

YBCO+PVDF 薄膜的化学溶液沉积技术研究

唐 静¹, 金利华², 冯建情², 刘国庆²

(1. 陕西国际商贸学院, 陕西 西安 712046)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 采用化学溶液沉积(CSD)成功制备出了 YBCO+PVDF 薄膜。研究发现通过添加 PVDF 能够改变 YBCO 胶体的热解行为, 适用于快速热解。PVDF 在分解中可以向 YBCO 中间相中引入氟, 减少碳酸钡, 促进外延生长。结果表明通过添加 PVDF 可以改善 YBCO 薄膜的织构取向, 有利于更进一步提高样品的超导性能。

关键词: 化学溶液沉积; 超导; 钇钡铜氧

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1781-04

YBa₂Cu₃O_y(YBCO)涂层导体在液氮温区高磁场下具有优异的载流性能。目前采用物理气相沉积和化学溶液沉积等多种技术可以制备出高性能 YBCO 薄膜, 其中三氟乙酸金属有机沉积(TFA-MOD)是最具有吸引力的低成本技术之一^[1]。金属有机沉积主要包括 4 个步骤: 前驱液制备、涂敷、热解、晶化。早期金属有机沉积一般采用金属羧酸盐作为原料, 在热解后前驱膜中会形成碳酸钡。碳酸钡稳定且不易分解, 导致 YBCO 成相差, 性能低。采用三氟乙酸盐作为前驱体, 避免形成碳酸钡, 可以获得高性能的 YBCO 超导薄膜^[2]。

传统 TFA-MOD 技术具有一些缺点。由于三氟乙酸铜前驱体的吸水性和升华性, 前驱液稳定性差, 对环境湿度比较敏感, 前驱膜容易出现宏观缺陷。一般采用缓慢升温速率, 才能获得光滑前驱膜, 降低了制备效率。Erbe 等向前驱液中添加乙酰丙酮, 降低前驱液对水的敏感性, 可以获得高性能的 YBCO 薄膜^[3]。Morlens 等采用向前驱液中添加多种聚合物, 增加前驱液的粘度, 改善 YBCO 涂层厚度^[4], 高分子量聚乙二醇 8000 更适用于作为添加剂。Wu 等通过向前驱液中添加聚乙二醇, 可以提高前驱胶体分解反应速率, 减小薄膜表面产生的应力^[5]。同时, 传统工艺释放含氟杂质气体多, 容易污染环境, 以及成相过程液相多, 影响 YBCO 外延生长等问题。研究人员主要通过采用无氟前驱体进行替换, 降低传统全氟前驱液中的氟含量, 改善 YBCO 薄膜的织构和性能^[6]。通过调节前驱液中的氟含量, 可以控制热解膜中的 F/Ba 和碳含量^[7]。

Zhao 等对比研究了无氟前驱液和低氟前驱液制备 YBCO 薄膜的生长机制^[8]。Horita 等以 YBCO 低氟前驱液为基础, 通过热处理工艺进一步调控纳米粒子尺寸, 改善性能^[9]。Palmer 等采用无氟碳酸盐作为前驱体设计了不同氟含量的新型前驱液, 研究了其热解和晶化行为^[10]。另一方面, 聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的稳定性, 一般应用于氯酸锂、碳酸钡等电池材料或者生物材料, 改善离子电导率以及生物相容性^[11]。目前尚无报导用于 YBCO 超导层的制备。

为了进一步提高前驱液的稳定性, 提高分解效率, 改善 YBCO 超导层的取向生长, 本研究采用无氟乙酸盐作为前驱体, 首次引入聚偏氟乙烯, 获得稳定的前驱液。采用新型制备工艺实现快速热解, 聚偏氟乙烯为钡离子提供氟, 降低碳酸钡的含量, 从而实现氟碳等残留相的调节, 有利于制备出高性能 YBCO 涂层。

1 实 验

采用乙酸盐为前驱体, 按钇:钡:铜 = 1:2:3 配比溶于丙酸中, 80 °C 搅拌反应 2 h 后, 蒸发溶剂, 得到丙酸盐固体。将丙酸盐固体与聚偏氟乙烯按照质量比 1:0.2, 混合加入乙醇和丙酮的混合溶剂中, 得到浓度为 1.5 mol/L 的前驱液。

