

瞬态液相辅助无氟化学法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与完全 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 液相膜: 中高温热处理过程中的相转变*

陶嘉琪¹⁾ 刘志勇^{1)2)†} 周星航¹⁾ 付一雪¹⁾ 李敏娟¹⁾ 蔡传兵^{1)2)‡}¹⁾ (上海大学物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)²⁾ (上海市上创超导科技有限公司, 上海 201401)

(2025 年 1 月 10 日收到; 2025 年 3 月 5 日收到修改稿)

瞬态液相辅助化学溶液沉积法 (TLAG-CSD) 中氧分压跃升路径生长 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的外延取向依赖前驱相中的钡铜比. 为了探究这现象的深层机理, 本文在中高温热处理过程中探究了不同氧分压、不同钡铜比组分对钡铜氧液相 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 以及反应中间相转变的影响. 研究表明: 液相的形成都具有点到面的特性; 液相出现的温度差异、形态差异, 主要由组分决定, 氧分压只起辅助作用. $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0:3:7$ (记为 0-3-7) 都先于 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0:2:3$ (记为 0-2-3) 出现液相, 温差在 20 °C (高氧分压) 或 40 °C (低氧分压). 实验发现这两组分的中间相性状存在差异, 高氧分压下中间相 BaCuO_2 在 0-3-7 组分是单一特征峰, 晶粒大而分散; 0-2-3 组分则是多特征峰, 晶粒小而密集. 导致 0-3-7 组分的液相区表面积小于 0-2-3 组分, 进而两组分液相中 Y^{3+} 过饱和度不同, 造成 YBCO 的取向差异. 最后总结得出无氟液相生成的基本模型, 完全的 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 膜可由 0-2-3 组分在 750 °C 高氧分压下生成.

关键词: 瞬态液相辅助化学溶液沉积法, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 外延取向, $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, 钡铜比**PACS:** 74.78.-w, 68.37.-d, 68.37.Hk**DOI:** 10.7498/aps.74.20250037**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250037

1 引言

众所周知, 第 2 代高温超导涂层导体 (CC) 以双轴织构的 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO, RE = Y 等稀土元素) 为基础, 具有在液氮温度下不可逆磁场高、传输电流密度大等优势. 因此, 该类 CC 在各种强磁场领域具有广泛的应用前景, 是备受推崇的实用高温超导材料之一^[1-4]. 然而, 目前要想实现高

温超导 CC 的广泛应用, 需克服其制备工艺复杂、生产效率低、成本高等问题. YBCO 薄膜的制备方法主要有物理、化学两类方法, 物理法例如脉冲激光沉积^[5,6]、磁控溅射^[7,8]等都要求高真空环境, 对设备要求高; 化学法例如化学气相沉积^[9,10]、化学溶液沉积 (CSD)^[11]等, 其中 CSD 无需高真空设备、起始组分易于控制且原料利用率高, 特别适合低成本的大规模生产, 被认为是最有前途的技术路线^[12,13].

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFE03150200)、国家自然科学基金 (批准号: 52172271, 52307026, 52477022) 和上海市科技创新行动计划 (批准号: 23511101600) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zyliu@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cbcai@t.shu.edu.cn

无氟金属有机沉积 (FF-MOD)^[14] 就是 CSD 之一. 2020 年, Soler 等^[15] 报道的利用瞬态液相辅助 (TLAG) 的 FF-MOD 实现在单晶上 YBCO 薄膜 100 nm/s 的超快速生长, 比传统有氟方法快 100 倍^[16,17]. 这是高温超导 CC 快速生长领域的重大突破, 多家机构开展相关研究. Chu 等^[18,19] 是首批探索 TLAG 技术“产业化”的团队, 成功实现在柔性金属基底上 YBCO 薄膜 60 nm/s 的快速生长, 但载流性能低远不如在单晶基底上用相同方法制备的高质量 YBCO 薄膜^[15,19-21]. TLAG-CSD (MOD) 的基本原理^[15,22] 是通过快速升温与氧分压跃升两种方式, 消除 BaCO_3 排出 CO_2 生成 Ba-Cu-O 固相, 在达到一定条件后形成 Ba-Cu-O 液相 ($[\text{Ba-Cu-O}]_L$) 最后与 Y_2O_3 反应形成 YBCO, 相应的反应式如图 1 所示.

生成液相的多少与分布直接决定了 YBCO 薄膜的生长速率和反应均匀性^[23,24]. 若 Y_2O_3 直接均匀混合在薄膜中, 液相的多少与形态会直接影响 Y^{3+} 的过饱和度, 从而决定 YBCO 的外延取向, 并决定其最后的超导性能. 目前, 研究人员对缓冲层超快生长的结晶取向生长机理的深入研究还不够, 而其中对于液相的形成条件与分布状态的理解至关重要, 这有助于改进瞬态液相辅助生长 YBCO 薄膜的过程.

本工作采用 TLAG-MOD 法在 LaMnO_3 基底上生长超导 YBCO 薄膜和完全 $[\text{Ba-Cu-O}]_L$ 薄膜, 研究了不同氧分压下钡铜比对前驱相的反应温度、中间相的存在情况、液相的出现条件与分布情况, 并形成无氟液相生成的基本模型. 本研究对深入理解液相形成规律、改进制备工艺, 改善性能, 进而推进其产业化发展具有促进作用.

2 研究方法

2.1 实验步骤

TLAG-MOD 法制备 YBCO 薄膜分为 5 个步骤: 前驱体溶液配制、涂覆、低温热解、高温晶化和吸氧相变. 前驱体溶液的配制是将干燥的 $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末按 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.5:3:7$ (记为 1.5-3-7) 或 $1:2:3$ (记为 1-2-3) 的化学计量比混合, 溶于丙酸中, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 4 h 至完全溶解. 冷却至室温后依次加入无水甲醇、三乙醇胺溶液, 在室温下搅拌至混合均匀, 静置得到 YBCO 前驱体溶液. 采用同样方法制备不添加 Y 相的前驱体溶液, 最后得到完全的 $[\text{Ba-Cu-O}]_L$ 薄膜. 本文对比研究 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0:3:7$ (记为 0-3-7) 和 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0:2:3$ (记为 0-2-3) 两种, 分别是铜过量组分和符合 YBCO 化学计量比的无 Y 相正常组分, 实验中所用的前驱液金属阳离子总浓度均为 1.5 mol/L .

涂覆过程是先将 $\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ 基带^[25] (简称 LaMnO_3 , 由上海创超导科技有限公司提供) 切割成长为 2 cm 的矩形短片, 以 $100\text{ }\mu\text{m/s}$ 的下降速度浸入前驱体溶液中, 停留 60 s, 再以 $1000\text{ }\mu\text{m/s}$ 的速度拉起, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥, 得到 YBCO 凝胶薄膜. 整个涂覆过程, 保持干燥环境, 以 N_2 为保护气体. 实验中 $[\text{Ba-Cu-O}]_L$ 薄膜的热处理过程如图 2 所示, 凝胶膜需先进行低温热解, $240\text{ }^\circ\text{C}$ 是 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 与 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率的切换温度, 其中 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 需要切换为湿氧气氛, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 要求保温 5 min, 最后自然降温. 中高温热处理过程对应于氧分压跃升路径下的慢速升温过程, 分别控制氧分压为 1000 ppm 和 10 ppm, 在到

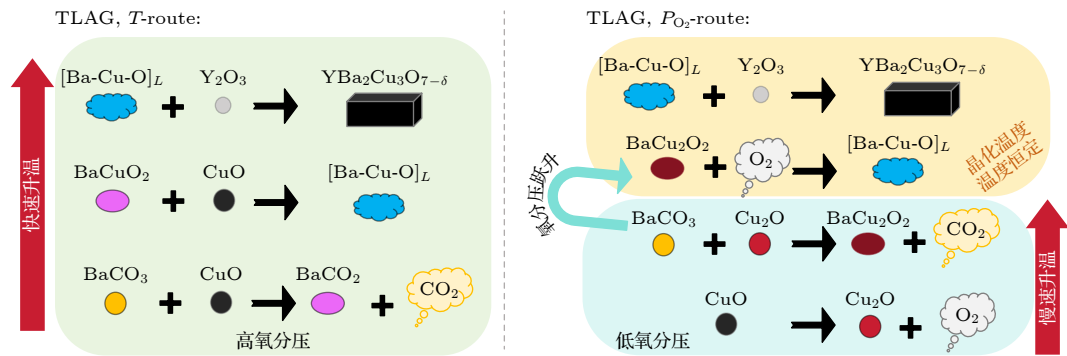


图 1 TLAG-CSD 的两种路线对应的晶化反应示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the crystallization reactions corresponding to the two routes of TLAG-CSD.

