

瞬态液相辅助的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导薄膜 快速成相及界面反应^{*}

褚宁东, 刘志勇, 杨召, 童淑云, 沈佳吉, 陈静, 蔡传兵[†]

上海大学理学院物理系, 上海市量子与超导新物态前沿科学基地, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444

收稿日期: 2022-05-05; 接收日期: 2022-06-07

【摘要】 高温超导涂层导体因其良好的强电强磁应用前景备受关注. 本文在无氟金属有机沉积 (FF-MOD) 工艺中, 通过快速将低氧压气氛切换到高氧压 ($p\text{O}_2$), 实现了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜在 LaMnO_3 (LMO)/IBAD-MgO/ Y_2O_3 / Al_2O_3 /Hastelloy 衬底上的瞬态液相和高速外延生长. 研究了快速成相的氧分压和最高晶化温度的影响, 关注超导薄膜与种籽层之间的界面反应而产生的 BaMnO_3 (BMO) 异质相, 对 BMO 的成核和生长机制进行了研究, 分析了 BMO 含量对 YBCO 薄膜织构与超导性能的影响. 结果表明低晶化温度、低氧分压气氛能够有效抑制 BMO 的形成, 而低含量 BMO、强 c 轴取向有利于获得高性能的 YBCO 薄膜.

关键词: 高温超导涂层导体; 快速成相; 界面反应; BaMnO_3

PACS: 74.72.-h

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.03.004

Rapid Phase Formation and Interfacial Reaction of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconducting Films by Transient Liquid-Phase Assisted

CHU Ningdong, LIU Zhiyong, YANG Zhao, TONG Shuyun,
SHEN Jiaji, CHEN Jing, CAI Chuanbing[†]

Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors,

Shanghai Frontiers Science Center of Quantum and Superconducting Matter States,

Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Received date: 2022-05-05; accepted date: 2022-06-07

【Abstract】 High-temperature superconducting coated conductors have attracted much attention due to their good strong electric and magnetic application prospects. In the present work, the transient liquid phase and high-speed epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) films on LaMnO_3 (LMO)/IBAD-MgO/ Y_2O_3 / Al_2O_3 /Hastelloy substrates were achieved by rapidly switching atmosphere from low to high oxygen pressure ($p\text{O}_2$) in fluorine-free metal organic deposition (FF-MOD). The effects of $p\text{O}_2$ and maximum crystallization temperature for rapid phasing were studied. We study the nucleation and growth mechanism of BaMnO_3 (BMO) with focusing on the BMO heterogeneous phase generated by the interfacial reaction between the film and the seeding layer during fast identical formation, and analyzing the effect of BMO content on the biaxial textures and superconductivity of YBCO films.

^{*} 中科院先导专项 (XDB25000000)、国家自然科学基金 (52172271) 资助的课题.

[†] cbcai@t.shu.edu.cn

The results show that low crystallization temperature and low partial- $p\text{O}_2$ atmosphere can effectively inhibit the formation of BMO, while low content of BMO and strong c -axis orientation are beneficial to obtain high performance YBCO films.

Keywords: High-temperature superconducting coated conductor; Rapid phase formation; Interfacial reaction; BaMnO_3

PACS: 74.72.-h

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.03.004

Reference method: CHU Ningdong, LIU Zhiyong, YANG Zhao, TONG Shuyun, SHEN Jiaji, CHEN Jing, CAI Chuanbing, Low. Temp. Phys. Lett. **43**, 0190 (2022)

1 引言

基于 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO, RE = Y, Gd 等稀土元素) 双轴织构和薄膜外延的高温超导涂层导体 (CCs) 具有液氮温区大电流传输能力、高不可逆磁场等优势, 已经在多个强电磁领域得到了示范应用, 成为备受关注的实用高温超导材料^[1-4]. 然而目前高温超导涂层导体存在制备工艺复杂、生产效率低、成本高等缺点, 限制着 CCs 的广泛应用. 探索新型快速技术、降低制造成本对于高温超导涂层导体发展具有重要意义^[5,6].

