

摘 要

第二代高温超导带材材料 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (简写成 REBCO, RE 为钕或镧系元素), 由于其优良的本征电磁特性, 尤其是其高磁场下优良的载流能力, 在电力系统中拥有广阔的应用前景, 成为近年来研究的热点和超导技术发展的重点。而制备过程中直接在柔性金属 NiW 基带上制备 YBCO 涂层导体存在严重的晶格失配和互扩散问题。目前的高温超导涂层导体都具有衬底、缓冲层(至少一层)和 REBCO 超导涂层三层结构。在 NiW 基带衬底和 REBCO 超导薄膜之间的缓冲层材料, 既要充当从 NiW 基带到 REBCO 外延生长的中间模板, 又要阻挡两种材料的相互扩散主要是 Ni 和 REBCO 中的 Cu 的相互扩散。

本论文基于涂层导体实用化的要求, 主要研究涂层导体用新型缓冲层稀土铋氧 (REBiO_3) 的化学制备方法。为了研究此新型缓冲层的外延工艺, 首先以外延性能良好、表面平整且性能相对稳定的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 单晶片为衬底, 进行研究, 对材料的生长工艺、结构、性能进行了较为深入的研究和探讨, 并开发了快速低成本的制备技术; 之后在 NiW 基带上外延了此新型缓冲层。主要内容如下:

- 1、涂层导体概述和制备方法, 着重介绍了化学溶液沉积和外延生长机理;
- 2、介绍了新缓冲层材料 REBiO_3 的晶体结构、电性质、磁性质和抗腐蚀性, 证明此材料可以充当涂层导体的缓冲层;
- 3、采用两种化学溶液沉积的制备技术在单晶片 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 上外延新型缓冲层稀土铋氧 (REBiO_3), 研究了其制备工艺, 并讨论了样品性质:
 - (1) 利用含水高分子辅助化学溶液沉积 (PACSD) 方法沉积 REBiO_3 薄膜, 对薄膜的织构、微结构进行表征, 并在其上利用自行开发的基于金属乙酸盐的高分子辅助无氟金属有机物沉积 (MOD) 技术制备了 YBCO 超导层;
 - (2) 利用无水高分子辅助化学溶液沉积方法 (PACSD) 沉积 REBiO_3 薄膜, 通过对比可以看出, 无水方法制备的 REBiO_3 薄膜在织构性、致密度和平整程度方面都比含水方法的好, 另外对后续的 YBCO 超导层的生长诱导作用也比较强。
 - (3) 以 DyBiO_3 为例, 分别在空气中和普通氩气 (99.99%) 中研究了 REBiO_3 的成相工艺, 通过一系列的实验比较了样品的织构和微观形貌, 判断出两种环境下样品的最佳成相温区。

4、利用无水的 PACSD 法制备了传统缓冲层 CeO_2 ，并通过稀土元素的掺杂提高了其临界厚度。

5、采用无水 PACSD 法在 Ni-5%W 合金基带上外延了 REBiO_3 缓冲层：

(1) 改善和细化了原始的镍基带自氧化外延生长织构 NiO 薄层的工艺；

(2) 利用高分子辅助沉积技术在表面自氧化的 Ni-5%W 合金基带上沉积 REBiO_3 缓冲层，得到了双轴织构、表面致密平整的 REBiO_3 ，为 YBCO(MOD)/ REBiO_3 (MOD)/NiO(SOE)/NiW 结构中后续的 YBCO 超导层的生长做了有利的铺垫。

关键词： 涂层导体；缓冲层；化学溶液沉积；高分子辅助沉积

Abstract

Due to the excellent intrinsic electromagnetic characteristics, especially can carry high electric currents in high field magnets, the second generation HTS's $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (REBCO) are now attracting much attention in recent years which have widely application prospect. The most significant problems to grow YBCO-coated conductor on NiW tapes are the lattice misfit and the Ni diffusion. A buffer layer is necessary to prevent Ni diffusing and provide a template for the subsequent growth of the YBCO superconducting layer.

In this thesis, we deposition the new series of buffer layers REBiO_3 for the coated conductor by chemical preparation approach which offers a large-scale way for the practical applications of coated conductors. To study on the technique of the heat-treatment, we firstly choose single crystal flakes like $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ as the substrates, then deposit buffer layers on the Ni-alloys tapes. The single crystal substrates with smooth surface and good epitaxy may provide relatively stable template.

The major contents are as follows:

1. Significant scientific as well as practical interests of the coated conductor research have been introduced, and the fabrications of buffer layer have been studied, especially the chemical solution deposition and the epitaxial growth mechanism.

2. The crystal structure, electrical and magnetic properties, and the stability of new buffer layers REBiO_3 have been clarified.

3. We studied the fabrication technology of REBiO_3 deposited on single crystal substrate $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ using different chemical solution deposition.

(1) REBiO_3 buffer layers have been deposited on single crystal substrate $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ by aqueous polymer-assisted chemical solution deposition (PACSD). YBCO layer has been deposited on $\text{YBiO}_3/\text{LaAlO}_3$ by our newly developed fluoride-free MOD and a critical current density J_c (77K, 0T) over $3\text{MA}/\text{cm}^2$ has been obtained with a transition temperature at 90K.

(2) A comparison between aqueous polymer-assisted chemical solution deposition (PACSD) and non- aqueous PACSD approaches have been performed,

indicating that REBiO₃ thin films with better quality have been obtained via the non-aqueous PACSD approach and the non-aqueous approach itself is of better stability.

(3) The epitaxial growth of DyBiO₃ on single crystal substrate has been studied. The influence of the thermodynamic parameters on the phase structure, texture as well as microstructure has been investigated.

4. Fabricate REBiO₃ on Ni-5%W alloy tapes by non- aqueous PACSD approach:

(1) The process of surface-oxidation epitaxy has been improved;

(2) Textured, dense, and smooth REBiO₃ buffer layers have been deposited on Ni-5%W tapes by the non-aqueous PACSD, it is favorable for the subsequent deposition of YBCO in the new structure of coated conductors i.e. YBCO (MOD)/REBiO₃ (MOD)/NiO (SOE)/ NiW.

5. Deposit CeO₂ on NiW tapes using the non-aqueous PACSD approach as well as improve the critical thickness of CeO₂ by doping RE elements.

Key words: coated conductor, buffer layers, chemical solution deposition, poly assisted deposition

西南交通大学

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解有学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权西南交通大学可以将本论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复印手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1. 保密口，在 年解密后适用本授权书；
2. 不保密，使用本授权书。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：孙瑞萍
日期：2008.5.30

指导老师签名：
日期：2008.5.30

西南交通大学学位论文创新性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立进行研究工作所得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

本学位论文的主要创新点如下：

基于涂层导体实用化的要求，本文主要研究具有自主知识产权的涂层导体用新型缓冲层 REBiO_3 的性质，提出了一种不污染环境，低温、低成本的化学溶液沉积制备技术，为涂层导体的发展提供了一条简单、低成本的路径。主要研究了在单晶基底上沉积高质量的 REBiO_3 薄膜的工艺，揭示了 REBiO_3 材料作为缓冲层的优势，并探索了 REBiO_3 材料在 NiW 基带上的制备工艺。

学位论文作者签名：孙瑞萍

日期：2008年 5月 30日

第 1 章 绪论

1.1 超导材料及发展历程

自从 1908 年荷兰莱顿大学的昂内斯 (Onnes) 等^[1]人成功液化了氦气, 从而使实验温度可低到 4.1K 的极低温区, 并在此低温区测量各种纯金属的电阻率, 发现金属汞的电阻在 4.2K 时突降到当时的仪器精度无法测出的程度, Onnes 声称这是物质的一个新态—超导态, 并把这种现象称为超导电性的零电阻现象, 由此, 金属汞成为世界上第一个被发现的超导材料。1933 年, 迈斯纳 (Meissner) 等人^[2]通过磁测量实验发现超导体磁性与完全导体不同, 并把超导体在超导态把磁场完全排斥在外面的现象称作迈斯纳效应。从 Hg 的超导性发现到 70 年代, 其它超导材料逐渐被发现, 其发展历史大体可以分为两个阶段: 低温超导体 (LTSC) 阶段和高温超导体 (HTSC) 阶段。上世纪 80 年代以前, 可以称为是低温超导时代。这个阶段发现的超导材料转变温度较低, 以金属合金 NbTi 和金属间化合物 Nb₃Sn 为代表。直到 1986 年瑞士学者 J.G. Bendnozr 和 K. A. Muller^[3]发现了 T_c 为 35K 的 La-Ba-Cu-O 氧化物超导体, 揭开了超导电性研究的新篇章, 将超导体从金属、合金和化合物扩展到氧化物陶瓷, 之后在世界范围内掀起了研究、探索新高温超导材料的热潮。1987 年吴茂昆等^[4]和赵忠贤^[5]等分别发现了 T_c 超过 90K 的 Y-Ba-Cu-O 超导体,

