪将该溶液进行低压蒸馏, 待溶液呈粘稠状后, 加入一定量的甲醇进行稀释, 并重复之前的蒸馏过程, 如此重复几遍, 获得纯的  $Y(TFA)_3$ 、 $Ba(TFA)_2$  的甲醇溶液.

另外, 将醋酸铜加入到  $\alpha$ -甲基丙烯酸中, 控制二者的摩尔比为 1:(4~6); 放到 80℃ 的水浴中使其充分反应, 然后再加入甲醇进行溶解稀释, 并使用旋转蒸发仪进行蒸馏提纯.

将上述两种溶液按照  $n(Y):n(Ba):n(Cu)=1:2:3$  混合到一起, 控制总的阳离子浓度为 1.5mol/L. 然后往溶液中添加 6mol%  $Zr(C_5H_7O_2)_4$ , 获得绿色的前驱溶液.

### 1.2 YBCO 薄膜的制备及检测

采用旋涂法在 LAO 单晶上制备 YBCO 前驱膜, 控制涂膜机转速为 4000r/min, 涂膜时间为 1min, 涂膜时环境湿度控制在 30% 以下.

将涂好的前驱膜按照图 1 所示的热处理工艺进行热处理. 首先将湿膜在 150℃ 下烘干, 然后以 200℃/h 升温至 400℃, 并通入湿的  $O_2$ , 使前驱膜分解形成均匀的非晶膜. 相对于传统的 MOD 法, 该过程的时间由原来的 14h 缩短至 2h. 然后, 以 300℃/h 将温度升至 820℃, 使得非晶膜在湿的  $Ar/O_2$  气氛下结晶形核. 最后将薄膜在干燥的  $Ar/O_2$  气氛中随炉冷却, 待温度降至 500℃ 时将气氛换成纯的  $O_2$ , 使薄膜发生相变获得正交相的超导薄膜.

为了研究掺杂的 YBCO 薄膜的微观结构、织构和表面形貌, 对制备的 YBCO 薄膜进行 XRD、 $\phi$  扫描及  $\omega$  扫描和 SEM 测试. 采用标准四引线法测试其临界转变温度 ( $T_c$ ); 采用 PPMS 测试系统来测试薄膜

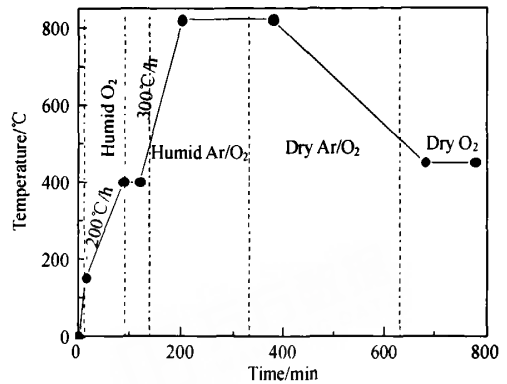


图 1 低 F 的 MOD 法制备 YBCO 薄膜的退火工艺

Fig. 1 Heat-treatment procedure of YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method

在磁场下的性能, 然后根据 Bean 模型<sup>[14]</sup> 计算其临界电流密度 ( $J_c$ ), 其计算公式如下:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{\nu a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)}$$

其中,  $\Delta M$  是剩磁, 单位是  $A \cdot cm^2$ ;  $a$ 、 $b$  分别指的是样品的长和宽 ( $a < b$ ), 单位为  $cm$ ;  $\nu$  是指薄膜样品的体积, 单位是  $cm^3$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 YBCO 薄膜的取向和表面形貌分析

图 2 是采用低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 XRD 图谱, 由图可见, 制备的薄膜中出现了很强 YBCO(00 $l$ ) 面的衍射峰, 没有发现非 YBCO 相的衍射峰, 说明采用该低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜成分单一, 而且具有很好的  $c$  轴取向. 同时在该 XRD 图谱中  $2\theta=47.52^\circ$  处出现了 YBCO(200) 的衍射峰, 说明在制备的 YBCO 薄膜中存在沿  $a$  轴生长的晶粒. 通过 X-Ray 的  $\phi$  扫描和  $\omega$  扫描发现 (如图 3 所示), 该方法制备的 YBCO 薄膜  $\phi$  扫描的半高宽为  $1.12^\circ$ , 摇摆曲线的半高宽为  $0.537^\circ$ , 说明该 YBCO 薄膜具有很好的双轴织构.