化学溶液沉积法 (CSD) 由于不需要真空设备、起始组分易于控制和百分之百利用等特点, 适合于低成本、大规模生产, 被认为是最有发展前景的技术路线^[7-8]. 无氟金属有机沉积路线 (FF-MOD) 是 CSD 方法之一, 该方法可以通过液相辅助生长模式, 可实现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)-CCs 的快速生长^[9]. 然而, 瞬态液相的存在也可能有较强腐蚀性和高反应性^[10]. 已有研究表明, 使用传统的 MOD 法在金属衬底上若干采用 LaMnO_3 (LMO)、 CeO_2 缓冲层可实现 YBCO 的成相和外延生长^[11-12]. 相比于 LMO, CeO_2 缓冲层较容易与 YBCO 薄膜之间产生界面反应, 形成 BaCeO_3 晶颗粒^[13-14].

最近, ICAM 研究组报道了基于 CSD 的瞬态液相辅助生长 (TLAG-CSD) 的物相相图, 结合了 FF-MOD、TLAG 的非平衡过程和结晶的生长动力学, 给出了解释瞬态液相的形成机制, 成功实现了 YBCO 薄膜的超快外延生长速率 (可达 100 nm/s)^[15]. 如此高的生长速率目前仅在 LaAlO_3 (LAO) 单晶基底上完成, 要实现规模化制备仍需要研究在柔性金属衬底上快速生长 YBCO 超导薄膜的可行性.

本工作基于 TLAG-CSD 方法, 通过在晶化温度下快速提高氧分压 ($p\text{O}_2$), 实现了在 LMO 缓冲的柔性金属衬底上 YBCO 超导薄膜的超快速外延生长. XRD 测量表明薄膜中含有一定量的 BaMnO_3 (BMO) 杂质相. 我们对其形成机理和影响因素进行了研究分析. 相关工作将对提高 MOD 法涂层导体的成材效率具有很好的应用价值.

2 实验过程

将三种醋酸盐 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.9%, Alfa-Aesar), $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (纯度 99%,

SCRC) 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (纯度 98.0% ~ 102.0%, Alfa-Aesar) 以 1 : 2 : 4.66 的化学计量比溶解在甲醇与丙酸比例为 1 : 1 的混合溶液中, 添加适量三乙醇胺 (TEA) 作为添加剂, 保存在密封容器中并在 80°C 下搅拌 6 h, 之后在保护气氛下使用注射过滤器过滤, 保证无任何沉淀, 最终获得总金属离子浓度为 1.5 M 稳定的蓝色溶胶溶液. 这里 Y、Ba、Cu 采用非严格的化学剂量比, 适当调高 Cu/Ba 比, 是为了获得更容易得到瞬态液相, 并降低生长温度^[16-17].

YBCO 薄膜生长在具有各类缓冲层的柔性金属带 LMO/IBAD- $\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ (由上海上创超导科技有限科技公司提供). 利用提拉法进行胶体均匀涂覆, 然后在管式炉中以 $3 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 500°C 并保温 5 min, 之后通入高纯氧. 为了避免醋酸铜升华, 将干气通入到去离子水中来获得潮湿的气氛. 之后的薄膜高温晶化过程在 $p\text{O}_2 = 10 \text{ ppm}$ (N_2 作为平衡气) 氧气气氛中, 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $820 \sim 850^\circ\text{C}$, 当温度达到最高时将低氧压气氛快速切换到 $p\text{O}_2 = 500 \sim 5000 \text{ ppm}$ (N_2 作为平衡气) 的高氧气气氛, 之后在此温度保温 1 ~ 10 min 保证晶粒的完全生长. 最后将样品冷却至 500°C 吸氧 3 h. YBCO 的热处理工艺曲线如图 1 所示.

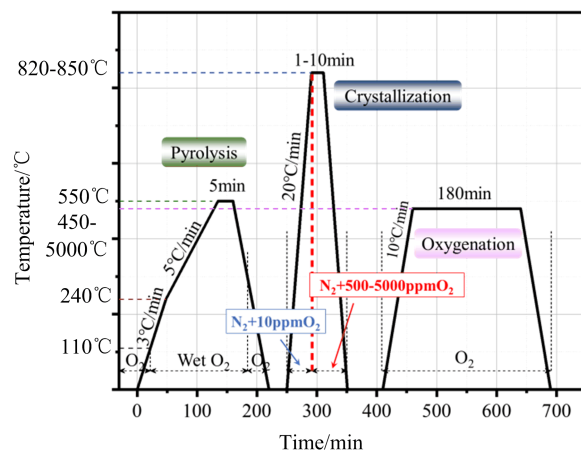


图 1 薄膜热解、晶化、吸氧的温度曲线

需要注意的是, 在升温阶段, $p\text{O}_2$ 始终保持在 10 ppm, 而在达到最高温度时切换的气氛在下文中被称为切换 $p\text{O}_2$ ($S p\text{O}_2$).