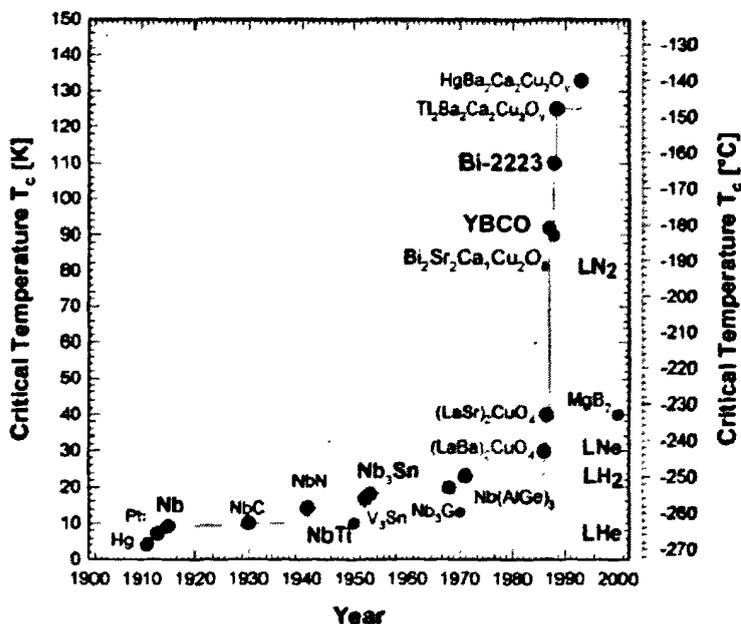


图 1-1 超导材料发展历史

首次实现了从液氦温区到液氮温区的突破从而跃过了液氮温区的制约。随后 Bi-Sr-Ca-Cu-O^[6], Tl-Ba-Ca-Cu-O^[7]和 Hg-Ba-Ca-Cu-O^[8]等超导体相继问世, 超导转变温度刷新到 135K。2001 年, 金属间化合物 MgB₂^[9]的发现, 将传统低温超导体的转变温度提高到了极限, 并再次掀起了金属间化合物超导体研究的热潮。

1.2 超导材料的分类

根据 Ginzburg-Landau 方程给出的超导序参量 $\kappa = \frac{\lambda_0(T)}{\xi(T)}$ 超导材料可分为:

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \text{正界面能, I 类超导体}$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \text{负界面能, II 类超导体}$$

目前有实际应用的超导材料都是第 II 类超导体。

第 I 类超导体具有临界温度 T_c 下零直流电阻率和完全抗磁性。同时存在一个临界磁场 B_c 。临界磁场以下, 超导体处于迈斯纳态, 在绝对零度下, 外场 $B_{app} > B_c$, 超导体变为正常态。临界磁场随温度的变化关系见式 (1-1)。其中, B_c 称为第 I 类超导体的临界场。

$$B_c(T) = B_c[1 - (T/T_c)^2] \quad (1-1)$$

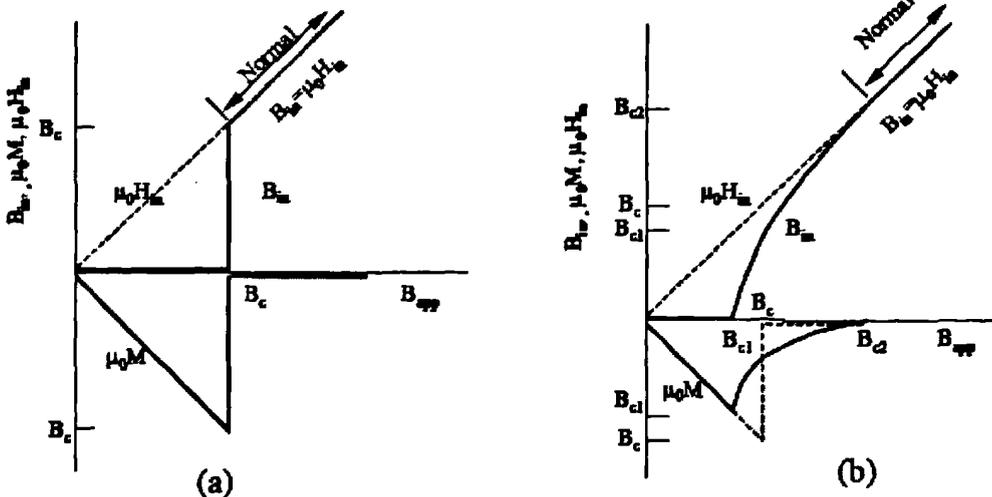


图1-2 第I类和第II类超导体 (a) 理想的第I类超导体的内部磁感应强度 B_{in} , 磁场强度 H_{in} , 磁化强度 M ; (b) 理想的第II类超导体的内部磁感应强度 B_{in} , 磁场强度 H_{in} , 磁化强度 M

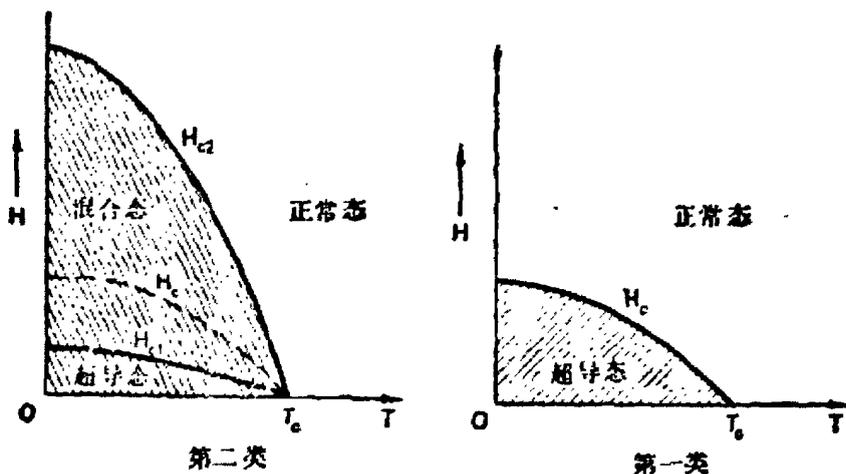


图 1-3 第 I 类和第 II 类超导体的磁相图

第 II 类超导体具有更为复杂的磁性质。如图 1-2 和图 1-3 所示，当 $B_{app} < B_{c1}$ ，II 类超导体处于 Meissner 态，其具有完全抗磁性；当 $B_{c1} < B_{app} < B_{c2}$ 时，II 类超导体处于混合态，其排出部分磁通，具有部分抗磁性；当 $B_{app} > B_{c2}$ 时，超导体变为正常态。其中， B_{c1} 、 B_{c2} 分别称为第 II 类超导体的下临界场和上临界场。

1.3 高温超导材料

1、Y-Ba-Cu-O 系^[10]

以 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 为代表的 $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导体是空穴型高温超导体，常简称为 REBCO 形式，其中 RE 代表稀土元素 Y, Dy, Nd, Gd, Sm 等，属复杂钙钛矿结构，该类超导体 T_c 都高于 90K。YBCO 空间群为 $pmmm$ ，如图 1-4 所示，正交结构当 YBCO 氧缺位 $\delta \geq 0.5$ 时，晶体结构由正交变为四方，