为了研究快速低温处理对薄膜表面的影响, 采用 SEM 对制备的 YBCO 薄膜的表面形貌进行观察. 如图 4 所示. 采用该低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜具有平整致密的表面, 没有出现裂纹和明显的孔洞. 但是, 在薄膜的表面存在少量的  $a$  轴晶粒. 在低温烧结过程中, 当所有原料都选择含 F 的有机盐时, 由于三氟乙酸盐在 200~250℃ 温度范围内发生分解, 并产生 HF, 因此当升温速度过快时, 大量的 HF 不仅会抑制有机物的分解, 还会破坏薄膜的表面, 产生裂纹. 通常将该分解过程的升温速度控制在 5℃/h, 所需要的总时间约为 14h 左右. 根据配制 YBCO 前驱溶液的原料化学计量比  $Y:Ba:Cu=1:2:3$  可知, 使

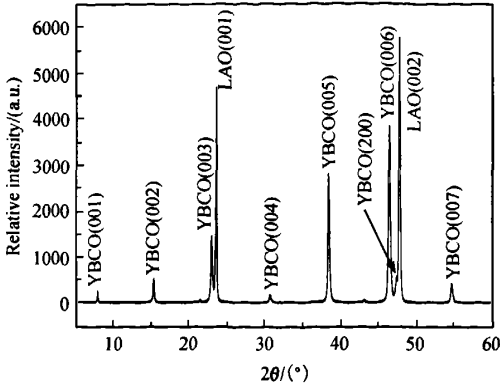


图 2 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method

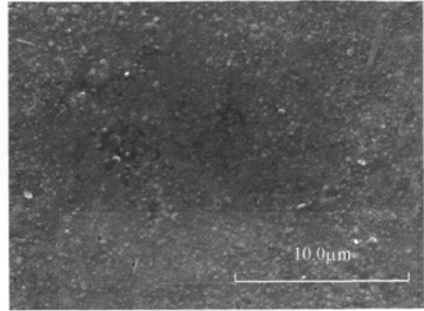


图 4 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的表面形貌  
Fig. 4 Surface morphology of YBCO film prepared by F-reduced MOD

面和微观结构带来太大的影响, 可以制备出成分单一、表面致密无裂纹并具有很好的双轴织构的 YBCO 薄膜. 但是在制备的 YBCO 薄膜表面出现了少量的  $a$  轴晶粒, 说明制备的工艺需要进一步优化.

### 2.2 YBCO 薄膜的超导性能分析

为了研究该方法对薄膜超导性能的影响, 采用四引线法和 PPMS 对 YBCO 薄膜的超导性能进行了测试. 图 5 是采用标准四引线法测得的 YBCO 薄膜的临界转变温度. 图中纯的 YBCO 薄膜和全 F 的 MOD 法制备的掺杂 6mol% Zr 的 YBCO 薄膜都是按照传统的工艺制备的<sup>[15]</sup>. 如图所示, 采用传统的 MOD 法制备的纯 YBCO 薄膜的起始转变温度为  $T_c(\text{onset}) = 92.6\text{K}$ , 零电阻温度为  $91.4\text{K}$ , 转变宽度达到了  $1.2\text{K}$ ; 通过 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜的  $T_c(\text{onset}) = 91.1\text{K}$ , 零电阻温度为  $89.9\text{K}$ , 转变宽度  $\Delta T = 1.2\text{K}$ ; 而采用该低 F 的 MOD 法制备的 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜的  $T_c(\text{onset}) = 90.5\text{K}$ , 零电阻温度为  $89.6\text{K}$ , 转变宽度为  $\Delta T = 0.9\text{K}$ . 由此可见, 这种低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $T_c$  有了稍微的降低, 但是减小了转变宽度. 此外, 由图可见, 这两种方法制备的 YBCO

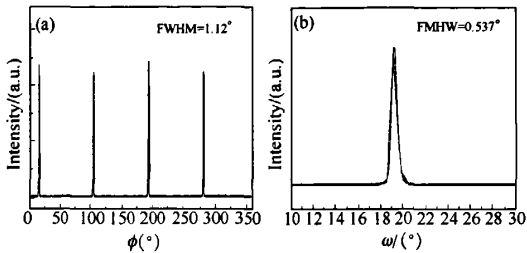


图 3 低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $\phi$  扫描 (a) 和摇摆曲线 (b)  
Fig. 3 Phi scan (a) and Rocking Curve (b) of YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method