采用 Smart-Lab 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行 X 射线测量来分析薄膜的相结构和面内外织构. 利

用 YBCO(005) 和 (103) 衍射峰来分析面内外织构质量. 采用综合物性测量系统 (PPMS) 测试薄膜在不同温度和外加磁场下的磁滞回线, 进而通过 Bean 模型推算临界电流密度 (J_c)^[18].

3 结果与讨论

3.1 YBCO 薄膜的超快速外延生长

图 2 是上述工艺下, 最高温度为 830°C , SpO_2 为 500 ppm, 晶化时间为 1 min 的薄膜样品的 XRD 图, 可见整体为 YBCO (00 l) 择优取向生长, 无 YBCO(200) 和 (103) 峰. 展示了本文超快速率外延生长的样品可完成超导相的形成, 并具有良好的 c 轴织构. 此外通过薄膜样品的平面外 ω 扫描和平面内 φ 扫描来检测其双轴织构质量. 图 3(a) 中的 (005) ω 扫描的半高宽 (FWHM) 值为 1.62° , 说明了高度定向的 c 轴织构. 而图 3(b) 中的 (103) φ 扫描显示了四重对称性, 半高宽值为 2.1° , 表明了较好的平面内织构, 本文薄膜样品的晶体内外织构水平与常规 MOD 法工艺 YBCO 涂层导体相似^[19]. 所不同的是部分样品的 XRD 图谱中显示有个较弱的 $BaMnO_3$ (200) 峰的存在, 这可能是 YBCO 超导薄膜与 LMO 缓冲层反应的产物, 下面就此异质相的产生机制和影响因素, 以及对最终超导薄膜性能的影响进行分析和讨论.

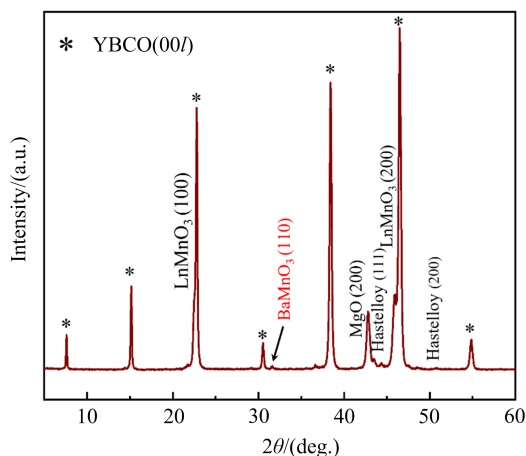


图 2 在 SpO_2 为 500 ppm、晶化温度为 830°C 下, 晶化时间 1 min 的 YBCO 薄膜的 XRD 图谱

3.2 BMO 相的形成机理和影响因素

为了明确界面 BMO 的存在方式和成核机制, 我们进行了 TEM 剖面观察, 如图 4 所示. 从图 4(a)