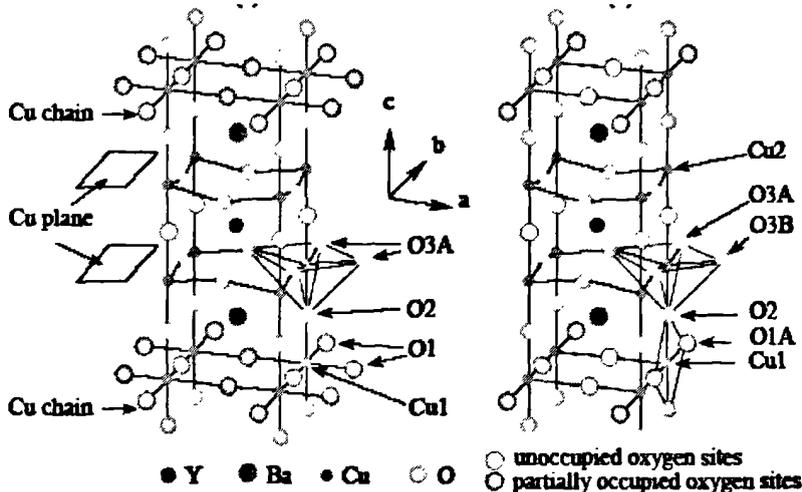


图 1-4 (a) $\delta \geq 0.5$, YBCO 为四方结构；(b) $\delta < 0.5$, YBCO 为正交结构；
(a) 示出了 CuO_2 面，(b) 示出了 O 原子占位

材料超导性消失。YBCO 晶格常数低温时 (8K) $a=0.3817\text{nm}$, $b=0.3883\text{nm}$, $c=1.1633\text{nm}$ 。REBCO 的结构类似于 YBCO, 晶格参数略有区别, 超导转变温度也略有区别。见表 1-1 所示。

表 1-1 高温超导 YBCO 的晶格参数和超导转变温度

RE	a/nm	b/nm	c/nm	T_c /K
Y	0.3817	0.3883	1.1633	90
La	0.3901	0.3928	1.1783	95
Nd	0.3871	0.3914	1.1756	88
Sm	0.3844	0.3902	1.1725	90
Eu	0.3838	0.3897	1.1707	98
Gd	0.3849	0.3909	1.1682	90
Dy	0.3825	0.3887	1.1686	93
Ho	0.3819	0.3885	1.1677	93
Er	0.3813	0.3879	1.1666	93
Tm	0.3809	0.3875	1.1666	92
Yb	0.3802	0.3871	1.6558	91
Lu	0.3805	0.3889	1.1620	92

YBCO 中的氧含量 δ 可以通过 CuO 链上的氧的变化而在 0 和 1 之间变化。氧含量 δ 的调节可以在渗氧环节中完成, 氧含量 δ 的变化还引起了 YBCO 在正交相和四方相之间的结构相变。从四方相向正交相的转变过程中, 原胞的 a 轴参数变小, 而 b 轴参数变大 (见图 1-5), 另外, 超导转变温度 T_c 也变化 (见图 1-6)。

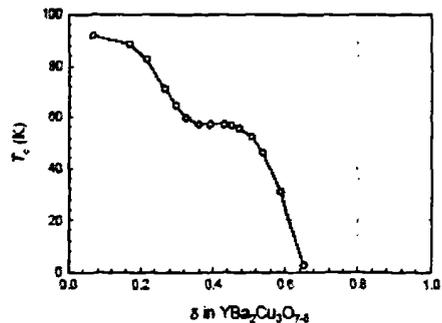
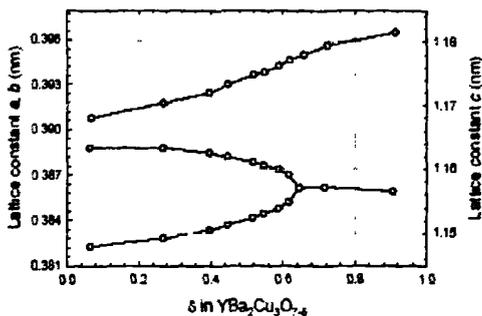


图 1-5 YBCO 晶格参数随氧含量 δ 的变化

图 1-6 YBCO 超导转变温度随氧含量 δ 的变化

2、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系^[10]

以 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) 为代表的

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=0,1,2,\dots$) 超导体结构最大特点是存在无公度调制结构 (incommensurate modulation structure), 化学成分不稳定使得精确测定其晶体结构很困难。尽管如此人们普遍认为 Bi 系超导材料结构是包含畸变的岩盐结构, 部分超导体 Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 晶体结构如图 1-7, 部分参数见表 1-2。

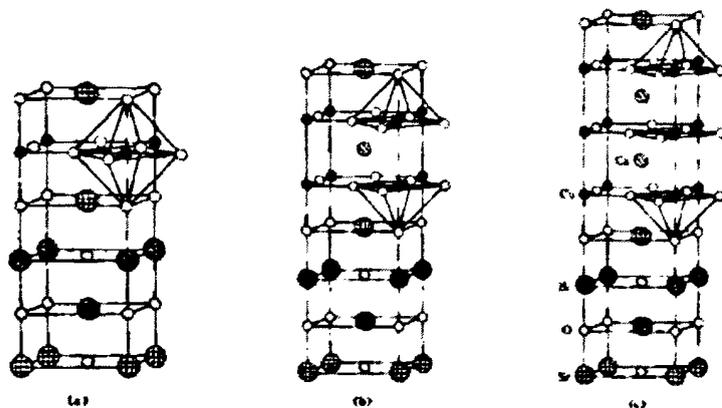


图 1-7^[10] Bi 系 HTSC 的晶体结构

表 1-2 Bi 系超导材料的晶格参数和超导转变温度

化学式	a(nm)	b(nm)	c(nm)	空间群	T_c (K)
Bi2201	0.5362	0.5374	2.4622	Amaa	10
Bi2212	0.54095	0.54202	3.09297	A2aa	85
Bi2223	0.38	0.38	0.71	I4/mmm	110

3、 $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (RE=Sm, Pr, Nd) ^[10]

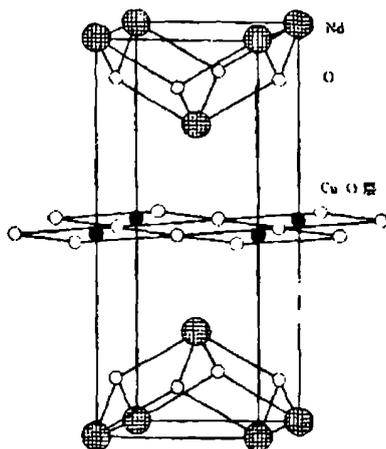


图 1-8^[10] $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 晶体结构示意图

Tokura 等 1989 首先报道了一系列 $RE_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 形式的电子型超导体, 其中 RE 代表稀土元素 Sm, Pr, Nd, 当 $x=0.15$, $\delta=0.01$ 时有最高 T_c 对应的超导转变温度分别为 15K, 17K, 24K。以 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 为例, 其空间群为 $I4/mmm$, 四角晶系, 随 Ce 掺杂量的增加 a 轴增加 c 轴减小, 当掺 Ce 量 $x=0.15$ 时只有 $\delta \geq 0.003$ 才有超导性, 当 $\delta=0.01$ 晶格常数 $a=35nm$, $c=1.207nm$ 。

1.4 超导带材的发展

大规模电力应用一直是超导材料最有前景的应用。将高温超导材料制成超导带材, 用于在高磁场下进行大功率的传输, 一旦高温超导带材投入工业应用, 将引起人类社会生产方式的再一次变革, 也将是解决人类能源应用问题的关键。