达研究温度时便立即将薄膜拉出或投入液氮进行淬火降温, 整个淬火操作不超过 10 s. 最后针对不同淬火温度的薄膜进行不同的数据表征. 文中氧分压单位的换算关系为 $10 \text{ ppm} = 1 \text{ Pa}$, $1000 \text{ ppm} = 1 \text{ mbar}$, $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$.

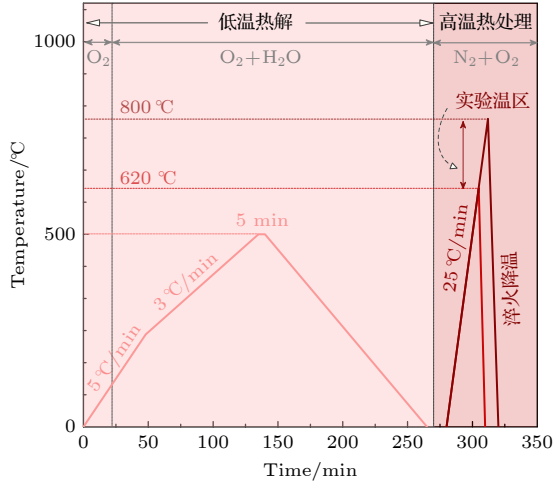


图 2 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 薄膜的热处理过程示意图

Fig. 2. Schematic diagram of heat treatment process of $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ thin film.

2.2 测试方法

使用 3 kW D/MAX 2000 V PC 的 Smartlab X 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜的相结构进行 X 射线能谱分析. 使用 Bruker-Dimension Edge 的原子力显微镜系统 (AFM) 对薄膜表面的均匀程度做表征. 使用德国 ZEISS Sigma 300 的扫描电子显微镜

(SEM) 分析薄膜表面的形貌特征, 并使用 Oxford Xplore 30 的能量色散 X 射线光谱 (EDS) 分析薄膜表面阳离子的分布.

3 结果及讨论

3.1 YBCO 薄膜的外延取向与组分比之间的关系

短基带片通过涂覆操作在其表面得到胶体膜, 低温热处理过程将其转化为热解膜. 热解膜的主要成分是 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 三种纳米晶颗粒^[20,23]. 因为 YBCO 晶粒由这 3 种纳米晶颗粒通过图 1 所示的两种晶化路线生成, 所以称它们为前驱相^[20].

实验使用氧分压跃升的晶化路线生长 YBCO 外延薄膜, 发现 1.5-3-7 和 1-2-3 两组分薄膜在相同的生长条件下, 生长的 YBCO 外延取向有很大差异如图 3 所示. 在 $830\text{--}840\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500\text{--}1000 \text{ ppm}$ 氧分压 (P_{O_2}) 下, 1.5-3-7 组分薄膜能实现纯 c 轴取向生长, 而 1-2-3 组分薄膜只能实现以 a/b 轴为主的取向生长, 仅有少量 c 轴取向. 众所周知, 纯 c 轴的 YBCO 外延生长是保证高温超导 CC 高载流能力^[26,27] 的关键. Soler 等^[15,28] 指出 YBCO 的外延取向由 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 中 Y^{3+} 的过饱和度决定, 而这两组分中 Y 元素含量相差不大, 分别是 13% (1.5-3-7) 和 16.7% (1-2-3), 因此出现 YBCO 外延取向的差异应是两组分之间形成的 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 有区别.

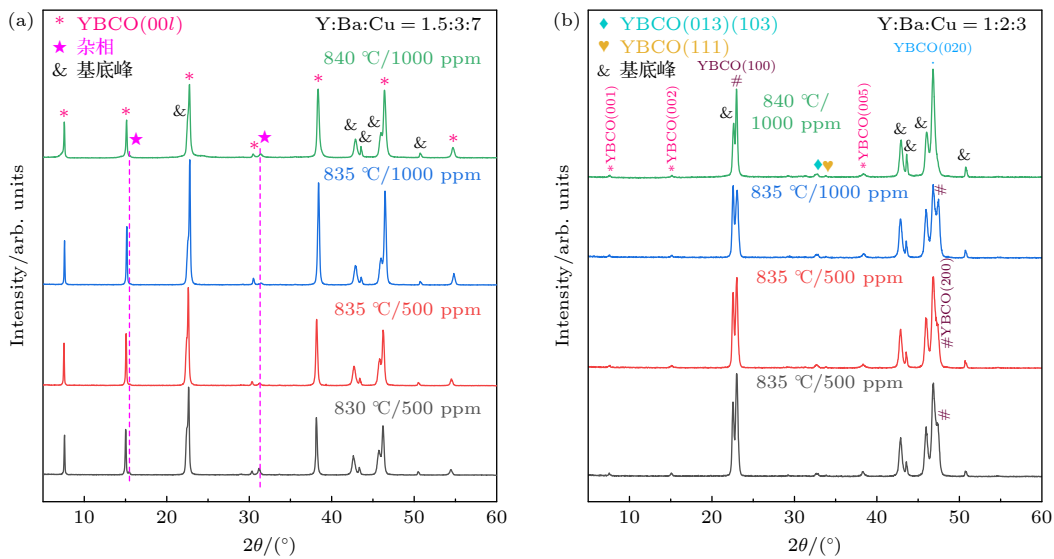


图 3 Y:Ba:Cu = 1.5:3:7 和 Y:Ba:Cu = 1:2:3 两组分薄膜在相同生长条件下 YBCO 的外延取向差异, 初始氧分压都为 10 ppm

Fig. 3. Different epitaxial orientation of YBCO in Y:Ba:Cu = 1.5:3:7 and Y:Ba:Cu = 1:2:3 films grown under the same conditions, the initial oxygen partial pressures are all 10 ppm.

3.2 晶化过程中薄膜的 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 形态演变

由于 3 种前驱相中 Y_2O_3 不参与 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 的形成, 所以对比研究 0-3-7 和 0-2-3 两组分薄膜的中高温热处理过程. 实验过程均采用氧分压跃升路线的低升温速率, 控制气流氧分压, 研究液相的出现条件与分布情况. 图 4 是 1000 ppm 氧分压下 0-3-7 和 0-2-3 两种组分薄膜不同温度下淬火样品的表面形貌. $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 是指薄膜在热处理过程中形成的熔融态^[29], 所以其没有规则的形状, 在 SEM 图像上呈现出黑色的阴影区^[30], 区别于纳米晶颗粒的规则形状.

640 °C 时, 0-3-7 组分薄膜表面已出现液相区, 而 0-2-3 组分仍是前驱相纳米颗粒. 可以发现 0-3-7 先于 0-2-3 组分 20 °C 开始出现液相痕迹. 660 °C 时, 0-3-7 组分出现蜂窝状熔融凝固态, 边缘更是呈现出成片状的不规则凝固态, 这直接证明已经出现 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, 直径范围达到 800 nm; 0-2-3 组分也出现点状液相区域, 直径范围在 100—500 nm, 远小于 0-3-7 组分液相范围. 随着温度的继续升高, 这些区域开始相互连接并在表面铺展开来. 到 750 °C 时, 这两组分薄膜表面都已基本被液相覆盖, 即形成完全的 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 膜. 对比这两组分 750 °C 时的完全 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 膜, 0-2-3 组分的液相区域间连接的更为紧密, 未出现分界线. 0-3-7 组分表面的液相有明显的分界, 分界处还有很多的空隙见图 4.