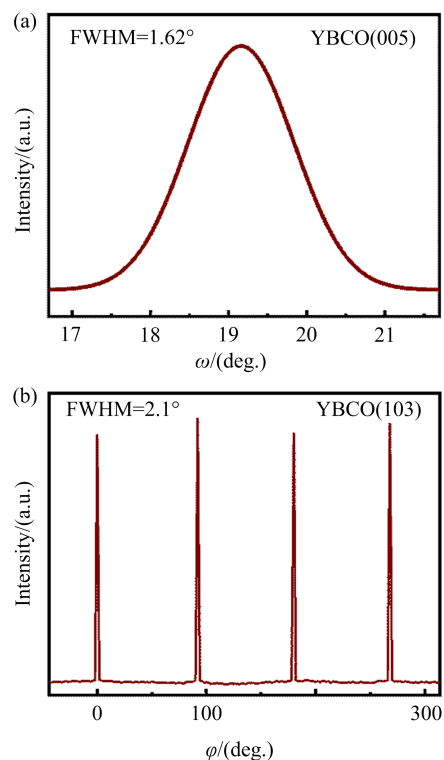


图 3 YBCO(005) ω 扫描 (a) 和 (103) φ 扫描 (b) 的 XRD 图谱, 其半高宽值如图所示

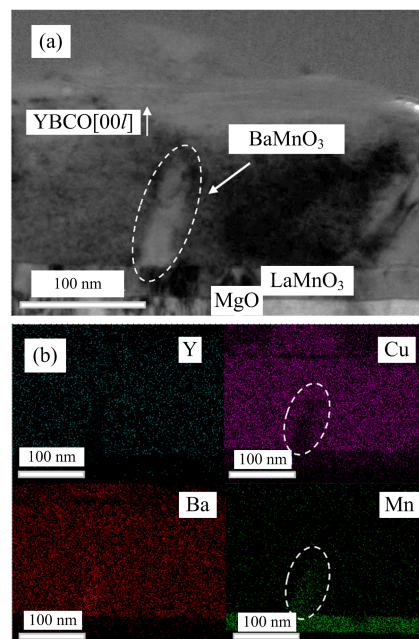


图 4 (a) YBCO 薄膜的 TEM 剖面图, (b) TEM 截面的 EDS 分析

中可以看到 YBCO 薄膜中存在不规则生长的白色颗粒. 图 4(b) 中的 EDS 分析表明颗粒区域缺 Y 和 Cu 元素, 富 Ba 和 Mn 元素. 这可能是薄膜生长过程

中界面处的某些区域未发生 YBCO 的成核,同时 Mn 元素从基底向薄膜扩散,从而导致了 BMO 的成核。

氧压、温度共同影响着 YBCO(00 l) 峰强的大小^[20],不同的氧压的大小决定了 YBCO 的最佳生长温度^[21]. 比如在 SpO_2 为 500 ppm 时,达到最高峰强所需温度为 830 °C. 而在 SpO_2 为 5000 ppm 时,YBCO(00 l)达到最高峰强所需温度在 840~850 °C 之间. 图 5 总结了在各个 SpO_2 的最佳生长温度下样品的 XRD 衍射分析. 图 6 画出了图 5 中的 YBCO(006)和 BMO 峰强的变化趋势. 可以看到,随着 SpO_2 的增加,YBCO(006)和 BMO 的峰强呈现相反的变化. YBCO 的最佳生长环境是在低氧区,而高压的薄膜中的 BMO 含量明显更高。

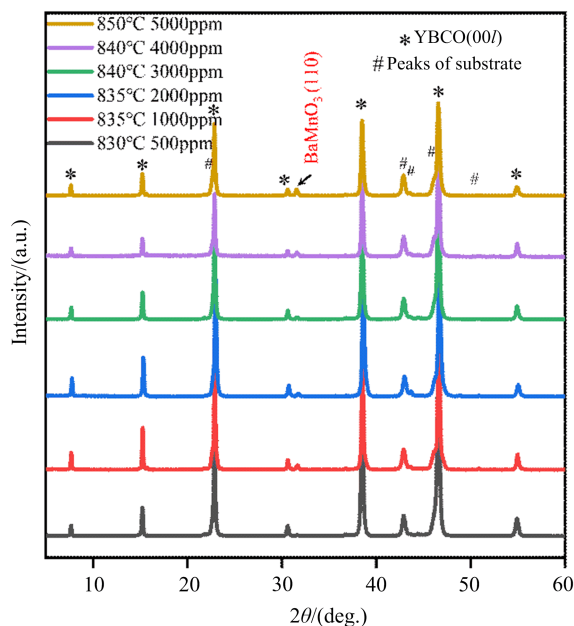


图 5 不同 SpO_2 在 YBCO 的最佳生长温度下的样品的 X 射线衍射分析

之后,我们调整了不同的薄膜生长的晶化温度和氧压,它们的变化能够显著影响 BMO 含量. 图 7 给出了 SpO_2 在 500~5000 ppm 范围、晶化温度 820~850 °C 范围,BMO 含量的变化情况. 可以很明显的看出,在保持 SpO_2 大小不变的情况下,温度越高,BMO 含量相对来说也就越高,且变化越明显. 而氧压的变化也一定程度上影响着 BMO 的含量大小. 在相同温度下,相较于高 SpO_2 ,低 SpO_2 下生长的样品中存在着更少量的 BMO.