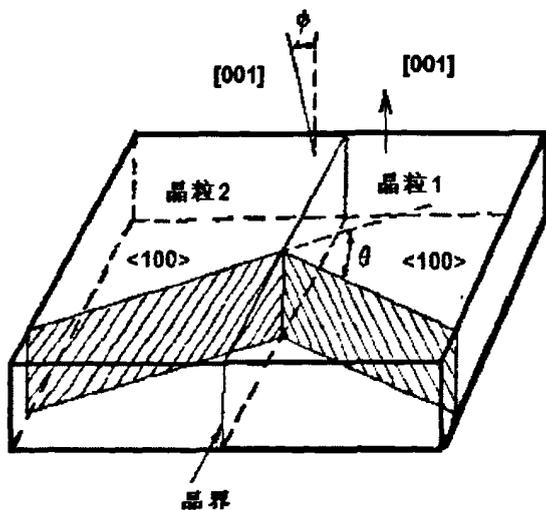


图 1-9 为 Dimos 所用的包含一个晶界的 YBCO 双晶体薄膜模型

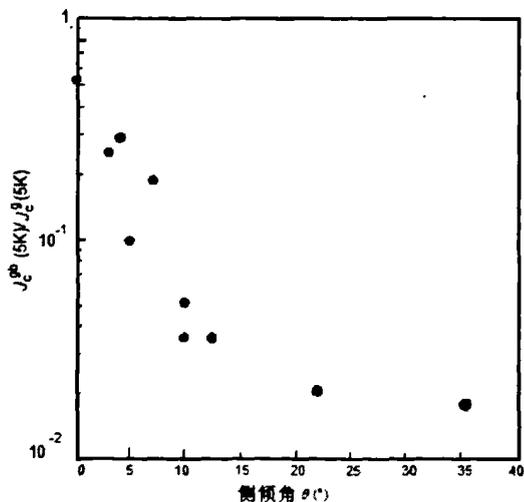


图 1-10^[11]晶界临界电流密度与晶粒内部临界电流密度比与晶界角的关系

然而, 高温超导体的相干长度非常小, 也即超导电子对中电子间的关联长度很小, 超导电流极易受到晶界的影响。Dimos 等人^[11,12]揭示了传输电流随晶界角的变化。结果显示, 这是一个指数的衰减关系, 见图 1-10。Dimos 实验中测到的晶界处电流密度 J_c^{gb} 与晶内电流密度 J_c^g 比值与晶界夹角之间的关系, 明显看到当晶界角接近零时, J_c^{gb}/J_c^g 比值接近 1, 说明小角度晶界对超导电流密度影响不大, 但是当晶界夹角 $\theta > 10^\circ$ 时 $J_c^{gb}/J_c^g < 10^{-1}$ 说明晶界处电流密度比晶粒内部电流密度小了一个量级, 当晶界夹角 $\theta > 10^\circ$ 时晶界处超导电流将会随晶界夹角的增大呈指数下降趋势。因此, 减小晶界角成为能

否制得高载流能力的超导带材的关键之一。考虑到高温超导材料的各向异性，制备双轴均择优取向（双轴织构）的超导带材成了必须解决的问题。

1.4.1 第一代高温超导带材

基于 Bi-2223 的第一代高温超导带材（一带）根据 Bi 系超导材料 Cu-O 面间较弱的耦合，采用银包套管（PIT）的方法，利用形变织构的方式制成了带材。但是，“一带”在现实应用中有一定的局限。一方面，使用大量的银，造价比较高；另一方面，Bi-2223 的载流能力及其不可逆场较传统超导体在液氦温区并没有优势。

1.4.2 涂层导体

相比 Bi-2223，高场下 YBCO 具有更高不可逆线和载流能力，不足之处是因为存在较强的 Cu-O 面耦合，YBCO 难以用相似的 PIT 法制成带材，考虑到织构的要求，外延薄膜生长技术成为 YBCO 制备技术的研究热点。另外带材的发展是以应用为最终目的的，即超导带材应该具备长带的尺寸且便于绕制成各种线圈和磁体，因此需要柔性的金属材料作为基底，在其上外延出织构的超导层。图 1-11 所示为涂层导体的结构。

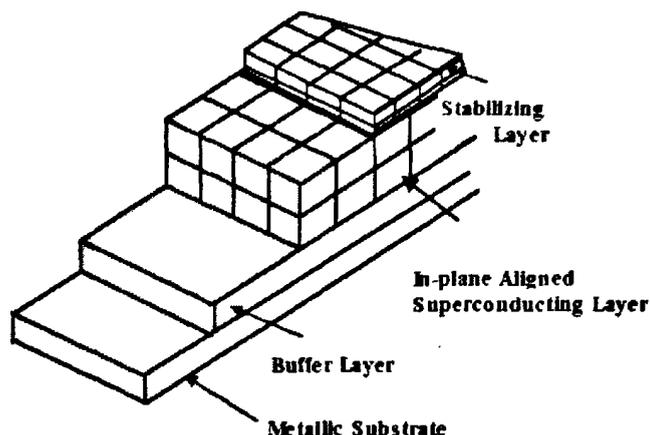


图 1-11 涂层导体结构示意图

涂层导体主要由金属基带（metallic substrate）、缓冲层（buffer layer）、超导层（superconducting layer）及表面保护层（protecting layer）组成，其中缓冲层可以是一层或几层。

对于金属基带，这里只介绍和化学外延生长相关的双轴织构的金属基带。采用轧制辅助双轴织构技术，利用形变加高温下退火，在结晶实现双轴织构，这样制得的基带称为轧制辅助双轴织构基带(RABiTS)^[13]，见图 1-12。基带在材料的选取上遵循晶格参数接近 YBCO；易形成双轴织构；导电导热性能好等原则，一般选用 Ag、Cu 和 Ni 及以上金属为主体的合金。

Ag 不但与 YBCO 超导层匹配良好,而且 Ag 有修复晶界提高 YBCO 的载流能力的作用,即便 Ag 扩散到超导层,对超导层也是有利的。另外,Ag 是天然的热和电的良导体,在超导层由于特殊原因而局部失超时,能够起到导电导热的作用。然而,Ag 的价格比较高,大量使用使得涂层导体性价变低,同时 Ag 质软,机械强度相对较低,在大规模电力应用中存在极大的安全隐患。单纯从价格上考虑 Cu 比 Ag 要低的多,而且导电导热性良好。但是,Cu 很容易在低温和低氧压环境下发生氧化,且形成孔洞脱落,难以形成保护膜。

现在公认最好的金属基底材料是 Ni 基合金^[13]。Ni 虽然导电导热性能不及 Ag 和 Cu,但其依然是热和电的良导体。同时,Ni 在 500℃以下的空气中能够形成 NiO 薄膜,防止进一步的氧化。更重要的是,Ni 相对 Ag 和 Cu 有很高的机械强度。当然,Ni 本身是铁磁体,单独作为基底材料应用将引发磁滞损耗。为此,Ni 基合金的研发吸引了大量的注意力。一方面,通过固溶方式引入的少量其它金属如 Ag、Mo、W、Cr 等使 Ni 不再导磁,另一方面也通过固溶强化进一步提高了基带的机械强度。现在用得最多的基带是含 5%W 的 Ni-5%W (简称 NiW) 合金基带^[15]。

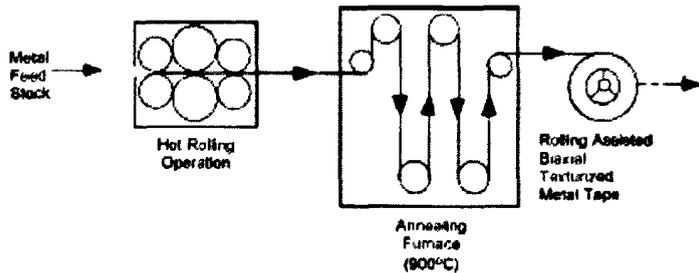


图 1-12^[14] 轧制辅助双轴织构基带制备工艺示意图

因为 Ni 向 YBCO 层的扩散是剧烈的,且 Ni 优先取代 CuO_2 面上的 Cu,这对于 YBCO 的超导电性将产生致命的破坏,所以在以 Ni 基合金为基带的涂层导体架构中,缓冲层的存在是必需的。缓冲层的作用如下^[16]:

- 1) 晶格的过渡和 YBCO 外延生长的模板。缓冲层材料晶格常数介于基底材料与超导层材料之间,减少基底材料与超导层材料由于晶格常数差异引起的应力。
- 2) 扩散壁垒作用,防止高温处理阶段基底材料中的一些有害元素扩散到超导层中降低材料超导性能,特别是 Ni 扩散到超导层严重抑制材料的超导性能。