首先, 将制备好的前驱液采用旋涂法涂覆于铝酸镧(LAO)单晶衬底上, 旋涂速度 2000 r/min, 时间 1 min, 得到湿膜。其次将样品进行热解, 气氛控制为流动的潮湿氧气氛, 从室温升温至 550 °C, 升温速率 5 °C/min, 在 550 °C 恒温 10 min, 炉冷降温得到热解

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51777172); 陕西省重大基础研究项目(2017ZDJC-19); 陕西国际商贸学院校级科研项目(SMXY201802)

作者简介: 唐 静, 女, 1982 年生, 博士, 陕西国际商贸学院, 陕西 西安 712046, 电话: 029-33814585, E-mail: tangjing224@126.com

膜。然后，将热解膜在 Ar+200 μL/L O₂+4.2%H₂O 混合气氛中进行晶化，从室温升温至 800 °C，升温速率 20 °C/min。最后，将晶化膜在 450 °C 干的氧气氛下渗氧，得到立方相超导层。

采用热重分析仪(TG-DSC Q1000DSC)和红外光谱仪(FTIR Nicolet NEXUS870)分析 YBCO 胶体的热解行为和官能团，采用 X 射线衍射仪分析薄膜的织构(日本 Rigaku D/MAX2000PC)，采用扫描电镜观察表面形貌(JSM6460)，采用 Cryoscan System 测试样品的临界电流密度(THEVA)。

2 结果与讨论

为了进一步认识 PVDF 对 YBCO 热解行为的影响，采用热分析和红外光谱对掺杂胶体进行了表征。在前驱液稳定性研究的基础上，确定了最佳掺杂比例为 20%PVDF。PVDF 可以提供充足氟含量，改变 YBCO 胶体的热解行为。图 1 给出了掺杂 PVDF 的 YBCO 胶体的 TG-DSC 曲线，同时 PVDF 和纯 YBCO 胶体的热重曲线也列出作为对比曲线。从热重图中可以看出，纯 YBCO 从 230 °C 开始失重，到 460 °C 结束，主要分解区间拓宽。PVDF 从 400 °C 开始失重，到 615 °C 结束^[12]。YBCO+PVDF 胶体的热失重行为发生明显变化，从 230 °C 开始失重，510 °C 结束。掺杂胶体在 460 °C 之后的失重变化程度小于纯 YBCO 胶体。同时，YBCO+PVDF 的 DSC 曲线表明，主要放热峰由 453 °C 增加到 503 °C，这表明主要分解反应延后。结果表明 PVDF 添加剂可以影响 YBCO 胶体的分解。主要热解区间变宽，更有利于快速升温，实现快速热解。因此，通过热分析结果，可以充分认识掺杂胶体的热解行为，采用快速升温处理以及提升最高热解温度，可以获得完全分解的 YBCO 前驱膜。

图 2 给出了对应胶体 YBCO+PVDF 的红外光谱。从图中可以看出，纯 YBCO 胶体的红外光谱主要为丙酸盐的羧基吸收峰(COO⁻)。PVDF 的特征吸收峰主要位于 1180 cm⁻¹ 波数处的 CF₂ 的对称伸缩振动峰，1072 cm⁻¹ 波数处的 C-C 非对称伸缩振动。以及 880 cm⁻¹ 波数对应 C-C 非对称伸缩振动，840 cm⁻¹ 波数对应 CH₂ 以及 CF₂ 的非对称伸缩振动。从图中可以得到 PVDF 为 β 形 PVDF^[13]。PVDF 的特征峰出现在 YBCO+PVDF 胶体中，表明加入 PVDF 可以稳定的存在 YBCO 前驱液中不参与化学反应，可以增加前驱液的稳定性。

图 3 给出了 YBCO+PVDF 胶体的热解后的 X 射线衍射结果。不添加 PVDF 的 YBCO 胶体经过热解后，从图中可以确定出 BaCO₃(111)、BaCO₃(021)、Y₂O₃(222)、Y₂O₃(400)和 CuO($\bar{1}$ 11)、CuO(111)等主要