为探究低氧分压 10 ppm 下组分对液相形成与形态的影响是否具有相似的规律, 进行了该氧分压下 0-3-7 和 0-2-3 两组分薄膜的中高温热处理淬火实验, 对应的 SEM 图像如图 5 所示. 低氧分压下 640 °C 时, 0-3-7 组分薄膜表面有很多微小的白色颗粒并形成一定程度的连接与黑色区域成明显的交织分布, 而 0-2-3 组分在 660 °C 时表面还未出现白色颗粒, 只有黑色斑块; 显然 0-3-7 组分比 1000 ppm 氧分压下的反应提前了. 通过 EDS 检测结果如图 6 所示, 数据显示黑色斑块富含 Cu, O 元素, 白色颗粒含有 Ba, Cu, O 元素, 这说明白色颗粒是钡铜氧相. 700 °C 时, 0-3-7 钡铜氧颗粒增大增多, 而 0-2-3 组分也被钡铜氧颗粒覆盖, 都出现类似针状的散落分布. 750 °C 时, 薄膜表面完全被针状的钡铜氧相覆盖, 0-3-7 组分的针状钡铜氧相短且粗还残留 CuO 颗粒, 0-2-3 组分的反而是大量长且细的针状钡铜氧相. 针状钡铜氧相是由于淬火使用液氮, 温度骤降, 如此枝晶生长的结构证明这过程中存在液相. 实验的过程中接触到环境氧分压只有几秒, 可见氧分压的跃升能快速形成液相. 800 °C 时, 这两组分薄膜表面的液相区形成连接, 但 0-3-7 组分仍有明显的空隙, 液相区还有明显的阶梯形层状分布如图 5 的蓝色虚线框的标识, 0-2-3 组分液相多成圆卵状, 没有空隙, 连接良好.

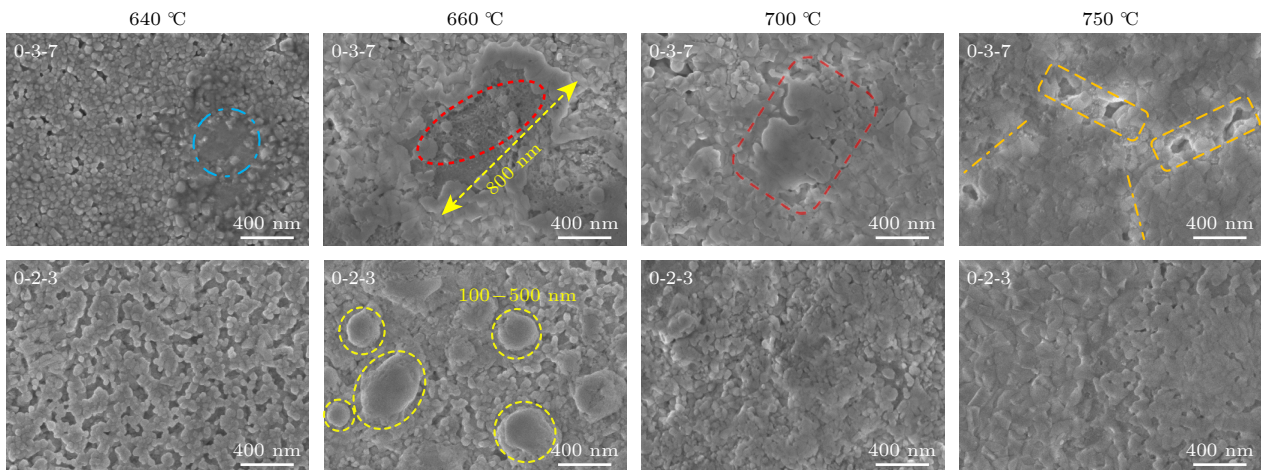


图 4 $P_{\text{O}_2} = 1000$ ppm, Y:Ba:Cu = 0:3:7 和 Y:Ba:Cu = 0:2:3 两组分的液相在中高温热处理过程中的演变, 其中蓝虚线圈为液相痕迹, 红椭圆-蜂窝状为熔融凝固态, 红圆角矩形为大液相区, 橙圆角矩形为液相之间的空隙, 橙虚线标识液相间的分界线, 黄虚线圈为点状液相区

Fig. 4. $P_{\text{O}_2} = 1000$ ppm, the evolution of the liquid phase of Y:Ba:Cu = 0:3:7 and Y:Ba:Cu = 0:2:3 during medium and high temperature heat treatment, where blue dotted circle represents liquid phase trace; red ellipse represents honeycomb molten solid state; red rounded rectangle represents large liquid phase area; orange rounded rectangle represents gap between liquid phases, orange dotted line marks the boundary between liquid phases; yellow dotted circle represents pointed liquid phase area.

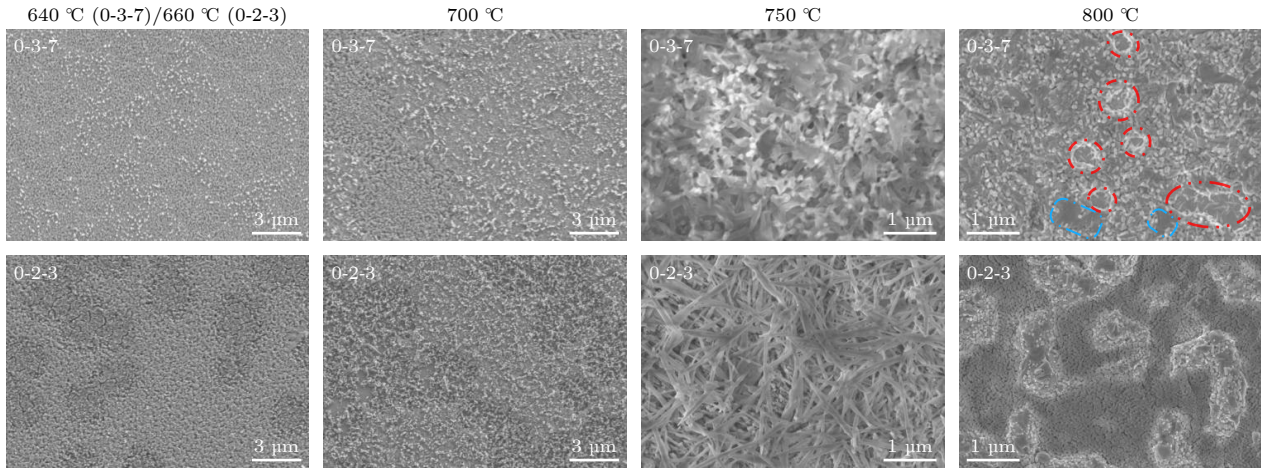


图 5 $P_{O_2} = 10$ ppm, Y:Ba:Cu = 0:3:7 和 Y:Ba:Cu = 0:2:3 两组分的液相在中高温热处理过程中的演变, 其中红虚线圈为液相间的空隙, 蓝虚线框为液相层的阶梯状分布

Fig. 5. Evolution of the liquid phase of two components of $P_{O_2} = 10$ ppm, Y:Ba:Cu = 0:3:7 and Y:Ba:Cu = 0:2:3 during medium and high temperature heat treatment, where red dotted circle-the gap between the liquid phases, blue dotted frame-the stepped distribution of the liquid phase layer.