3) 和基底及 YBCO 的化学兼容性好。显然, 缓冲层不能和金属基底以及 YBCO 发生剧烈的化学反应。

4) 一定的导电导热性。由于超导层局部的材料缺陷在工作状态可能会出现局部失超, 如果不能及时将电流分流和将产生的热导出, 将发生“雪崩”现象, 将涂层导体甚至整套设备完全毁坏。选择具有一定导电导热性的材料作为缓冲层, 可以起一定分流和导热的作用, 提高涂层导体工作的安全性。当然, 这不是必需, 保护层将主要承担这一作用。

1.4.3 涂层导体缓冲层材料

1、一氧化物 (MO)

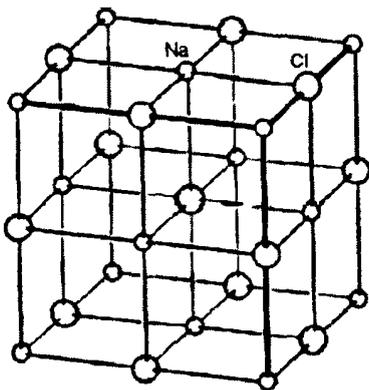


图 1-13^[17] 岩盐结构示意图

在过渡金属的一氧化物中, 岩盐(rock salt)结构是最常见的结构。在该结构中, 金属离子和氧离子均有八面体的配位, 见图1-13。其中, MgO和NiO常作为涂层导体的缓冲层材料。NiO在自氧化外延缓冲层中常充当第一层缓冲层的作用^[18]。在800℃左右的处理温区, NiO将沿着(200)方向织构生长。

2、二氧化物 (MO₂)

在二氧化物中, 最常见的结构是萤石和金红石结构。而在涂层导体缓冲层中应用最多的是萤石结构。如图1-14 (a) 所示的萤石结构中, 金属阳离子呈八面对称性, 而氧配位为四。其包含一个阳离子的立方密排阵列, 而其中的四面体顶点位置为阴离子占据。在涂层导体中应用最广泛的包含CeO₂、ZrO₂和钇稳定氧化锆 (YSZ)。

CeO₂被公认为最好的缓冲层材料, 其晶格和YBCO很匹配, 化学和热稳定性好, 并且和YBCO的反应不显著^[19]。现在临界电流密度较高的涂层导体的架构中大多包含CeO₂。其中用得比较多的架构包含YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/NiW, YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW, YBCO/CeO₂/La₂Zr₂O₇/NiW等^[20,21], CeO₂常作为最后一层缓冲层材料使用。而制备方法包括脉冲激光沉积、磁控溅射、化学溶

液沉积等诸多方法。当然， CeO_2 的不足在于其利用湿化学方法制备存在一个50nm左右的临界厚度，超出这一厚度，薄膜将会产生微裂纹，将形成扩散通道；而低于这一厚度，50nm又不足以单独充当扩散壁垒。因此， CeO_2 常在多层缓冲层结构中使用。

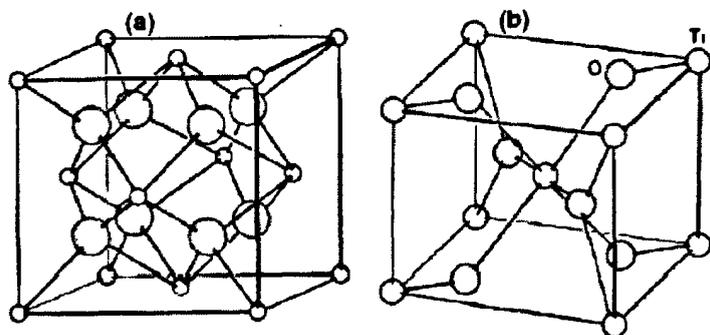


图 1-14^[17] (a) 萤石结构；(b) 金红石结构

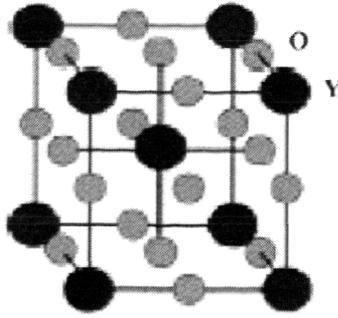
ZrO_2 薄膜的平整和致密性使其成为涂层导体缓冲层的重要候选材料^[22]。而且， ZrO_2 作为扩散壁垒，作用明显。另外，在大块织构的YBCO中常添加 ZrO_2 以提高高场下的载流能力， ZrO_2 和YBCO体系的反应产物 BaZrO_3 和YBCO的匹配良好，且化学兼容性好。从制备角度考虑，除了在有定向作用的IBAD或者ISD方法中， ZrO_2 很难在金属基带上形成稳定织构的立方相。

考虑到 ZrO_2 的扩散壁垒作用及其不稳定的立方相，少量立方的 Y_2O_3 的加入可以稳定 ZrO_2 的立方结构。YSZ可以很好地阻止基底和超导层的扩散。

3、三氧化物 (M_2O_3)

常见的三氧化物有方铁锰矿(bixbyite)。方铁锰矿结构可以认为是从萤石结构中取出了四个阴离子中的一个。在该结构中，金属阳离子具有扭曲的八面体配位。见图1-15。作为缓冲层材料，方铁锰矿结构的材料中最具应用缓冲层应用前景的是稀土氧化物：氧化钇 Y_2O_3 、氧化铕 Eu_2O_3 、氧化钆 Gd_2O_3 、氧化钐 Sm_2O_3 、氧化铈 Ho_2O_3 、氧化铒 Er_2O_3 等^[23,24]。

稀土元素作为YBCO (REBCO) 的组成元素，本身和YBCO具有很好的化学兼容性。如表1-3所示，稀土氧化物 RE_2O_3 的立方晶格从0.367nm变化到0.391nm，和REBCO系列有很好的匹配。另外，考虑到，稀土元素间非常相近的化学性质，三价阳离子半径，不同的稀土氧化物 RE_2O_3 之间形成固溶体从而略微调节晶格参数也是不难的^[24]。最后，在一种REBCO的基体中掺入少量的其它稀土元素形成序参量的涨落，将极大提高REBCO在高场下的载流能力。因此，选取不同于超导层的稀土元素作为缓冲层材料从而形成其它稀土元素的扩散源，是提高涂层导体的性能的可能途径。

图 1-15^[17]方铁锰矿结构表1-3 RE₂O₃和REBCO系列的晶格匹配关系

RE	$a(\text{nm})$	$a'(\text{nm})$	Mismatch with REBCO	
			$a(\%)$	$b(\%)$
Y	0.5302	0.374908	-1.78	-1.05
Nd	0.554	0.391737	1.20	-0.97
Sm	0.5463	0.386292	0.49	-0.99
Eu	0.5434	0.384242	0.12	-1.00
Gd	0.5398	0.381696	-0.83	-1.02
Dy	0.5332	0.377029	-1.43	-1.04
Ho	0.529	0.374059	-2.05	-1.05
Er	0.527	0.372645	-2.27	-1.06
Tm	0.525	0.371231	-2.54	-1.07
Yb	0.522	0.36911	-2.92	-1.08
Lu	0.52	0.367696	-3.37	-1.09

4、复合氧化物

在复合氧化物中，重点介绍钙钛矿结构和烧绿石结构的氧化物，包括钙钛矿结构的 SrTiO₃、SrRuO₃、LaAlO₃、LaMnO₃、BaZrO₃、BaSnO₃ 和烧绿石结构的 La₂Zr₂O₇ 和 Gd₂Zr₂O₇。

一般表达式为 ABO₃ 的钙钛矿结构如图 1-16 所示。其中阳离子 Aⁿ⁺（见图中 Ca）和十二个氧离子配位，阳离子 B^{m+}和六个氧离子配位，且一般来说 Aⁿ⁺的离子半径比 B^{m+}大。而且，在 A 位或 B 位经常出现混合价态的离子，同时，立方结构可能被扭曲，呈四方或者正交相。