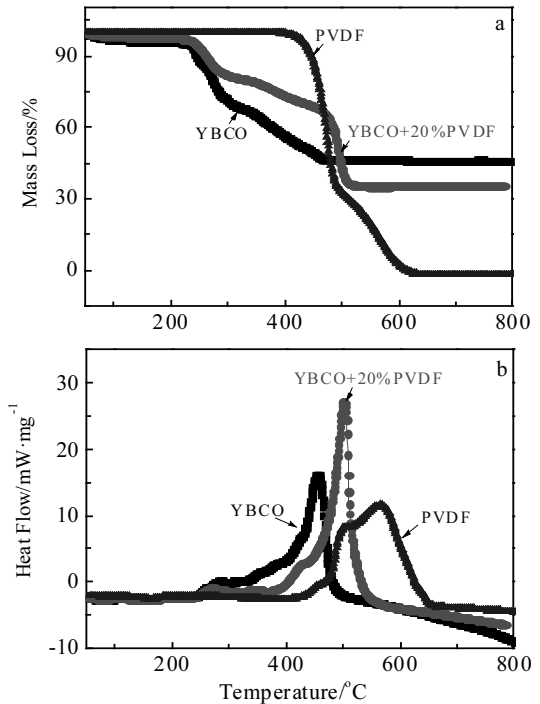


图 1 YBCO+PVDF 胶体的热分析曲线
Fig.1 TG (a) and DSC (b) curves of YBCO gels

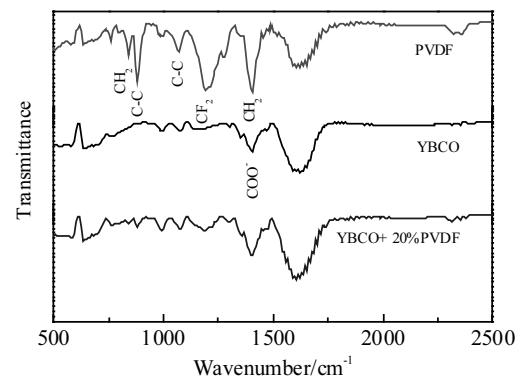


图 2 YBCO 胶体的红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of YBCO gels

衍射峰，中间相主要为碳酸钡、氧化铜、氧化钇等。添加 PVDF 的 YBCO 胶体在热解后主要形成 BaYF(111)、(002)、(202)、(222) 等衍射峰以及 CuO($\bar{1}$ 11)、CuO(111)。对比热解后的组分可以发现，PVDF 在热解过程中，释放 F 被 YBCO 热解形成的 Ba 和 Y 离子捕获，形成相对应氟化物。同时 YF₃ 进入 BaF₂ 的晶格中形成 Ba_{1-x}Y_xF_{2+x} (111) (Ba:Y = 2:1, x = 0.33)。结果表明，PVDF 的引入可以改变 YBCO 的成相过程。PVDF 中的 F 进入热解物中，减少了碳酸钡，从而避免碳酸盐对 YBCO 的超导性能的破坏。晶化过

程仍然为“BaF₂ 机制”，有利于获得高性能的 YBCO 超导层。

将 YBCO+PVDF 前驱液经过涂敷、热解和晶化热处理后得到超导膜。图 4 给出了 YBCO+PVDF 晶化膜的 XRD 图谱。薄膜只有 YBCO (00l) 和衬底 LAO (001)、(002) 的衍射峰，没有其他杂相峰存在。表明 PVDF 不影响 YBCO 的最终成相。添加 PVDF 可以外延生长出具有锐利的 c 轴取向的纯 YBCO 晶粒。为了分析添加 PVDF 对 YBCO 薄膜织构的影响，对 YBCO+PVDF 晶化膜的(103)峰进行面内扫描，(005)峰进行面外扫描。图 5 给出了 YBCO+PVDF 薄膜的 φ 扫描和 ω 扫描曲线。整个面内扫描范围内，φ 扫描间隔 90° 出现了 4 个峰，说明薄膜具有双轴织构。φ 和 ω 扫描的平均半高宽分别约为 1.72° 和 0.68°，表明 YBCO+PVDF 晶化膜具有锐利的织构，将有利于提高超导性能。

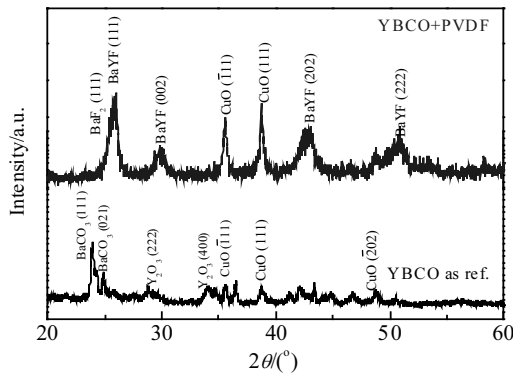


图 3 YBCO+PVDF 胶体的热解粉末的 XRD 图谱, 纯 YBCO 热解粉末作为参考样

Fig.3 XRD patterns of YBCO+PVDF decomposed powder with pure YBCO powder as ref.