最后,建立了 SpO_2 、晶化温度和 BMO 峰强组

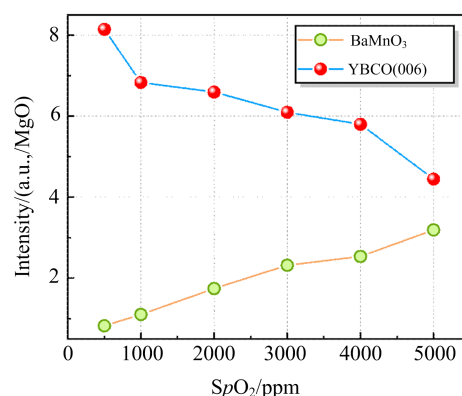


图 6 不同 SpO_2 下 YBCO(006)和 BMO 相对峰强(与 MgO 峰强比值)变化

成的物相相图,如图 8 所示. 可以很清晰的看到在低于 2500 ppm、835 °C 的条件下,BMO 含量更少. 而在相反的条件下,BMO 含量急剧增多. 除此以外,在低温高压区域并没有 BMO 的生长. 这可能是因为在此高的氧分压气氛中,过低的温度诱导了极少量的瞬态液相,从而减少了界面反应。

3.3 BMO 相对 YBCO 薄膜超导性能的影响

虽然通过氧压切换法能获得具有超导性能的样品,但是其载流能力弱于其他方法生长的样品,所以仍有必要研究对 YBCO 薄膜超导性能的影响因素. 实验中样品以温度 50 K 时的超导性能比较时更为明显。

图 9 中测试了两个条件下生长的样品的 XRD 衍射图谱,并测试了它们在 50 K 下的 J_c 值. 在 SpO_2 为 2000 ppm 时,生长温度为 835 °C 和 840 °C 下的样品中 BMO 含量区别很小,但是后者较强的 YBCO(004)峰值意味着 840 °C 的生长温度更为适合,其在 50 K 下测得的 J_c 为 1.24 MA/cm² (50 K, 自场). 而在 835 °C 时生长的样品的 J_c 仅为 0.2 MA/cm² (50 K, 自场). 这是因为较高氧压下,YBCO 生长区间减小,即使较小的温度变化也能明显地影响 YBCO(00 l)峰强的大小,从而影响薄膜的超导性能。

虽然温度和氧压的变化能够很明显地影响 BMO 的含量,但是在我们的实验中,相同条件下极少数的样品的 BMO 含量会出现较大的差别,如图 10 中的样品(a)和样品(b),这可能是因为氧压切换不均匀导致的实验误差. 我们可以发现,虽然它们的 YBCO(004)的峰强近乎相等,但是样品(a)中杂质

