

# 一种新型化学溶液沉积法制备涂层导体用 $\text{RE}_2\text{O}_3$ ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) 缓冲层

雷 鸣, 李 果, 孙瑞萍, 蒲明华, 王文涛, 武 伟,  
张 欣, 张 红, 张 勇, 程翠华, 赵 勇

(西南交通大学 磁浮技术与磁浮列车教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

**摘 要:** 用一种新的化学溶液沉积方法在双轴织构 NiW (200)合金基底上制备了涂层导体用稀土氧化物  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) 缓冲层。分别利用 X 射线衍射, 扫描电子显微镜, 原子力显微镜对制得的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  缓冲层的相结构、织构、表面形貌和平整度进行了检测。结果表明,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  缓冲层具有较好的双轴织构, 表面平整无裂纹。

**关键词:**  $\text{RE}_2\text{O}_3$  缓冲层; 化学溶液沉积; 双轴织构

中图分类号: O484.1; O484.5; TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1458-04

第二代高温超导体带材——涂层导体, 由于其优良的本征电磁特性和已展示出的卓越的实用性能将可全面满足超导在强电领域的应用, 因此已成为当前国际超导领域中极为重要的研究对象<sup>[1,2]</sup>。当前, 在涂层导体的研究开发中, 缺乏可靠、性价比高、易于推广的涂层导体制备技术, 这是制约涂层导体大规模应用的瓶颈。其中, 缓冲层的制备问题尤其突出<sup>[3]</sup>。

为了得到高质量双轴织构的涂层导体, 许多缓冲层材料被开发出来, 比如  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[4]</sup>,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[5]</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>[6,7]</sup>,  $\text{RE}_2\text{O}_3$ <sup>[8-10]</sup>和  $\text{REBiO}_3$ <sup>[11-14]</sup>。其中,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{Y}$  或  $\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Nd}, \text{Yb}$  等稀土元素) 属于立方晶系, 热胀系数和 YBCO 相近, 常作为缓冲层中的种层 (seed layer), 涂敷于 Ni 基带上, 以便后续缓冲层包括扩散层 (diffusion barrier) 和覆盖层 (cap layer) 的生长。因此,  $\text{RE}_2\text{O}_3$  层的质量将直接影响 YBCO 超导层的外延生长。开发一种合适高效的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  种层的沉积方法是极有意义的。

另一方面, 从制备方法看, 原位物理沉积方法包含脉冲激光沉积 (PLD), 磁控溅射 (MS), 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 等方法对设备和原料有较高的要求, 造价昂贵, 控制复杂, 暂时难以进行大规模高性价比的推广应用。相对而言, 以金属有机物沉积法 (MOD) 和溶胶凝胶法 (sol-gel) 为代表的化学溶液沉积 (CSD) 方法更有前景。MOD 和 Sol-gel

的化学溶液制备方法的共同特点就是使用大量金属醇盐或者大分子羧酸盐。实际上, 高纯度的稀土金属的醇盐或者大分子羧酸盐价格昂贵, 化学稳定性不好, 这从一定程度降低了利用稀土有机盐制备  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) 缓冲层的优势。本研究提出了一种基于稀土醋酸盐的化学溶液沉积  $\text{RE}_2\text{O}_3$  缓冲层的方法, 并据此在双轴织构 NiW (200)合金基底上制备了  $\text{RE}_2\text{O}_3$  缓冲层。制得的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  缓冲层的双轴织构良好, 表面平整无裂纹。实际上, 作为一种有效的化学溶液沉积手段, 本文介绍的有机前驱物体系还被大量用于金属氧化物薄膜的制备。比如, Jia 及其合作者进行了一系列利用此类方法制备氧化物薄膜的工作<sup>[15]</sup>, 包括燃料电池材料  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ <sup>[16]</sup>、聚磁阻材料  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ <sup>[17]</sup>、介电材料  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ <sup>[18]</sup>等性能优良的氧化物薄膜。但以相同的有机前驱物体系作为涂层导体特别是缓冲层的沉积手段的相关报道还未见到。本工作作为制备涂层导体缓冲层提供了一种性价比高、易于广泛应用的制备方法。

## 1 实 验

采用尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm}$  双轴织构的 Ni-5%W (200)合金基带 (Evico, Dresden, Germany) 作为基底。以丙酸作为溶剂, 以金属醋酸盐作为前驱物, 将金属醋酸盐搅拌溶于丙酸中静置 10 min, 接着