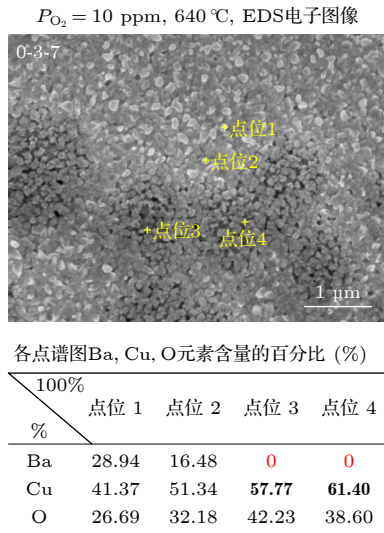
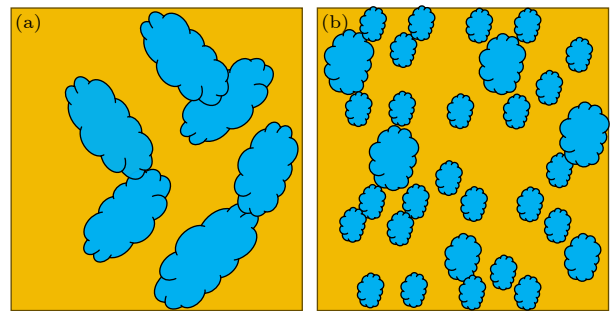


图 6 $P_{O_2} = 10$ ppm, 640 °C 下 Y:Ba:Cu = 0:3:7 组分薄膜表面的 EDS 元素点扫描, 显示黑色斑块区域富铜元素
Fig. 6. $P_{O_2} = 10$ ppm, EDS element point scanning of the surface of the Y:Ba:Cu = 0:3:7 component film at 640 °C shows that the black patch area is rich in copper elements.

综上 0-3-7 组比分 0-2-3 组分更早形成液相, 而且高氧分压下 660 °C 时 0-3-7 组分的液相区直径是 0-2-3 组分的 2—3 倍, 但是 0-3-7 组分的液相连接性远没有 0-2-3 组分好. 所以可得 0-3-7 组分的液相区大却分散, 0-2-3 组分的液相区小而密集如示意图 7. 因为 $[Ba-Cu-O]_L$ 是溶解 Y_2O_3 形成可迁移 Y^{3+} 的区域, 也是 YBCO 的成核区, 因此在相同的生长条件下 0-3-7 组分的液相区表面积远小于 0-2-3 组分. 所以 1-2-3 组分中的液相与 Y_2O_3 晶

粒接触更充分, 1-2-3 组分液相区中的 Y^{3+} 浓度就远高于 1.5-3-7 组分, 导致 Y^{3+} 的过饱和度更高, YBCO 就更容易 a/b 轴取向外延生长.



0-3-7组分液相性状与分布示意图 0-2-3组分液相性状与分布示意图

图 7 示意不同组分液相形成时期的大小与分布等性状差异
Fig. 7. Indicate the differences in characteristics such as size and distribution during the formation of liquid phases of different components.

3.3 中高温热处理过程中的前驱相演变

为探究造成 0-3-7 组分与 0-2-3 组分之间形成液相差异的深层次原因, 图 8 为 0-3-7 组分与 0-2-3 组分中高温热处理的物相转变过程的 XRD 图谱. 图中发现这两组分在 $BaCO_3$ 分解后形成的 $BaCuO_2$ 有明显差异, 0-2-3 组分的 $BaCuO_2$ 在 660 °C 显现出 3 个特征峰, 一直增强到 735 °C. 0-3-7 组分到 700 °C 显现的却是 $BaCuO_2$ 的单一特征峰. 这两组分中间相 $BaCuO_2$ 的取向差异在图 9 的 SEM 图像和 EDS 元素分析上也能体现, 两组分薄膜的表面形貌不同, 0-2-3 组分表面是大小不一的石子

状分布, 0-3-7 组分则是大小一致的斑块. EDS 元素分析显示这些石子状颗粒与斑块都富集 Ba 元素, 但 0-2-3 组分的 Ba 元素分布比 0-3-7 组分更加均匀. 单一特征峰的 BaCuO_2 晶粒大而分散, 多特征峰的 BaCuO_2 晶粒小而密集, 从而大幅降低薄膜表面粗糙度如图 9(c), (d) 所示.

BaCuO_2 特征峰的消失表明液相的大范围形

成^[21]. 0-2-3 组分 BaCuO_2 特征峰在 750 °C 消失, 0-3-7 组分的特征峰却在更早的 720 °C 消失. 说明在 1000 ppm 的氧分压下, 两者完全变成液相的温度差距 20—30 °C. 这与文献 [31–33] 中指出 0-3-7 组分的液相温度最低的结论相符. 图 8 中两组分在 750 °C 及之后的 BaCuO_2 小峰是由于 $[\text{Ba-Cu-O}]_L$ 在快速冷却时以随机取向的铜酸钡相结晶析出^[28]

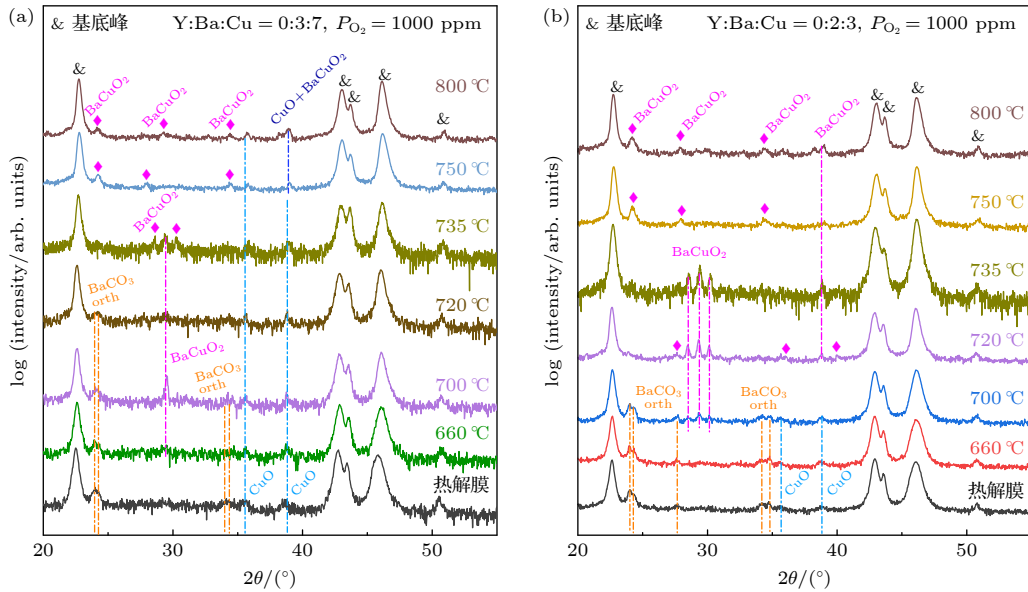


图 8 $P_{\text{O}_2} = 1000$ ppm, Y:Ba:Cu = 0:3:7 和 Y:Ba:Cu = 0:2:3 两组分薄膜中高温热处理过程的物相演变, 不同温度是指淬火温度, 由于该实验氧分压属于高氧分压^[28] (CuO 不会被还原), 因此淬火在室温中进行

Fig. 8. Phase evolution during high temperature heat treatment of two-component films with $P_{\text{O}_2} = 1000$ ppm, Y:Ba:Cu = 0:3:7 and Y:Ba:Cu = 0:2:3, the different temperatures refer to the quenching temperatures, the quenching was performed at room temperature because the oxygen partial pressure in this experiment was high^[28] (CuO would not be reduced).