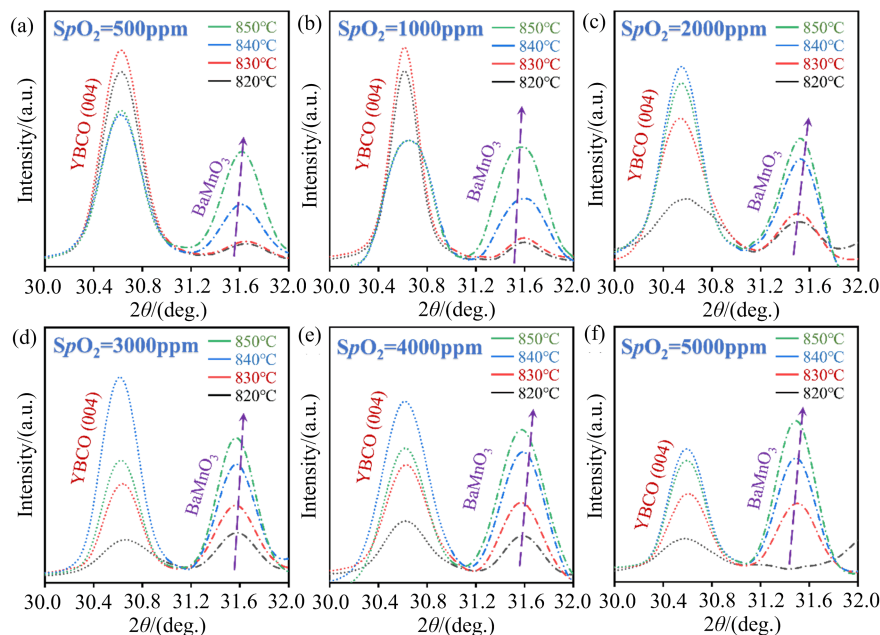


图7 不同氧分压气氛中、晶化温度从820~850 °C的样品的X射线衍射分析,图中箭头显示了BMO含量变化趋势. (a) $SpO_2=500$ ppm; (b) $SpO_2=1000$ ppm; (c) $SpO_2=2000$ ppm; (d) $SpO_2=3000$ ppm; (e) $SpO_2=4000$ ppm; (f) $SpO_2=5000$ ppm

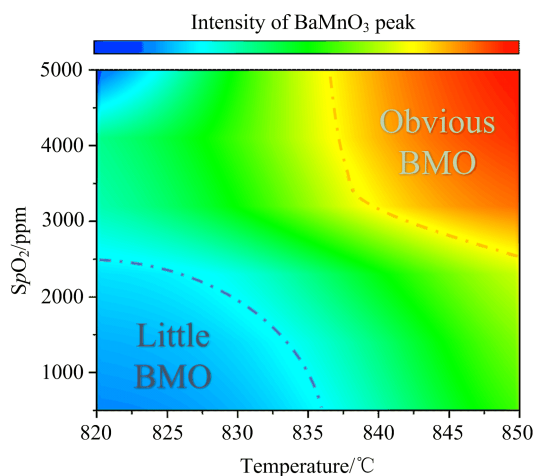


图8 依赖于氧分压、晶化温度的BMO相形成物相相图. 蓝色区域表示BMO峰较弱的区域, 红色区域表示BMO峰较强的区域

相BMO的含量却极低,最终显示出来样品a的 J_c (3.56 MA/cm^2 , 50 K 自场), 远大于样品b的 J_c (0.33 MA/cm^2 , 50 K 自场). 这说明杂质相的存在极大地影响了样品的超导性能.

4 总 结

本文基于FF-MOD,通过在晶化热处理过程中

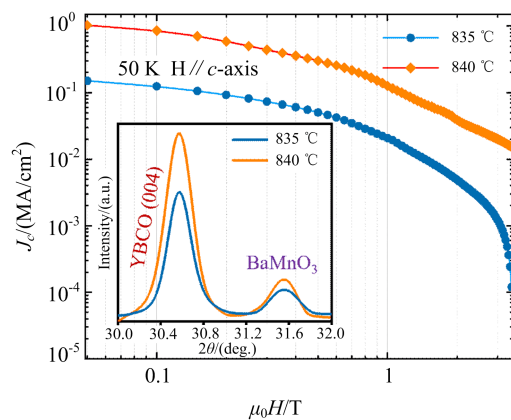


图9 SpO_2 为2000 ppm,晶化温度为835 °C和840 °C下样品的 J_c 曲线(50 K, 自场).

插图显示了YBCO(004)和BMO的XRD衍射峰

快速切换高低氧压气氛,引入瞬态液相,实现了YBCO薄膜在LMO/IBAD-MgO/ Y_2O_3/Al_2O_3 /Hastelloy衬底上一分钟内完成超导层的成相和外延生长. XRD测量表明YBCO的结构呈现出良好的 c 轴取向,并拥有较好的平面内外织构,证实了这种氧分压气氛切换及其产生的瞬态液相工艺是一种非常高效的薄膜制备技术路线. 我们观察到这种工艺薄膜中可能因瞬态液相的存在,产生了一定量的