收到初稿日期: 2008-07-31; 收到修改稿日期: 2009-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50672078); 国家杰出青年基金 (50588201); 国家 973 前期项目 (2007CB616906); 西南交通大学青年教师科研起步基金 (2007Q018)

作者简介: 雷 鸣, 女, 1981 年生, 博士生, 西南交通大学超导研究开发中心, 四川 成都 610031, 电话: 028-87634844; 通讯作者 赵 勇, 教授, E-mail: yzhao@swjtu.edu.cn

加入聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVPK30) 以提高溶液的黏度, 超声搅拌溶解, 形成胶体。最终胶体的浓度为 0.2~0.3 mol/L。利用 Netzsch (STA 449-C Jupiter) DSC/TGA 分析系统对前驱物聚乙烯吡咯烷酮 K30 的热分解进行了分析, 从而确定了整个热处理工艺。

在涂敷前, 先将 NiW 基带先后用甲醇和丙酮超声清洗除去其上的附着物。再将 NiW 基带于 1050 °C 下在 Ar-5%H<sub>2</sub> 气氛中退火 15 min, 保证良好的织构。接着, 利用旋转涂敷机以 4000 r/min 的速度将胶体均匀涂于 NiW 基带上。涂敷了胶体的 NiW 基带于 150 °C 下干燥 5 min, 马上加热到 420 °C 进行热分解, 最后在 1050 °C 下 Ar-5%H<sub>2</sub> 气氛中成相 15 min。

样品的晶体结构和相纯度检测在 Philips X'Pert X 射线衍射仪上进行, 用 Cu Kα (λ=0.154 056 nm) 辐射。织构分析包括 φ 扫描和 ω 扫描利用配有四轴晶体单色器的 Philips X 射线衍射仪 (Cu Kα, λ=0.154 056 nm) 进行。而制得薄膜的形貌观测利用配有 EDS 的扫描电子显微镜完成。利用 Seiko SPI3800N 原子力显微镜进行表面粗糙度的检测。

## 2 结果和分析

图 1 给出了双轴织构的 NiW (200) 合金基带上沉积的稀土氧化物 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Y, Sm, Eu, Dy, Yb) 缓冲层的 XRD 图谱。显然, 所有 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均表现出了很强的 c-轴织构, 因为对于多晶的 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品, (111) 峰和 (200) 峰强度比约为 100:45, 而图 1 中所示, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没有明显的 (111) 峰, 而其余样品的 (200) 峰均远强于其 (111) 峰。采用一个近似表征织构强度的量  $\alpha = \frac{I^f_{(200)} / I^f_{(111)}}{I^p_{(200)} / I^p_{(111)}}$ , 其中  $I^f_{(200)}$  代表薄膜的 (200) 峰的强度, 而  $I^p_{(200)}$  代表多晶粉末中 (200) 的强度。对于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α 分别为 17、19 和 12 (表 1)。

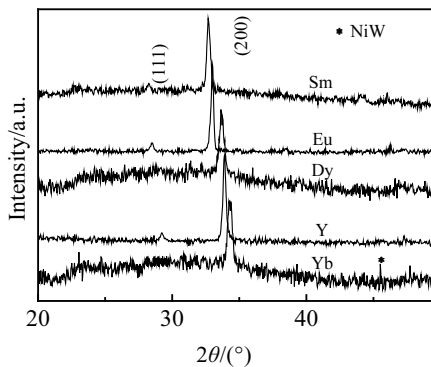


图 1 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiW

表 1 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiW 的织构分析(半峰宽单位为(°))  
Table 1 Texture analysis of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiW (the unit being (°) for FWHM)

Sample	NiW	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
α	-	-	17	-	19	12
FWHMφ(111)	6.0	7.0	6.5	6.2	6.7	6.5
FWHMω(200)	6.0	6.9	6.7	6.5	7.0	7.1