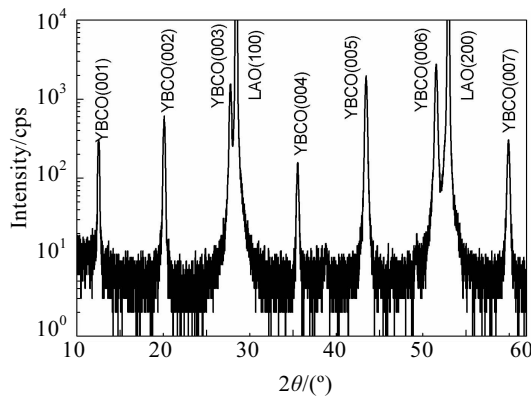


图 4 YBCO+PVDF 晶化膜的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the YBCO+PVDF crystallized film

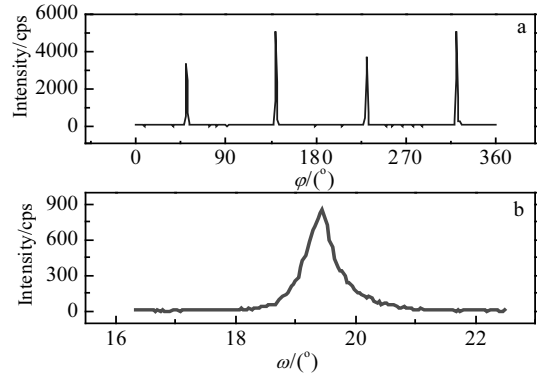


图 5 YBCO+PVDF 薄膜的面内外扫描图谱

Fig.5 In-plane and out-of-plane scans of the YBCO+PVDF film: (a) φ and (b) ω

图 6 给出了 YBCO+PVDF 薄膜的微观形貌。薄膜表面无裂纹和气孔，部分晶粒出现团聚现象，这与 PVDF 的添加有关，PVDF 在热处理过程中收缩，会导致表面出现部分晶粒轻微团聚现象。完整薄膜表明采用快速热解可以获得无裂纹的薄膜。薄膜表面相对致密无气孔存在，这与传统 TFA-MOD 制备的样品略有不同。添加 PVDF 的氟含量较少，经过热分解释放后，较少残留于前驱膜，后期晶化过程形成致密膜；然而传统 TFA-MOD 中含有较多的含氟前驱体残留，晶化过程杂质气体释放导致大量孔洞形成。YBCO 样品的厚度可以达到约 600 nm，77 K 自场下 J_c 为 2.86 MA/cm²，表现出具有优异的性能。涂层厚度的增加，可以归于 PVDF 的引入可增加 YBCO 前驱液的黏度，进而增加单次涂敷厚度。在前期的文献报道中^[8,10]，采用低氟前驱液制备可以获得 J_c 为 3~5 MA/cm² 的样品 (77 K, 0 T)，但是 YBCO 薄膜的厚度介于 200~300 nm 之间。与文献报道相比较，本研究制备的样品具有更厚的厚度以及良好的性能，表明该方法有利于改善 YBCO 薄膜的超导性能。

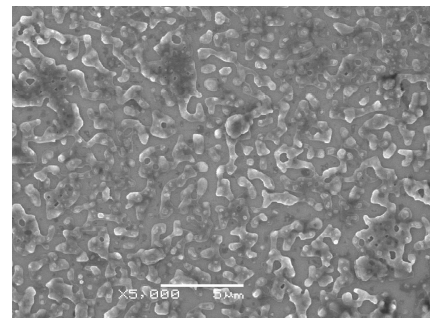
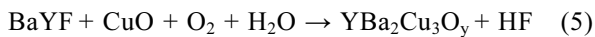
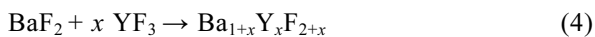
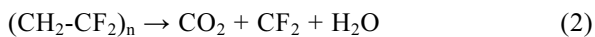
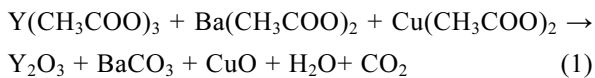