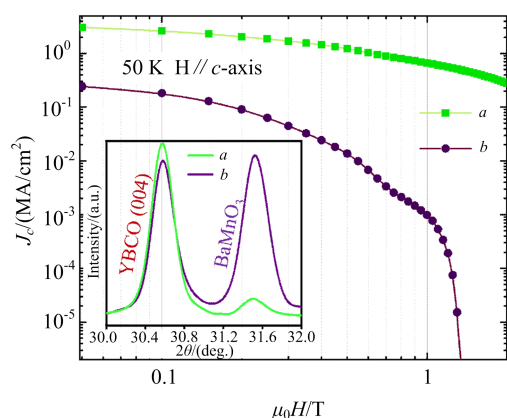


图 10 SpO_2 为 1000 ppm, 晶化温度为 830 °C 下样品的 J_c 曲线(50 K, 自场), 其中 a 为正常样品, b 为存在误差的非正常样品. 插图显示了 YBCO(004) 和 BMO 的 XRD 衍射峰

BMO 界面反应相. 通过对比实验我们发现 BMO 的存在对薄膜的超导性能影响较大, 进一步的研究表明较低的晶化温度、较低的氧分压气氛可抑制 BMO 杂质相形成, 提高 c 轴取向, 从而有利于获得高性能的超导薄膜. 上述研究的结果, 对于实现涂层导体的高效制备, 深入认识在柔性金属衬底上超导薄膜的工艺和性能提升具有重要价值, 可望由此推动高温超导涂层导体的产业化技术进步.

参 考 文 献

- [1] C. Cai, C. Chi, M. Li, Z. Liu, Y. Lu, Y. Guo, C. Bai, Q. Lu, W. Dou, *Chin. Sci. Bull.*, **64**(2018), 827
- [2] A. P. Malozemoff, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **42**(2012), 373
- [3] X. Obradors, T. Puig, *Supercond. Sci. Technol.*, **27**(2014), 044003
- [4] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, O. Kohno, *Physica C Supercond.*, **185-189**(1991), 1959
- [5] Y. Shiohara, T. Taneda, M. Yoshizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**(2012), 010007
- [6] B. G. Marchionini, Y. Yamada, L. Martini, H. Ohsaki, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**(2017), 1
- [7] F. F. Lange, *Sci.*, **273**(1996), 903
- [8] T. Araki, I. Hirabayashi, J. Shibata, Y. Ikuhara, *Supercond. Sci. Technol.*, **15**(2002), 913
- [9] D. E. Wesolowski, Y. R. Patta, M. J. Cima, *Physica C Supercond.*, **469**(2009), 766
- [10] F. Taïr, L. Carreras, J. Camps, J. Farjas, P. Roura, A. Calleja, T. Puig, X. Obradors, *J. Alloys Compd.*, **692**(2017), 787
- [11] M. Li, W. Yang, G. Shu, C. Bai, Y. lu, Y. Guo, Z. Liu, C. Cai, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **25**(2015), 1
- [12] F. Lu, F. Kametani, E. E. Hellstrom, *Supercond. Sci. Technol.*, **26**(2013), 045016
- [13] Y. Zhao, X. Tang, W. Wu, J. C. Grivel, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**(2017), 1
- [14] R. Teranishi, T. Tanaka, J. Matsuda, K. Nakaoka, T. Izumi, Y. Shiohara, N. Mori, M. Mukaida, *Mater. Sci. Eng. B*, **173**(2010), 61
- [15] L. Soler, J. Jareno, J. Banchewski, S. Rasi, N. Chamorro, R. Guzman, R. Yanez, C. Mocuta, S. Ricart, J. Farjas, P. Roura-Grabulosa, X. Obradors, T. Puig, *Nat. Commun.*, **11**(2020), 344
- [16] T. B. Lindemer, E. D. Specht, *Physica C Supercond.*, **255**(1995), 81
- [17] M. Nevřiva, E. Pollert, L. Matějková, A. Tříska, *J. Cryst. Growth*, **91**(1988), 434
- [18] H. P. Wiesinger, F. M. Sauerzopf, H. W. Weber, *Physica C Supercond.*, **203**(1992), 121
- [19] H. Zhang, D. Huang, C. Zhang, F. Ding, H. Gu, *J. Solgel Sci. Technol.*, **96**(2020), 297
- [20] Z. Gu, W. Yang, C. Bai, Y. Guo, Y. Lu, Z. Liu, Q. Lu, G. Shu, C. Cai, *Chin. Phys. B*, **24**(2015), 096805
- [21] R. Feenstra, T. B. Lindemer, J. D. Budai, M. D. Galloway, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 6569