NiW 基带和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层的 X 射线 φ 扫描和 ω 扫描如图 2 所示。对 NiW 基带 (111) 方向进行 φ 扫描, (200) 方向进行 ω 扫描, 半峰宽(FWHM)分别为 6.0° 和 6.0°, 说明基带面内面外织构良好。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111)方向 φ 扫描半峰宽为 6.5°, 说明晶粒在面内的取向一致性好, 而(200)方向 ω 扫描的半峰宽为 6.7°, 表明 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒沿 c 轴取向性良好。其它样品的织构测试数据见表 1。以上结果表明, 所得的 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层有利于后续缓冲层和超导层的涂敷沉积。

利用这种方法制备的 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层具有良好的织构, 表面致密、均匀、无孔洞、无明显裂纹。图 3 给出了样品 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 低倍和高倍的扫描电镜照片。

图 3a 所示的 1000 倍照片中, 可以清晰地观察到 Ni 合金基带的晶界沟槽, 这显然是轧制辅助双轴织构基带(RABITS)的特点, 但整个平面较为平整。图 3b 和 3c 所示的 20000 倍照片中, 可以观察到表面略有起伏, 晶粒尺寸在 100 nm 量级, 且晶界覆盖较好, 另外, 整个界面没有明显的微裂纹和孔洞。

图 4 给出了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层在 1 μm×1 μm 范围内的原子力显微镜照片。整体上看, 样品表面的平均晶粒大小在 100 nm 的量级上下, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

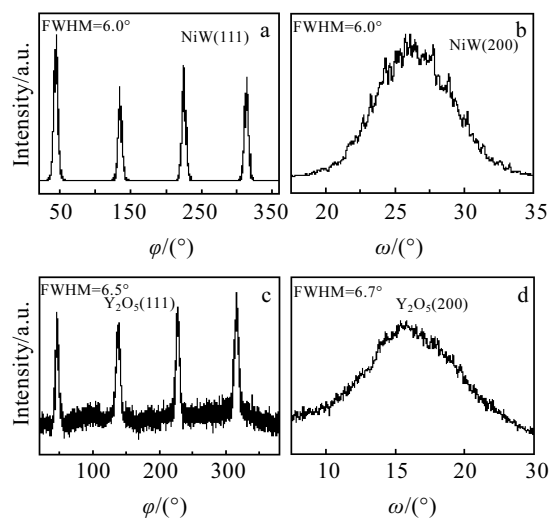


图 2 NiW 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的织构分析

Fig.2 The texture analysis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiW: (a) NiW (111) φ scan, (b) NiW (200) ω scan, (c) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) φ scan, and (d)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200) ω scan

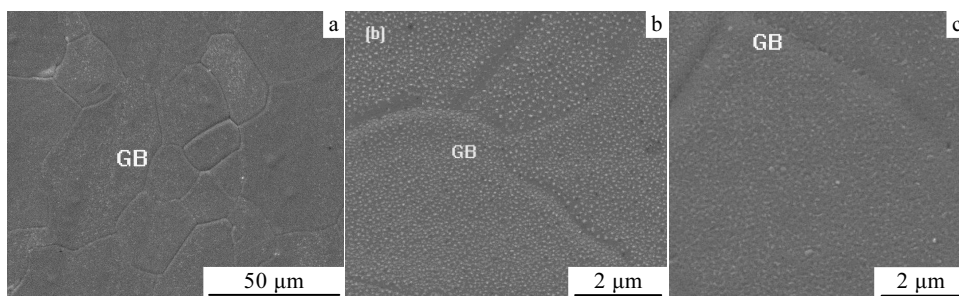


图 3 沉积在 NiW 基带上的 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面形貌

Fig.3 SEM images of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layer deposited on NiW: (a) low magnification Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) high magnification Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) high magnification Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GB denotes grain boundaries)

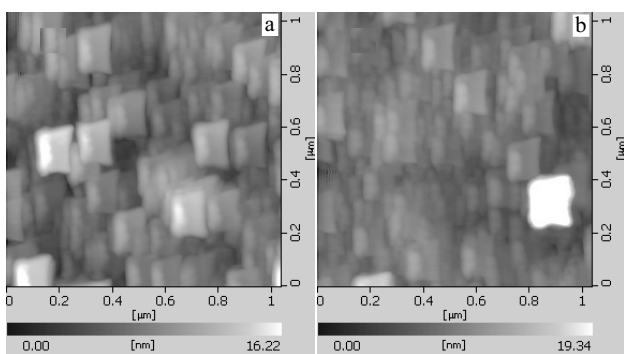


图 4 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层在 1 μm × 1 μm 范围内的原子力显微镜照片  
Fig.4 AFM images of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) buffer layer in the area of 1 μm×1 μm