图 6 YBCO+PVDF 薄膜的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of YBCO+PVDF film

综合以上分析结果, 看出添加 PVDF 可以影响 YBCO 的热分解行为以及 YBCO 成相过程。PVDF 导致胶体的热分解反应主峰向高温移动, 分解区间变宽, 更有利于快速热处理。PVDF 与 YBCO 胶体同时分解反应过程中, PVDF 分解释放 CO_2 、 H_2O 、 CF_2 等, YBCO 分解形成 Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO , 如反应方程 (1) 和 (2) 所示。F 元素进入产物中形成 BaF_2 以及 YF_3 , 同时降低碳元素的含量, 减少 BaCO_3 相, 如反应方程 (3) 所示。其中 Y 进入 BaF_2 晶格, 以共聚物的形式存在形成 BaYF , 如反应方程 (4) 所示。在后续的晶化反应过程中, BYF 与 CuO 与 H_2O 反应取出 F, 得到 YBCO 相, 如反应方程 (5) 所示。反应过程如下列方程式所示。



这一过程中与传统三氟乙酸钡的分解略有不同, 三氟乙酸根分解过程中就与 Ba 结合生成 BaF_2 。PVDF 的分解温度略高于胶体的分解温度, 该反应具有明显的排碳过程, 有利于降低整体前驱体的碳含量。由于碳酸钡会导致 YBCO 织构取向变差, 最终性能变差。这一新方法将更有利于改善 YBCO 薄膜的织构取向生长, 获得高性能的 YBCO 薄膜。另一方面, 向 YBCO 前驱液中引入 PVDF, 也可以调节前驱液的粘度, 改善 YBCO 超导层的厚度, 提高 YBCO 超导层的制备效率。通过研究添加 PVDF 对 YBCO 的中间相形成的影响, 将有利于更进一步提高样品的超导性能。

3 结 论

1) 通过添加 PVDF, 可以改变 YBCO 胶体的热分解行为, 使得胶体的热分解放热峰向高温移动。

2) 同时 PVDF 分解释放 F 元素, 可以与 Ba 相结合, 减少碳酸钡中间相, 可以改善 YBCO 的外延取向生长, 提高超导层的性能。

3) 采用 YBCO+PVDF 前驱液溶液沉积制备超导层的 φ 和 ω 扫描的平均半高宽分别为 $\sim 1.72^\circ$ 和 $\sim 0.68^\circ$, J_c 达到 2.86 MA/cm^2 。

参考文献 References

- [1] Obradors X, Puig T, Ricart S *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2012, 25: 123 001
- [2] Araki T, Hirabayashi I. *Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16: R71
- [3] Erbe M, Hänisch J, Freudenberg T *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2014(2): 4932
- [4] Morlens S, Roma N, Ricart S *et al.* *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2006, 43: 182
- [5] Wu W, Feng F, Shi K *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2013, 26: 055 013
- [6] Jin L H, Lu Y F, Feng J Q *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2013, 568: 36
- [7] Jin L H, Li C S, Feng J Q *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2016, 29: 015 001
- [8] Zhao Y, Torres P, Tang X *et al.* *Inorg Chem*[J], 2015, 54: 10 232
- [9] Horita H, Teranishi R, Yamada K *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2017, 30: 025 022
- [10] Palmer X, Pop C, Eloussifi H *et al.* *Supercond Sci Technol* [J], 2016, 29: 024 002
- [11] Baskaran R, Selvasekarapandian S, Kuwata N. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2006, 98: 55
- [12] Campos J S C, Ribeiro A A, Cardoso C X. *Materials Science and Engineering B*[J], 2007, 136: 123
- [13] Peng Y, Wu P. *Polymer*[J], 2004, 45: 5295

Preparation of YBCO+PVDF Films by Chemical Solution Deposition

Tang Jing¹, Jin Lihua², Feng Jianqing², Liu Guoqing²

(1. Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xi'an 712046, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: YBCO+PVDF films have been successfully fabricated by chemical solution deposition (CSD) method. The decomposition behavior of YBCO gel was influenced by the addition of PVDF. YBCO+PVDF gel was suitable for fast pyrolysis process. During the pyrolysis process, the fluorine could enter the intermediate phase and inhibit the formation of BaCO_3 . The results show that the addition of PVDF would improve the epitaxial growth of YBCO film. It is beneficial to achieve high performance of YBCO film.

Key words: CSD; superconductor; YBCO