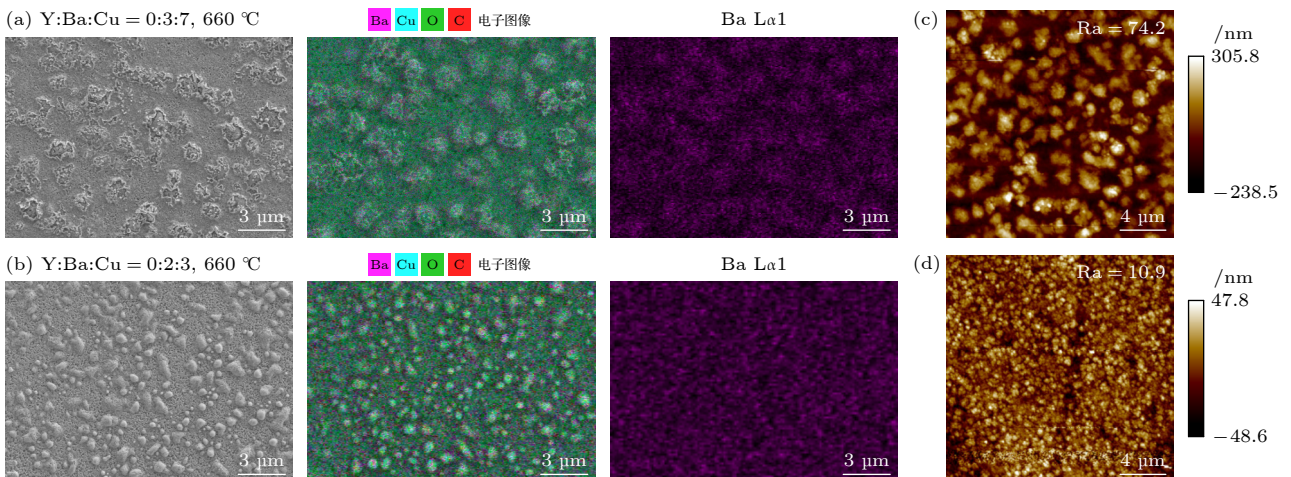


图 9 (a), (b) $P_{\text{O}_2} = 1000$ ppm, 660 °C 下 Y:Ba:Cu = 0:3:7 和 Y:Ba:Cu = 0:2:3 两组分薄膜表面 SEM 图以及对应的 EDS 元素扫描和 Ba 元素的表面分布图; (c), (d) Y:Ba:Cu = 0:3:7 和 Y:Ba:Cu = 0:2:3 两组分薄膜的 AFM 扫描图像

Fig. 9. (a), (b) $P_{\text{O}_2} = 1000$ ppm: SEM images of the surface of the two-component films Y:Ba:Cu = 0:3:7 and Y:Ba:Cu = 0:2:3 at 660 °C, and the corresponding EDS element scans and surface distribution of Ba elements; (c), (d) AFM scan images of the corresponding two-component films.

而形成. 最后, 0-3-7 组分的 CuO 在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍有残留, 这是铜过量而不可避免的.

图 10 为 10 ppm 氧分压下 0-2-3 和 0-3-7 两组分薄膜物相演变的 XRD 图谱. 低氧分压的升温过程中, 两组分的 BaCO_3 特征峰也一直在减弱, 到 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 两组分都还有少量的 BaCO_3 残余, 没有完全分解. $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 图 10 中 $2\theta = 24^{\circ}$ 附近已转化为 BaCuO_2 的特征峰.

$750\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温段中出现随机取向的 BaCuO_2 峰与高氧分压的同温区接近. 由于升温过程中一直处于低氧分压, 薄膜内部应是固相反应, 应生成 $\text{BaCu}_2\text{O}_2(\text{s})$, 造成此原因是在投入液氮淬火的过程中, 短时间内接触到空气, 产生了氧分压跃升使得 $\text{BaCu}_2\text{O}_2(\text{s})$ 转变为 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 并快速冷却造成. 在 $775\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温区, 只在 0-2-3 组分中检测到 $\text{BaCu}_2\text{O}_2(\text{s})$. 0-3-7 组分的 Ba 元素总量少于 0-2-3 组分, 形成的 $\text{BaCu}_2\text{O}_2(\text{s})$ 总量相对较小, 而且 0-3-7 组分液相不致密, 如图 5 所示, 氧气扩散更快, 转化为液相更充分, 最后以钡铜氧结晶相析出, 导致没有在 0-3-7 组分中检测到 $\text{BaCu}_2\text{O}_2(\text{s})$ 特征峰.

图 11(a)—(c) 为 0-2-3 和 0-3-7 两组分在不同氧分压的多个淬火温度下, BaCO_3 和 BaCuO_2 的特征峰面积随温度的变化规律图. 高氧分压的升温过程图 11(a) 中, 两组分的 BaCO_3 在 I 温区都处于晶粒粗化阶段, 且由于前驱体溶液的总阳离子浓

度相同, 0-3-7 组分的 BaCO_3 总量少于 0-2-3 组分. 对比图 11(a) 中两组分的 BaCO_3 特征峰面积变化曲线, 两曲线的部分下降斜率接近 (如图 11(a) 紫虚线标记部分), 0-3-7 组分比 0-2-3 组分提前 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. 但 0-3-7 组分的 BaCO_3 分解反应没有提前完成. $735\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 两组分 BaCO_3 的特征峰面积才同时趋近于“零”, 从图 11(a) 能看到, 0-3-7 组分的整个 BaCO_3 分解过程并不连续. 在 IV 温区内, 0-3-7 组分的 BaCO_3 特征峰面积基本没有变化, 是其生长单一特征峰的 BaCuO_2 阶段如图 11(c) 所示, 而后 BaCuO_2 转化为 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, BaCO_3 才得以继续分解. 可能是 0-3-7 组分形成单一特征峰的大 BaCuO_2 颗粒, 导致一定阶段后, 残余的 BaCO_3 被 BaCuO_2 颗粒包围很难接触到 CuO , 阻碍了 BaCO_3 的进一步分解. 广泛液相的形成使离子的迁移率大幅度提高, 从而分解得以继续. 0-2-3 组分形成的是多特征峰的小 BaCuO_2 颗粒, BaCO_3 被中间相包围的概率低, 所以其分解过程一直连续.

低氧分压的升温过程图 11(b) 中, 两者曲线的下降斜率接近区 (如图 11(b) 紫虚线标记部分) 差距在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 0-3-7 组分在 10 ppm 的快速下降区比 1000 ppm 低了 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0-2-3 组分反而高了 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. 足以说明低氧分压有利于降低 0-3-7 组分的 BaCO_3 分解温度, 但对 0-2-3 组分反而是提高的. 虽然快速下降区相差 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 但结合两组分在 1000 ppm 的情况看, 应存在两段分解区, 即 0-2-3 组分的

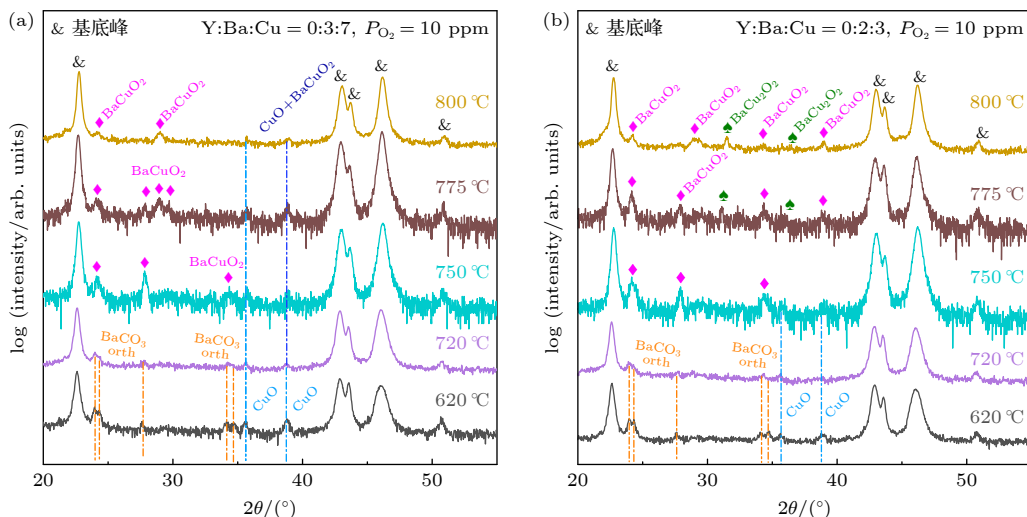


图 10 $P_{\text{O}_2} = 10\text{ ppm}$, $\text{Y:Ba:Cu} = 0:3:7$ 和 $\text{Y:Ba:Cu} = 0:2:3$ 两组分薄膜中高温热处理过程的物相演变, 不同温度是指淬火温度, 由于该实验氧分压属于低氧分压^[28](CuO 会被还原), 因此淬火是在液氮中进行

Fig. 10. Phase evolution during high temperature heat treatment of two-component films with $P_{\text{O}_2} = 10\text{ ppm}$, $\text{Y:Ba:Cu} = 0:3:7$ and $\text{Y:Ba:Cu} = 0:2:3$, the different temperatures refer to the quenching temperatures, the quenching was performed in liquid nitrogen because the oxygen partial pressure in this experiment was low^[28] (CuO would be reduced).