SrTiO₃在超导薄膜和微电子薄膜制备上常常用作基底，是涂层导体一种很好的缓冲层材料^[25,26]。用化学溶液沉积方法已经成功制备出织构良好、表面致

密平整的缓冲层。而且，Ti位的Nb掺杂还可以显著提高SrTiO₃的导电性，一定程度弥补SrTiO₃导电导热性能欠佳的缺点^[27]。

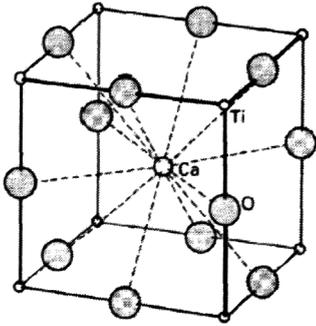


图 1-16^[17]钙钛矿结构示意图

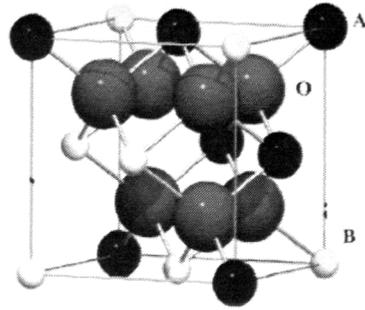


图 1-17^[17]烧绿石结构示意图

SrRuO₃在微电子薄膜制备上常常用作基底，而且具备金属的导电能力，是一种优良的缓冲层材料^[28]。近几年，利用物理沉积方法在Ni基带上制备双轴织构的SrRuO₃常有报道，但化学方法报道尚未见到。

LaMnO₃是近年来提出的一种导电缓冲层材料^[29-31]。特别是，La位的Ca或Sr掺杂为调节体系的电导率和晶格尺寸提供了空间。利用物理方法在Ni合金基带上已经得到了双轴织构致密的LaMnO₃和La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃缓冲层，并且其上沉积的YBCO的临界电流密度也超过了1MA/cm²。但是，化学方法制备LaMnO₃和La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃缓冲层相对较为复杂。

BaZrO₃和BaSnO₃作为ZrO₂及SnO₂添加到YBCO中反应的产物，和YBCO有极好的化学兼容性，同时晶格匹配好。化学方法制备BaZrO₃和BaSnO₃缓冲层的工作开展了不少，但目前结果尚不理想^[32-34]。

化学配比为A₂B₂O₇的烧绿石结构中，A一般为较大的三价阳离子，而B一般为较小的四价阳离子。如图1-17所示，烧绿石结构（空间群*Fd3m*）可以认为源自萤石结构（空间群*Fm3m*），通过生成有序的氧缺陷从而A的配位保持如萤石结构中立方同时B的配位退化成八面体。最常见的具有烧绿石结构的缓冲层材料包括La₂Zr₂O₇^[20,35,36]和Gd₂Zr₂O₇^[37]。

La₂Zr₂O₇ (LZO) 和Gd₂Zr₂O₇ (GZO) 的晶格参数很接近YBCO，同时Zr元素的存在使其具备阻挡扩散的功能。最近几年，基于LZO和GZO的两层缓冲层结构YBCO/CeO₂(MOD)/LZO(MOD)/NiW 和 YBCO/CeO₂(PLD)/GZO(IBAD)/Hastelloy大有取代YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/NiW、YBCO/CeO₂/YSZ/Y₂O₃/NiW等三层结构的趋势。

1.5 涂层导体的制备方法

涂层导体的制备方法从大体上可以分为需要真空设备的原位 (in-situ) 物理气相沉积方法 (PVD) 和无需真空设备的异位 (ex-situ) 化学溶液沉积方法 (CSD)。如表 1-4 所示。一般说来, 物理气相沉积方法制备的薄膜致密、表面平整, 孔洞和微裂纹少。但是, 化学组分的控制较为复杂, 设备较复杂, 成本高, 难以实现大规模高效率的沉积。相比较而言, 化学溶液沉积方法中由于有大量有机物的分解, 孔洞一般较多。相对而言, 化学溶液沉积方法容易实现大规模连续生产, 对设备的要求较低。

表 1-4 涂层导体制备方法

物理气相沉积方法	化学气相沉积方法	其它方法
脉冲激光沉积	溶胶凝胶 金属有机物沉积 混合法 其它化学溶液沉积方法	自氧化外延 金属有机物化学气相沉积液 相外延 气雾分解
电子束蒸镀		
离子束辅助沉积		
倾斜基带沉积		
热蒸镀		
分子束外延		

1.6 化学溶液沉积法

1.6.1 外延生长机理

外延生长机理^[38-40]:

外延薄膜生长是指在基片上生长出一层晶体取向一致并且与基片晶体取向有一定关系的异质或同质材料的单晶或准单晶薄膜, 薄膜的生长遵循固态相变形核生长理论。固态相变中相变驱动力是新生相与原来相的吉普斯自由能差, 相变阻力是新相与原来相的新增表面的表面能以及新相体积变化的体积畸变能, 所以整个新相产生的驱动力可用 (1-2) 式表示, 其中 ΔG_v 表示单位体积吉普斯自由能差, A 表示新增加的界(表)面面积, γ 单位面积表(界)面能, ΔG_E 新相单位体积畸变能

$$\Delta G = -\Delta G_v + A \cdot \gamma + \Delta G_E \quad (1-2)$$

假设新相呈球状, (1-2) 式可改写为

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_E) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1-3)$$

由热力学第三定律可知 $\Delta G > 0$ 时相变不会自发发生且新相不稳定, 当 $\Delta G < 0$ 时相变自发进行, 新相处于稳定状态, $\Delta G = 0$ 是临界态。从式 (1-2)

可以发现 ΔG 是晶粒尺寸 r 的函数, 对 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 求解得

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_E} \quad (1-4)$$

r_c 就是新相晶核能够存在的最小尺寸, 定义为晶粒临界尺寸如图 1-18(a),

由小尺寸晶粒长大到临界尺寸的过程称为晶自由形核, 晶核小于该尺寸会自动消融而大于该尺寸会自发长大。定义单位时间, 单位体积母相中形成的新相晶核数为形核率。

设 ΔG_n^0 为标准状态时在母相中形成一个原子数为 n 的新相晶核时自由焓的变化; N 为单位体积母相的原子数, 则平衡状态下原子数为 n 的晶核浓度 C_n 为:

$$C_n = N \exp(-\Delta G_n^0 / KT) \quad (1-5)$$

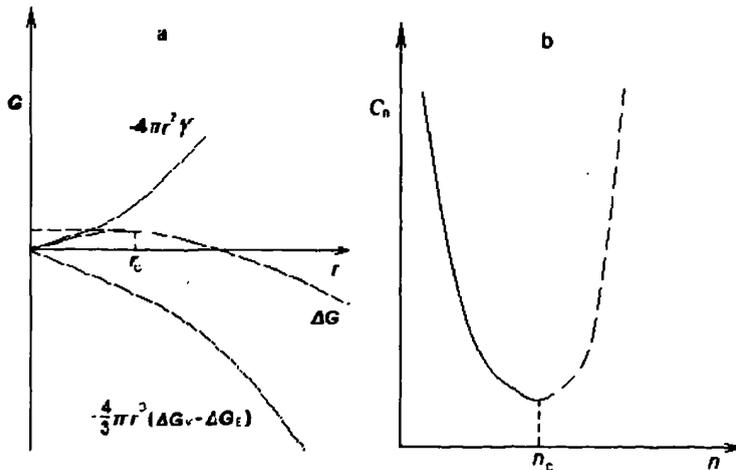


图 1-18 (a) ΔG 与晶粒尺寸的关系示意图; (b) 晶核平衡浓度 C_n 与 n 关系

如图 1-18(b) 当 $n > n_c$ 时晶核将自发长大成晶体, $n < n_c$ 时晶核不稳定将瓦解但与此同时又不断形成新的晶核。 $n = n_c$ 时晶核处于临界状态, 要成为晶体必须再吸收一个原子, 设单原子进入具有临界尺寸晶核的概率为 β 则形核率为:

$$I = \beta C_{n_c} \quad (1-6)$$

由于 β 与近邻新相晶核界面的母相原子数 s , 振动频率 ν , 母相原子跳向新相

几率 f 及跳向新相的原子因弹性碰撞跳向母相的几率 P 成正比, 此外在跳动时还要克服高度为 Q 的位垒, 故还因与 $\exp(-Q/KT)$ 成正比, β 与各因素关系可表示如下式:

$$\beta = vsfP \exp(-Q/KT) \quad (1-7)$$

(1-7) 式代入 (1-6) 式得到

$$I = vsfPN \exp\left(-\frac{\Delta G_n^0 + Q}{KT}\right) \quad (1-8)$$

尽管尺寸大于临界尺寸 r_c 的晶核在热力学上处能量降低方向, 理论上能够稳定存在并自发长大成晶体, 但是晶核的形成同时是动态平衡过程, 一些临界晶核得到原子成为能自发长大晶核的同时使临界晶核浓度下降, 与此同时又通过不断热激活形成新的临界晶核, 当这过程达到平衡时出现稳定状态。显然此时的临界晶核浓度降低于平衡态临界晶核浓度 C_{nc} , 此外大于临界尺寸的晶粒也有可能重新瓦解消失, 这两个因素导致形核率下降, Beck 和 Doring^[41]及 Zeldovich^[42]考虑了这些因素导出了稳态时形核率 $I_{\text{稳}}$ 为, 其中 Z 为 Zeldovich 非平衡因子。

$$I_{\text{稳}} = Z\beta C_{nc} \quad (1-9)$$

$$Z = \left[-\frac{1}{2\pi KT} \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 n^2} \Bigg|_{n=n_c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-10)$$

将 (1-10) 代入 (1-9) 式合并常数项得:

$$I_{\text{稳}} = I_0 \exp\left(-\frac{Q + \Delta G^*}{KT}\right) \quad (1-11)$$

(1-11) 式表明, 如相变是在冷却过程中发生的, 随转变温度降低, 过冷度增加, 形核率先增加后减小, 如相变是在加热过程中发生则转变温度升高过热度增加形核率不断增加。

1.6.2 化学溶液沉积技术

化学溶液沉积 (CSD) 氧化物薄膜的工作始于上世纪80年代。而 Fukushima 等人^[43]利用金属有机物沉积 (MOD) 方法, Budd 等人^[44]利用溶胶凝胶 (sol-gel) 方法成功制备了和对应的块体材料相近性质的铁电钛锆酸铅 (PZT)。从此, CSD 成为氧化物薄膜制备的一种重要手段引起了越来越多的关注^[17,45]。

相比传统的物理气相沉积手段, CSD 的主要优势在于: (1) 易于通过调整起始反应物的用量控制产物的化学计量比, 从而保证均匀性; (2) 相对较低

的处理温度；（3）价格低廉，适合大规模生产；（4）对仪器设备要求较低，成相控制相对简单。

1.6.2.1 一般流程

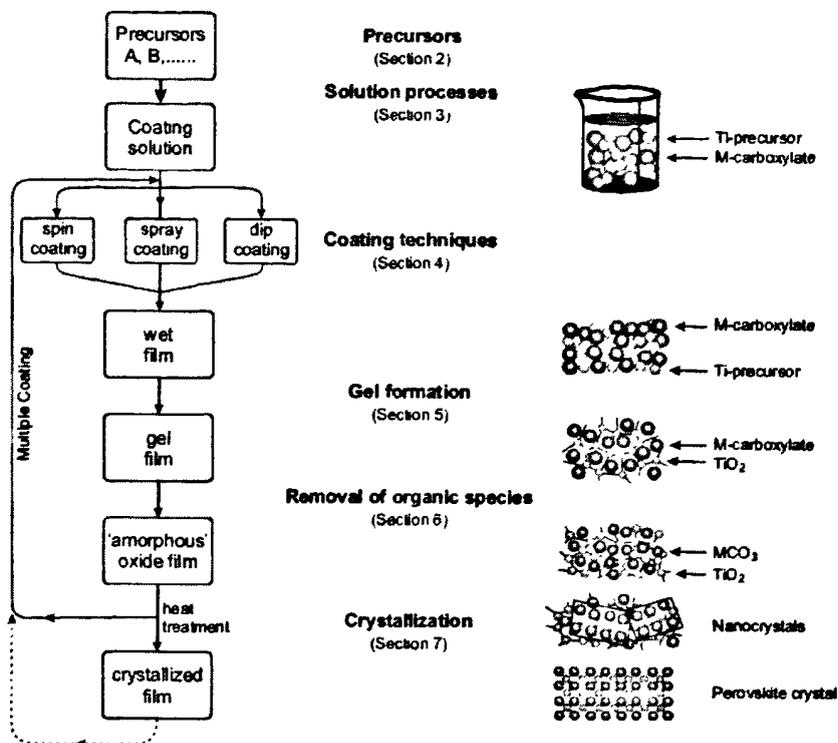


图 1-19^[45] 典型 CSD 方法的工艺流程图

整个工艺始于前驱溶液的制备，前驱物一般为盐，包括羧酸盐、醇盐等有机盐和硝酸盐。前驱物按正确的化学配比溶解于适当的溶剂。当然，如果某种组分的易挥发或者和基底的扩散相对严重甚至大量二相粒子的生成无法避免，可以对起始化学配比适当调整。其次，通过一定的涂敷技术如旋转涂敷（spin coating）或者浸涂（dip coating）将溶液涂敷到基底上。这样得到的湿薄膜经过干燥、热分解、结晶成相及可能的后退火处理，得到需要的氧化物薄膜。整个工艺流程见图 1-19。

1.6.2.2 CSD 方法的分类

化学溶液法通过将前驱物或溶液混合通过搅拌或加热配制。起始原料之间的化学反应取决于溶液制备条件和化合物的反应活性。前驱物不同，溶液的凝胶行为也不同，热处理中的反应类型也有很大不同，由此，可以将 CSD 制备氧化物薄膜的方法分为以下几类：

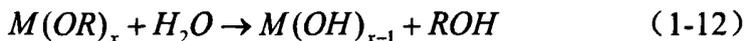
- （1）传统的溶胶凝胶（sol-gel）法。Sol-gel 法以醇盐为前驱物，醇盐会发生水解和缩聚反应。

(2) 金属有机物沉积 (MOD) 法。MOD 法以金属羧酸盐为前驱物, 羧酸盐不发生显著的缩合反应。

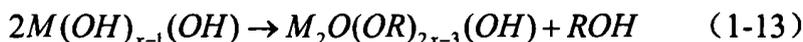
(3) 混合法 (hybrid) 法。Hybrid 法的某些步骤中有缩合反应, 而前驱物包含多种金属有机盐 (包括醇盐和羧酸盐), 它们之间通过螯合反应形成稳定有黏度的溶液。

1、Sol-gel 法

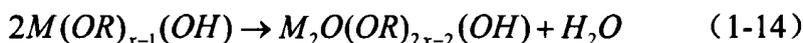
在 sol-gel 法^[49]中, 最常见的过程是如下的水解:



缩合 (去醇)

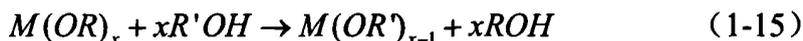


缩合 (去水)



在含多种醇盐的热力学过程中, 对反应活性小的醇盐进行预水解 (pre-hydrolysis) 以提高溶液的均匀性。

另外, 溶液中的醇交换反应可以降低起始原料的水解活性, 见式 (1-15)。



虽然通过精确的控制, sol-gel 法的可重复性可以得到很好保证。但是, 对于非化学行内人士, sol-gel 法的操作过程是很复杂的。

2、MOD 法

在 MOD 法中, 长链的羧酸盐和二酮盐 (β -diketonate) 常用作起始反应物。过程包括将金属有机物简单地溶于溶剂中, 比如二甲苯, 并将不同溶液混合形成需要的化学配比。一般说来, 起始原料对水不敏感, 不会发生 sol-gel 法中的低聚反应, 因此溶液中的前驱物和起始原料很接近, 可以简单地将溶液认为是起始原料和溶剂的简单混合。因此, 整个溶液制备过程很直接, 便于非化学专业人士的完成^[32]。