用无 F 的  $\alpha$  甲基丙烯酸铜替代原有的三氟乙酸铜后, 将前驱溶液中的 F 含量降低至 50% 左右, 可以大大提高有机盐分解过程的升温速度. 如图 1 所示, 该升温速度可以达到  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ , 整个分解过程只需要大约 2h. 而且综合对该方法制备的 YBCO 薄膜的 XRD 和 SEM 分析来看, 这种快速升温并不会对薄膜的表

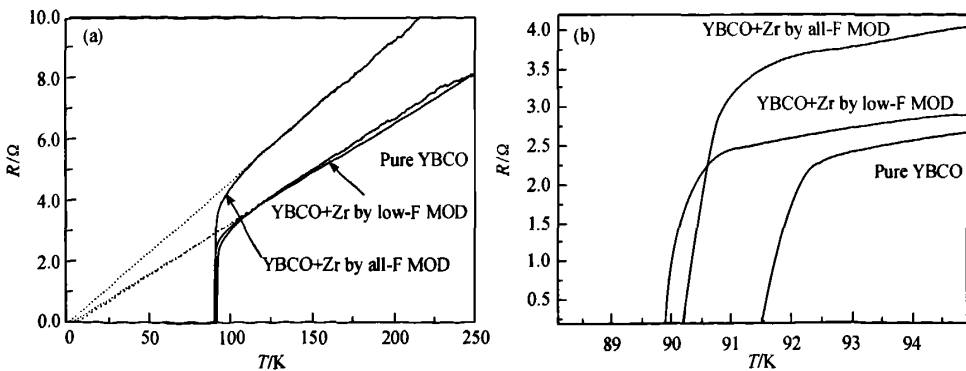


图 5 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的临界温度 ( $T_c$ )  
Fig. 5 (a) Critical transition temperature ( $T_c$ ) of YBCO films by MOD method; (b)  $R-T$  curves in the temperature range from 88K to 95K

薄膜在正常态( $T > T_c$ )下的电阻和环境温度呈正比例关系,且其反向延长线都接近  $R-T$  坐标原点(如图5(a)中虚线所示),表明了制备的 YBCO 薄膜的剩余电阻率基本为零,具有良好的导电性能。

根据 Bean 模型,通过 PPMS 测试并计算可知,采用该低 F 的 MOD 法制备的 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜在 77K、自场下的  $J_c$  值为  $2.84\text{MA}/\text{cm}^2$ ; 而 65K、自场下的  $J_c$  值为  $6.6\text{MA}/\text{cm}^2$ 。

为了研究低 F 的 MOD 法对制备的 YBCO 薄膜磁性能的影响,比较了 65K 下两种不同的 MOD 法(全 F 和低 F 方法)制备的 Zr 掺杂 YBCO 薄膜以及纯的 YBCO 薄膜(全 F 工艺)的  $J_c$  值随外加磁场变化的关系。如图 6 所示,当外加磁场小于 2T 时,这两种方法制备的掺杂 YBCO 薄膜的  $J_c$  值随外加磁场的变化趋势基本相似,相对于纯的 YBCO 薄膜都有一定的提高。在 1T 的外场下,低 F 的 MOD 和全 F 的 MOD 法制备的掺杂的 YBCO 薄膜样品的  $J_c$  值分别为  $0.92\text{MA}/\text{cm}^2$  和  $0.85\text{MA}/\text{cm}^2$ , 比纯的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值( $0.51\text{MA}/\text{cm}^2$ )提高了 2 倍左右。当外加磁场超过 2T 时,低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜表现出了更好的高场超导性能。当外加磁场为 4T 时,低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值为  $0.20\text{MA}/\text{cm}^2$ , 比传统的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值( $J_c = 0.12\text{MA}/\text{cm}^2$ )提高了 2 倍左右; 而且随着外加磁场的增大,低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值得到更大的提高,这说明这种低 F 方法制备的 YBCO 薄膜在高场下更具应用前景。

上述结果表明,采用低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜比传统的 MOD 法制备的薄膜在外加磁场下具有更好的超导性能。如表 1 所示:

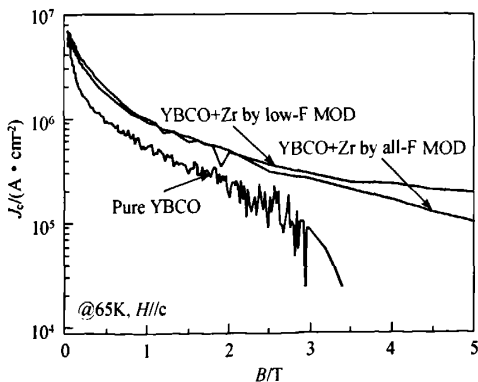


图 6 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $J_c$  随外加磁场的变化关系  
Fig.6 Critical current density ( $J_c$ ) vs applied field ( $B$ ) for YBCO films grown by MOD method

表 1 两种不同 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的超导性能比较  
Table 1 Properties of YBCO films by different MOD methods

	$T_c/\text{K}$	$\Delta T/\text{K}$	$J_c(65\text{K})/(\text{MA} \cdot \text{cm}^{-2})$	
			1T	4T
Low-F YBCO + Zr	90.5	0.9	0.92	0.20
All-F YBCO + Zr	91.1	1.2	0.85	0.12
Pure YBCO	92.6	1.2	0.51	-

### 3 结论

采用无 F 的  $\alpha$ -甲基丙烯酸铜来取代三氟乙酸铜作为 MOD 法制备 YBCO 薄膜的原始材料,将前驱溶液中的 F 含量降低了 50%,从而大大提高了前驱膜低温分解时的升温速度,使得低温分解的时间由原来的 14h 缩短至 2h 左右。这种方法可以成功地制备成分单一、表面平整致密的高性能 YBCO 薄膜,其 77K、自场下的  $J_c$  值达到了  $2.84\text{MA}/\text{cm}^2$ , 65K、自场下的  $J_c$  达到了  $6.6\text{MA}/\text{cm}^2$ 。此外,通过在前驱溶液中加入乙酰丙酮铅,有效地提高了 YBCO 薄膜在外加磁场下的超导性能。当外加磁场为 5T 时,低 F 的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值为  $0.2\text{MA}/\text{cm}^2$ , 比传统的 MOD 法制备的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值( $J_c = 0.09\text{MA}/\text{cm}^2$ )提高了 2 倍以上。

### 参考文献:

- [1] 古宏伟, 杨坚, 刘慧舟, 等. 中国稀土学报, 2006, 6, 24(3): 257-267.
- [2] Araki Takeshi, Hirabayashi Izumi. *Supercond. Sci. Technol.*, 2003, 16(11): R71-R94.
- [3] McIntyre Paul C, Cima Michael J, Smith John A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, 71(4): 1868-1877.
- [4] Teruo Izumi, Yoshitaka Tokunaga, Hiroshi Fuji, et al. *Physica C*, 2004, 412-414: 885-889.
- [5] Cui X M, Tao B W, Tian Z, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2006, 19(4): 113-115.
- [6] Angrisani Armenio A, Augieri A, Ciontea I, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, 21: 125015-125021.
- [7] Yoshitaka Tokunaga, Tetsuji Honjo, Teruo Izumi, et al. *Cryogenics*, 2004, 44: 817-822.
- [8] Zhao Gaoyang, Chen Yuanqing, Li Lei, et al. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2007, 17(1): 40-43.
- [9] Foltyn S R, Civalo L, MacManus-Driscoll J L, et al. *Nature Materials*, 2007, 6: 631-642.
- [10] Macmanus-Driscoll J L, Foltyn S R, Jia Q X, et al. *Nature Materials*, 2004, 3(7): 439-443.
- [11] Gutierrez J, Llordes A, Gazquez J, et al. *Nature Materials*, 2007, 6(5): 367-373.
- [12] Liu Min, Suo Hongli, Ye Shuai, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, 21: 115012-115016.
- [13] 刘敏, 董杰, 赵跃, 等(LIU Min, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2005, 20(5): 1257-1262.
- [14] Zhou Y X, Ghalsasi S, Rusakova I, et al. *Supercond. Sci. Technol.*, 2007, 20: S147-S154.
- [15] 叶帅, 索红莉, 刘敏, 等. 稀有金属材料与工程, 2008, 10(37): 323-326.