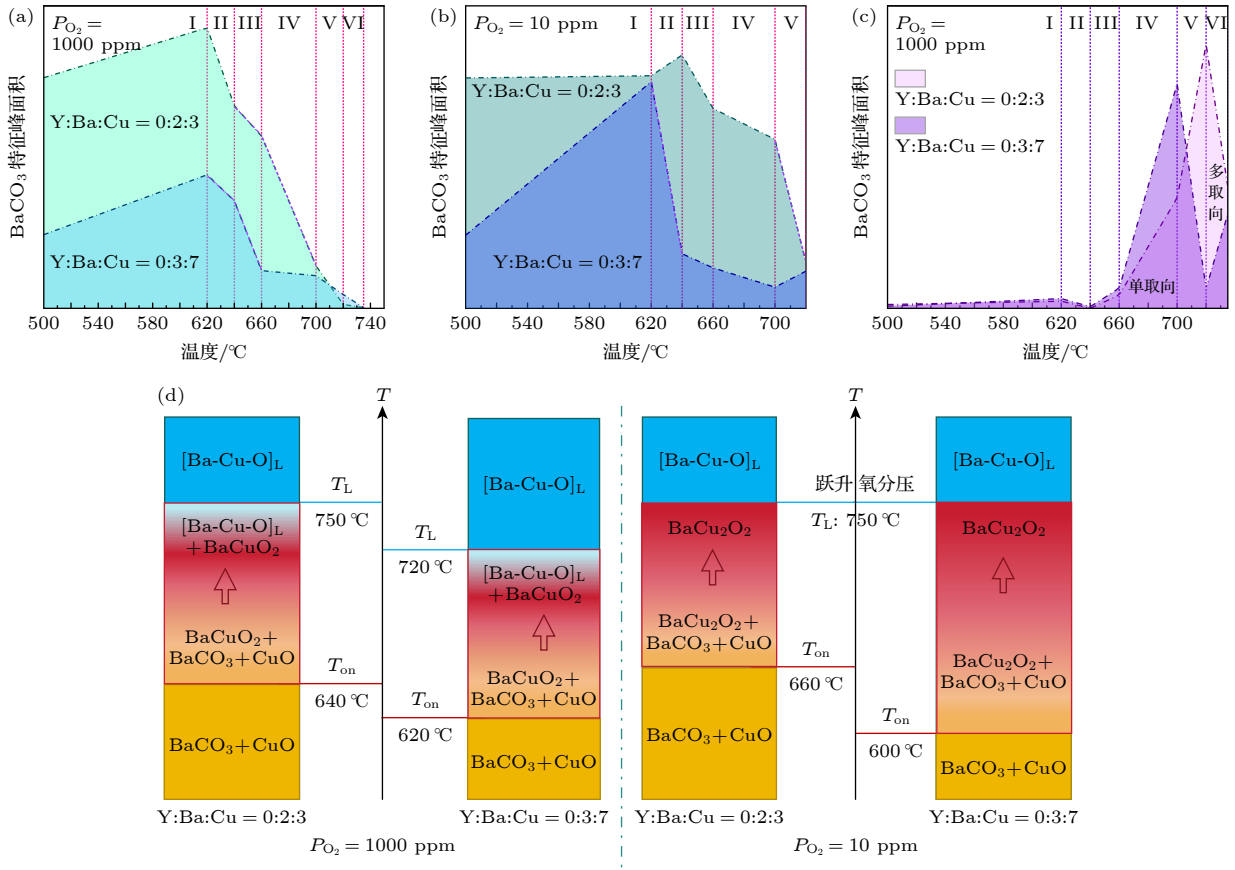


图 11 (a)–(c) 不同氧分压下, $\text{Y:Ba:Cu} = 0:3:7$ 和 $\text{Y:Ba:Cu} = 0:2:3$ 两组分的 BaCO_3 和 BaCuO_2 特征峰面积随温度的变化, 紫虚线表示两曲线的下降斜率一致, 罗马数字表示不同的温区; (d) T_{on} 是 BaCO_3 的分解温度, T_{L} 是形成完全液相的温度

Fig. 11. (a)–(c) Characteristic peak areas of BaCO_3 and BaCuO_2 of $\text{Y:Ba:Cu} = 0:3:7$ and $\text{Y:Ba:Cu} = 0:2:3$ under different oxygen partial pressures vary with temperature, the purple dashed line indicates that the two curves have the same downward slope, and the Roman numerals represent different temperature zones; (d) T_{on} is the decomposition temperature of BaCO_3 , and T_{L} is the temperature at which a complete liquid phase is formed.

BaCO_3 分解开始温度在 660°C 左右, 0-3-7 组分则在 600°C 左右. 最后 0-3-7 组分 BaCO_3 的特征峰面积在 700°C 后有一定的升高, 是因为低氧分压反应形成 $\text{BaCu}_2\text{O}_2(\text{s})$, 没有液相辅助导致残余的 BaCO_3 晶粒粗化.

BaCuO_2 的特征峰面积分别在 700°C (0-3-7), 720°C (0-2-3) 达到最高, 两者相差 20°C 的温区, 与它们的 BaCO_3 起始分解温度相差一致. 在 VI 温区, 0-3-7 的 BaCuO_2 再次升高这与 V 温区 BaCO_3 再次分解直接相关.

图 11(d) 为对高、低氧压下前驱相 BaCO_3 与 CuO 反应温度的归纳对比图. T_{on} 是 BaCO_3 开始分解的温度, T_{L} 是 BaCuO_2 完全转变为液相时的温度. 结合上述实验数据可以发现: 在 1000 ppm 氧分压下 0-3-7 组分的 T_{on} 低于 0-2-3 组分 20°C ; 在 10 ppm 氧分压下 0-3-7 组分的 T_{on} 低于 0-2-3 组分 60°C . 1000 ppm 氧分压时, 0-2-3 组分的 T_{L}

在 750°C 左右; 0-3-7 组分的 T_{L} 为 720°C 左右, 两者之间相差 $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$. 10 ppm 氧分压时, 这两个组分的 T_{L} 都在 750°C 左右, 几乎没有差距. 不论氧压, 0-3-7 组分都能提前开始分解 BaCO_3 但总分解时长并没有缩短, 甚至在低氧压环境下, 整个分解时长被拉长.