缓冲层表面的均方根(RMS)粗糙度分别为 2.1 和 2.4 nm。RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层平整的表面将有利于减小和后续涂层的接触面积和接触表面的不规则性，便于后续缓冲层和超导层的外延生长。另一方面，晶体生长理论指出，晶粒尺寸随着生长温度的提高而增大，可以通过进一步改善热处理工艺，比如适当降低最后成相温度，来略微减缓晶粒的增大速度，从而改善表面的平整度。

### 3 结 论

- 1) 利用新开发的化学溶液沉积方法可以在双轴织构 NiW 合金基带上制备出 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层。
- 2) 制得的 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层的双轴织构良好，XRD (111) 扫描的半峰宽介于 6.2°~7.0°之间，(200) 扫描的半峰宽介于 6.5°~7.1°之间。
- 3) RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层表面均匀、致密、平整，无裂纹。

#### 参考文献 References

[1] Watanabe T, Shiohara Y, Izumi T *et al. IEEE Trans Appl*

*Supercond*[J], 2003, 13: 2445

[2] Selvamanickam V, Chen Y, Xiong X *et al. Physica C*[J] 2007, 4: 236

[3] Phillips J M. *J App Phys*[J], 1996, 79: 1829

[4] Zhou Y X, Bhuiyan M S, Scruggs S *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16: 901

[5] Engel S, Knoth K, Huhne R *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2005, 18: 1385

[6] Morlens S, Ortega L, Rousseau B *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2003, 104: 185

[7] Bhuiyan M S, Paranthaman M, Sathyamurthy S *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16: 1305

[8] Okuyucu H, Arda L, Akin Y *et al. IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2003, 13: 2680

[9] Celik E, Akin Y, Sigmund W *et al. IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2003, 13(2): 2669

[10] Celik E, Hascicek Y S. *Materials Science and Engineering B*[J], 2004(1): 1406

[11] Zhao Yong, Pu Minghua, Li Guo *et al. Physica C*[J], 2007, 463~465: 574

[12] Pu Minghua, Li Guo, Du Xiaohua *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 546~549: 1881

[13] Li Guo, Pu Minghua, Du Xiaohua *et al. Physica C*[J], 2007, 463~465: 589

[14] Li Guo, Pu Minghua, Du Xiaohua *et al. Physica C*[J], 2007, 452: 43

[15] Jia Q X, McCleskey T M, Burrell A K *et al. Nature Materials* [J], 2004(3): 529

[16] Shukla P, Minogue P, McCleskey T M *et al. Chem Commun* [J], 2006, 8: 847

[17] Jain M, Shukla P, Li Y *et al. Adv Mater*[J], 2006, 18: 2695

[18] Lin Y, Lee J S, Wang H *et al. Appl Phys Lett*[J], 2004, 85: 5007

## A Novel Chemical Solution Deposition Approach for Preparation of $\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE=Y, Sm, Eu, Dy, Yb) Buffer Layer Used for Coated Conductors

Lei Ming, Li Guo, Sun Ruiping, Pu Minghua, Wang Wentao, Wu Wei,

Zhang Xin, Zhang Hong, Zhang Yong, Cheng Cuihua, Zhao Yong

(Key Laboratory of Magnetic Levitation Technologies and Maglev Trains, Ministry of Education of China,

Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** A novel chemical solution deposition approach was employed for the preparation of coated-conductor-used  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE=Y, Sm, Eu, Dy, Yb) buffer layers on the biaxial NiW(200) alloy substrate. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and atomic force microscope (AFM) were used to characterize the phase structure, texture, surface morphology and roughness of the as-received  $\text{RE}_2\text{O}_3$  buffer layers. Results show that the obtained  $\text{RE}_2\text{O}_3$  buffer layers have well biaxial texture and their surface is smooth and crack free.

**Key words:**  $\text{RE}_2\text{O}_3$  buffer layer; chemical solution deposition; biaxial texture

---

Biography: Lei Ming, Candidate for Ph. D., Superconductivity R&D Center, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China,

Tel: 0086-28-87634844; Corresponding Author: Zhao Yong, Professor, E-mail: yzhao@swjtu.edu.cn