图 12(a), (b) 分别是 0-3-7 和 0-2-3 组分的前驱相均匀分布示意图, 10×10 的单位面积内 0-3-7 组分的 BaCO_3 单元平均与 5.47 个 CuO 单元接触, 0-2-3 组分的 BaCO_3 单元平均与 4.65 个 CuO 单元接触; 因此 0-3-7 组分的 BaCO_3 更容易接触 CuO 反应形成单一特征峰的 BaCuO_2 , 因为 BaCuO_2 与 CuO 反应才能生成 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, 所以 0-3-7 组分的 CuO 量多就能更早出现 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, 但是单一特征峰的大 BaCuO_2 晶粒更容易将残余的 BaCO_3 晶粒包围如图 12(c) 虚线圈所示, 从而隔绝其与 CuO 晶粒的接触, 使得 BaCO_3 的分解过程

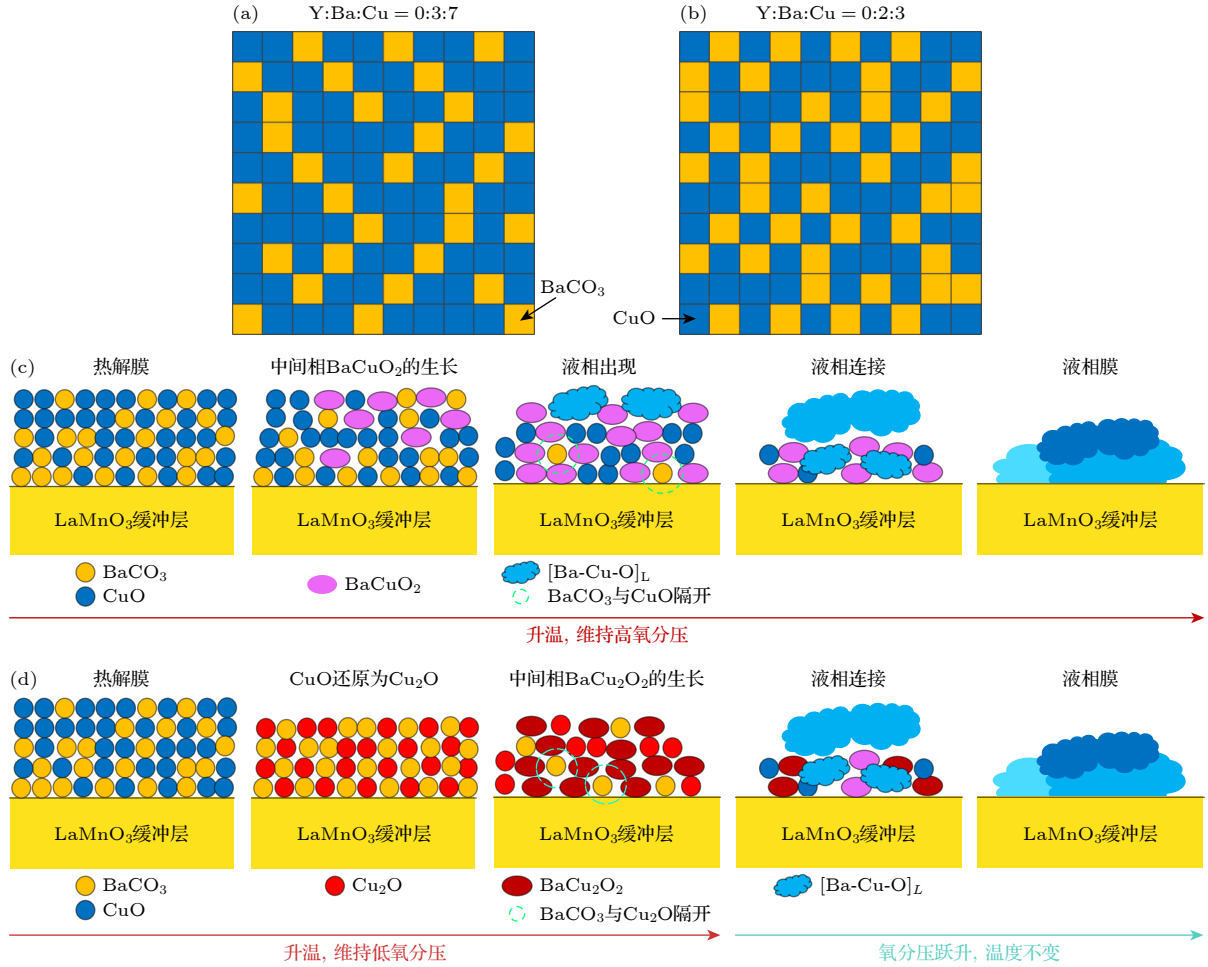


图 12 (a), (b) Y:Ba:Cu = 0:3:7 和 Y:Ba:Cu = 0:2:3 组分的前驱相颗粒均匀分布示意图; (c), (d) 高、低氧分压下完全 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 膜的形成示意图

Fig. 12. (a), (b) Schematic diagrams of uniform distribution of precursor phase particles of Y:Ba:Cu = 0:3:7 and Y:Ba:Cu = 0:2:3 components, respectively; (c), (d) schematic diagrams of the formation of complete $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ film under high and low oxygen partial pressures, respectively.

不连续. 同时大 BaCuO_2 晶粒形成的液相区体积大, Ba 元素不足, 导致 0-3-7 组分液相之间连接不完全, 存在较多空隙.

图 12(c), (d) 分别是高、低氧分压下完全 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 膜的形成过程模型, 液相的形成具有点到的特点, 高氧分压下液相的局域性明显, 低氧分下是依靠氧分压的跃升使 BaCu_2O_2 发生共晶反应来形成 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, 此情况下液相能够在几秒时间内广泛形成并连接. 若要得到均匀且没有任何前驱相残留的完全 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 膜, 选择 0-2-3 组分更好.

4 结 论

本文采用 TLAG-MOD 法在 LaMnO_3 衬底上生长超导 YBCO 薄膜和 $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ 薄膜. 实验结

果表明, 0-3-7 组分液相的出现温度都比 0-2-3 组分低, 温差在 20 °C (高氧分压) 或 40 °C (低氧分压). 0-3-7 组分的液相区大而分散, 0-2-3 组分的液相区小而密集, 导致 0-3-7 组分液相区的表面积更小, 溶解的 Y_2O_3 少, 使 1.5-3-7 组分的 Y^{3+} 过饱和度较低, 能实现 YBCO 的纯 c 轴取向向外延生长. 液相的形成由中间相决定, 高氧分压下两组分的中间相 BaCuO_2 有取向和大小差异 (0-3-7(单一特征峰, 晶粒大而分散), 0-2-3(多特征峰, 晶粒小而密集)), 这可能是造成这两组分液相形成时间和形态差异的原因. 本研究发现铜过量虽有利于降低前驱相反应时间, 但 BaCO_3 的分解过程不连续, 并不能缩短反应总时长, 低氧分压下甚至延长了反应时间, 这与 0-3-7 组分的中间相更容易造成相分离相关. 最后 0-2-3 组分在高氧分压的 750 °C 下得到完全的

[Ba-Cu-O]_L膜,并提出了无氟液相生成的基本模型,液相的形成具有点到面的特点.本研究对液相形成与形态的影响因素做了分析,完善了无氟法生长YBCO的反应模型,对改善TLAG-MOD法生长YBCO具有指导性意义.

参考文献

- [1] Zhou Y H, Park D, Iwasa Y 2023 *Natl. Sci. Rev.* **10** nwad001
- [2] Obradors X, Puig T 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 044003
- [3] Barth C, Komorowski P, Vonlanthen P, Herzog R, Tediosi R, Alessandrini M, Bonura M, Senatore C 2019 *Supercond. Sci. Technol.* **32** 075005
- [4] Chow C C T, Ainslie M D, Chau K T 2023 *Energy Rep.* **9** 1124
- [5] Favre S, Ariosa D, Yelpe C, Mazini M, Faccio R 2021 *Mater. Chem. Phys.* **266** 124507
- [6] Khan M Z, Rivasto E, Tikkanen J, Rijckaert H, Malmivirta M, Liedke M O, Butterling M, Wagner A, Huhtinen H, Van Driessche I, Paturi P 2019 *Sci. Rep.* **9** 15425
- [7] Yang T W, Wang L M 2023 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **33** 1
- [8] Chen X, Tao B, Zhao R, Yang K, Li Z, Xie T, Zhong Y, Zhang T, Xia Y 2023 *Mater. Lett.* **330** 133336
- [9] Chen T Y, Xia Y D, Zhao R P, Wu D, Feng Z P, Yang J T, Xin J J, Wang W, Jin K, Tao B W 2022 *Ceram. Int.* **48** 17837
- [10] Zhao P, Wang Y, Huang Z L, Mao Y, Xu Y L 2015 *J. Cryst. Growth* **415** 152
- [11] Jin L H, Bai Y, Li C S, Feng J Q, Lei L, Zhao G Y, Gao L, Zhang P X 2019 *Mater. Lett.* **250** 34
- [12] Wesolowski D E, Patta Y R, Cima M J 2009 *Phys. C Supercond.* **469** 766
- [13] Bhuiyan M S, Paranthaman M, Salama K 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** R1
- [14] Chu J Y, Zhao Y, Khan M Z, Tang X, Wu W, Shi J T, Wu Y, Huhtinen H, Suo H L, Jin Z J 2019 *Cryst. Growth Des.* **19** 6752
- [15] Soler L, Jareño J, Banchewski J, Rasi S, Chamorro N, Guzman R, Yáñez R, Mocuta C, Ricart S, Farjas J, Roura-Grabulosa P, Obradors X, Puig T 2020 *Nat. Commun.* **11** 344
- [16] Shi J T, Zhao Y, Jiang G Y, Zhu J M, Wu Y, Gao Y S, Quan X L, Yu X, Wu W, Jin Z J 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 5223
- [17] Chu J Y, Zhao Y, Ji Y T, Wu W, Shi J T, Hong Z Y, Ma L, Suo H L, Jin Z J 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 5705
- [18] Chu N, Liu Z Y, Yang Z, Tong S, Shen J, Chen J, Cai C B 2022 *Jpn. J. Appl. Phys.* **61** 075509
- [19] Shen J J, Liu Z Y, Chen J, Zhou X H, Li Y G, Cai C B 2022 *J. Supercond. Nov. Magn.* **35** 3147
- [20] Saltarelli L, Gupta K, Rasi S, Kethamkuzhi A, Queraltó A, Garcia D, Gutierrez J, Farjas J, Roura-Grabulosa P, Ricart S, Obradors X, Puig T 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 48582
- [21] Rasi S, Queraltó A, Banchewski J, Saltarelli L, Garcia D, Pacheco A, Gupta K, Kethamkuzhi A, Soler L, Jareño J, Ricart S, Farjas J, Roura-Grabulosa P, Mocuta C, Obradors X, Puig T 2022 *Adv. Sci.* **9** 2203834
- [22] Verneir P, Cardinael I, Schaubroeck J, Verbeken K, Bäcker M, Lommens P, Knaepen W, D'haen J, De Buysser K, Van Driessche I 2010 *Inorg. Chem.* **49** 4471
- [23] Rasi S, Soler L, Jareño J, Banchewski J, Guzman R, Mocuta C, Kreuzer M, Ricart S, Roura-Grabulosa P, Farjas J, Obradors X, Puig T 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 15574
- [24] Zhou X H, Chen J, Huang R T, Liu Z Y, Cai C B 2024 *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **691** 133830
- [25] Lee J H, Lee H, Lee J W, Choi S M, Yoo S I, Moon S H 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 044018
- [26] Song X, Daniels G, Feldmann D M, Gurevich A, Larbalestier D 2005 *Nat. Mater.* **4** 470
- [27] Heinig N F, Redwing R D, Tsu I F, Gurevich A, Nordman J E, Babcock S E, Larbalestier D C 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 577
- [28] Soler L B 2019 *Ph. D. Dissertation* (Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona)
- [29] Shiohara Y, Goodilin E A 2000 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 2000 pp67–227
- [30] Zhou X H, Chen J, Huang R T, Tao J Q, Fu Y X, Li M J, Liu Z Y, Cai C B 2024 *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **702** 135106
- [31] Chu P Y, Buchanan R C 1993 *J. Mater. Res.* **8** 2134
- [32] Nevřiva M, Pollert E, Matějková L, Tříska A 1988 *J. Cryst. Growth* **91** 434
- [33] Zhang W, Osamura K, Ochiai S 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 1958

Transient liquid phase-assisted fluorine-free chemical fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and complete $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ liquid phase films: Phase transformations during intermediate-high temperature heat treatment^{*}

TAO Jiaqi¹⁾ LIU Zhiyong^{1)2)†} ZHOU Xinghang¹⁾
 FU Yixue¹⁾ LI Minjuan¹⁾ CAI Chuanbing^{1)2)‡}

1) (*Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*Shanghai Creative Superconductor Technologies Co. Ltd., Shanghai 201401, China*)

(Received 10 January 2025; revised manuscript received 5 March 2025)

Abstract

The epitaxial orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grown via the oxygen partial pressure jump pathway in transient liquid-phase assisted chemical solution deposition (TLAG-CSD) depends on the barium-to-copper ratio in the precursor phase. To explore the mechanism behind this phenomenon, in this work we investigate the effects of different oxygen partial pressures and barium-to-copper ratio components on the barium-copper-oxygen liquid phase ($[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$) and the intermediate phase transition in the medium-high temperature heat treatment process. The research shows that the formation of the liquid phase exhibits a point-to-surface characteristic; the temperature and morphological differences in the liquid phase are mainly determined by the composition, with oxygen partial pressure only playing a supporting role. $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0:3:7$ (0-3-7) components all appear before $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 0:2:3$ (0-2-3) components in the liquid phase, with a temperature difference of 20 °C (high oxygen partial pressure) or 40 °C (low oxygen partial pressure). Experimental results indicate that there are differences in the intermediate phase properties between these two components. Under high oxygen partial pressure, the intermediate phase BaCuO_2 exhibits a single characteristic peak in the 0-3-7 component, with large and dispersed grains; the 0-2-3 component has multiple characteristic peaks, with small and dense grains. The surface area of the liquid phase region in the 0-3-7 component is smaller than that in the 0-2-3 component, resulting in different supersaturation levels of Y^{3+} in the liquid phases of the two components and causing orientation differences in YBCO. Finally, the basic model for the formation of fluorine-free liquid phase is summarized, and the complete $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$ film can be generated from the 0-2-3 component at high oxygen partial pressure and 750 °C.

Keywords: transient liquid-phase assisted chemical solution deposition, epitaxial orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $[\text{Ba-Cu-O}]_{\text{L}}$, barium copper ratio

PACS: 74.78.-w, 68.37.-d, 68.37.Hk

DOI: [10.7498/aps.74.20250037](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250037)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250037](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250037)

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFE03150200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52172271, 52307026, 52477022), and the Science and Technology Innovation Program of Shanghai, China (Grant No. 23511101600).

[†] Corresponding author. E-mail: zyliu@shu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: cbcai@t.shu.edu.cn

瞬态液相辅助无氟化学法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与完全 $[\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}]_L$ 液相膜：中高温热处理过程中的相转变

陶嘉琪 刘志勇 周星航 付一雪 李敏娟 蔡传兵

Transient liquid phase-assisted fluorine-free chemical fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and complete $[\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}]_L$ liquid phase films: Phase transformations during intermediate-high temperature heat treatment

TAO Jiaqi LIU Zhiyong ZHOU Xinghang FU Yixue LI Minjuan CAI Chuanbing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 107401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250037

CSTR: 32037.14.aps.74.20250037

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250037>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜微结构的同步辐射三维倒空间扫描研究

Microstructure study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film with synchrotron-based three-dimensional reciprocal space mapping

物理学报. 2023, 72(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221776>

H^+ 离子辐照 $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导层中的缺陷演化

Defect evolution in $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting layer irradiated by H^+ ions

物理学报. 2022, 71(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221612>

MgO衬底上 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 台阶边沿型约瑟夫森结的制备及特性

Fabrication and characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ step-edge Josephson junctions on MgO substrate for high-temperature superconducting quantum interference devices

物理学报. 2021, 70(3): 037401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201291>

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导带材中掺杂相对 He^+ 离子辐照缺陷演化及超导电性的影响

Effect of doping on evolution of He^+ ion irradiation defects and superconductivity in $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting strips

物理学报. 2024, 73(8): 087401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240124>

Cu掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备及紫外探测性能

Preparation and ultraviolet detection performance of Cu doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films

物理学报. 2023, 72(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230971>

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ 纳米复合材料制备及三甲胺气敏性能研究

Research on synthesis of $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{MoO}_3$ nanocomposite and trimethylamine gas sensing properties

物理学报. 2023, 72(16): 168103 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230720>