与 sol-gel 法相比较, MOD 法的不足在于:

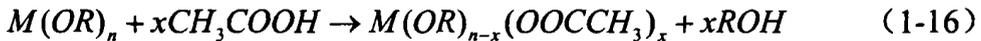
- a) 较大的有机分子因为大量质量损失和收缩可能导致薄膜热处理中的裂纹;
- b) 前驱物的反应活性小, 因此难以通过控制前驱物的反应得到想要的前驱物性质, 即难以修饰前驱物溶液的性质从而修饰最终薄膜的结构和微结构性质。

现在在传统的 MOD 法基础上, 开发了一套新的 MOD 法。新的 MOD 法适用短链的羧酸盐比如乙酸盐和有螯合作用的二酮比如乙酰丙酮作为螯合剂。螯合剂的使用可以在形成单体化合物同时减少溶液中的有机物含量, 从

而减少了质量损失和降低了裂纹出现的可能性。当然，在新 MOD 法中，要考虑溶液老化问题。

3、Hybrid 方法

Hybrid 法也可以称为螯合法(chelate process)。Hybrid 法主要针对复合氧化物如钙钛矿结构的氧化物^[45]。在这里，对于其中一种金属阳离子适用金属醇盐作为前驱物。不同于 sol-gel 法，本方法很大程度决定于醇盐和其它原料（称为螯合剂，比如乙酸、乙酰丙酮和胺）反应带来的分子修饰。在 Hybrid 法中，也有短链的低聚物生成。最常见的螯合剂是乙酸，其中缩合反应作用明显，见式 (1-16)。



使用螯合剂的首要原因在于减小醇盐的反应活性，这使得可以在空气环境中制备溶液。螯合剂还可以对前驱物进行分子修饰，从而控制溶液的结构和性质。相对 sol-gel 法，混合法的溶液合成相对简单，且无需蒸馏和再搅拌。当然，在整个溶液制备过程中的化学反应是相当复杂的。因此，控制前驱物结构也是相当复杂的。这一定程度补偿了制备过程带来的优点。

4、Pechini 法、柠檬酸盐法、硝酸盐法

虽然 sol-gel、MOD、Hybrid 等方法在制备氧化物薄膜的工艺已经很成熟，但制备氧化物的其它化学方法也是值得研究的。这里介绍 Pechini 法、柠檬酸盐法和硝酸盐法。

在 Pechini 法中，硝酸盐溶于水中，随后加入柠檬酸充当螯合剂，通过形成多碱酸 (polybasic acid) 螯合金属离子。再往其中加入多羟基的醇，比如己二酸乙二醇，从而形成了酯化物。通过控制加入的多羟基的醇和多碱酸的相对比例，可以控制前驱溶液中的聚合物分子量。

柠檬酸盐法和 Pechini 法类似，只是其中不加入多羟基的醇形成聚合物。而在硝酸盐法中，金属硝酸盐直接加入水中或者醇中，不加入其他试剂。当然，随之而来的问题是：(1) 黏度不够，难以形成浸润；(2) 起始原料极易再结晶析出。

5、其它方法

除了上述的 CSD 法，还有一种常用的高分子辅助化学溶剂沉积法 (PACSD)^[46-52]。其中，金属前驱物和可溶性高分子混合溶解于溶剂中，形成黏度适当的溶液。高分子起的作用是：1) 包裹在金属离子周围，防止其相互反应；2) 保持金属离子在溶液中的均匀分布。这类溶液可以保持数月的稳

定而没有老化现象。

PACSD 法和 sol-gel 法等 CSD 法的区别在于高分子在溶液中的作用。在 PACSD 法中, 高分子有两重作用。其一, 控制溶液浓度, 同时可溶性的高分子分子可以控制溶液黏度。其二, 高分子充当金属前驱物间的联合剂(binding agent)。这样, 可以制备较传统 CSD 方法更厚无裂纹的薄膜。

1.6.2.3 化学溶液沉积方法制备涂层导体的缓冲层

较高的制备成本(尤其是缓冲层)制约着涂层导体长带从实验研究走向实际应用。CSD 法的制备技术, 在成本上相对较低, 是制备缓冲层比较好的选择之一。

在缓冲层材料中, 人们对二氧化物的研究很多, 尤其是 CeO_2 被公认为最好的缓冲层材料, 除了晶格和 YBCO 超导层匹配很好外, 化学和热稳定性也很高。采用 CSD 方法制备 CeO_2 缓冲层的报道有很多。Bhuiyan 等人^[19]以乙酰丙酮铈为原料制备 CeO_2 。利用轮到轮(reel-to-reel)的方法, 在 Ar-4\%H_2 气氛中 1150°C 处理 10 分钟得到的 CeO_2 立方织构最佳。Morlens 等人^[53]利用铈的乙基己醇盐(ethylhexanoate)在 $800-900^\circ\text{C}$ 的温区得到了双轴织构的 CeO_2 。而 Wesolowski 和 Cima^[54]利用聚乙烯醇(PVA)为高分子添加剂辅助沉积了 c 轴织构的 CeO_2 , 这是高分子辅助沉积法在缓冲层制备方面的首个报道。Wang 等人^[55]以硝酸亚铈为原料分别在单晶 YSZ 和双轴织构 Ni 基带上沉积了立方织构的 CeO_2 。Okuyuchu 等人^[56]在丁醇铈(IV)的基础上, 在 1150°C 得到了双轴织构的 CeO_2 。Akin 等人^[21]以乙酸铈和锆酸四丁酯为原料, 制备了多层结构 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 中的 YSZ, 处理在 Ar-4\%H_2 气氛中 950°C 进行。采用 CSD 法制备稀土氧化物缓冲层的研究也很多。E.Celik 和 Okuyucu 等人在 RABiTS 基带上成功制备了 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Gd_2O_3 等稀土氧化物^[57-60], 还通过固溶体对 RE_2O_3 的晶格进行了修饰^[23,24], 使其更接近 YBCO 的晶格。Liu 等人^[61]也利用含氟化学方法成功制备了双轴织构的 Y_2O_3 。

复合氧化物的 CSD 法制备主要集中在 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 上, Salama 及其领导的小组^[62-64]从 1999 年开始进行 RABiTS 镍基合金基带上 SrTiO_3 的制备工作, 一般以乙酸锶和异丙醇钛或者钛酸四丁酯为原料, 在 Ar-4\%H_2 气氛中 $900-1100^\circ\text{C}$ 进行处理。Zhu 等人^[25,65,66]跟踪并发展了 Salama 等人的工作, 利用类似的前驱物研究了 SrTiO_3 双轴织构 Ni 基带上的制备工作, 并研究了热处理工艺、诱导层生长、前驱浓度对薄膜质量的影响。 BaZrO_3 作为缓冲层材料的化学溶液制备 2004 年前报道较多, 近三年没有报道。

Paranthaman 等人^[33]和 Takechi 等人^[34]分别基于环烷酸盐制备了双轴织构的 BaZrO_3 缓冲层。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是近年研究最多的缓冲层材料。Chirayil 等人^[35]首先进行了 LZO 的化学制备研究,并在立方织构的 RABiTS 基带上成功利用镧的异丙醇盐和锆的正丙醇盐为前驱物制备了双轴织构的 LZO 缓冲层。接着, Sathyamurthy 等人^[67,68]开展了深入研究,并将制备工艺扩展到长带技术上。Knoth 和 Engel 等人^[20,69,70]改善了前驱物体系,得到了乙酰丙酮盐作为前驱物的连续制备技术。另外,其他复合氧化物如 LaMnO_3 ^[31]、 BaSnO_3 ^[34]、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[37]、 RE_3TaO_7 ^[71]和 RE_3NbO_7 ^[72]的 CSD 法制备也有报道。

综上所述,采用CSD法制备缓冲层较为成熟的工艺主要是多层结构,比如 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ ^[73], 以及 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ 和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{CeO}_2$ ^[74]。其中,最后一层 CeO_2 被公认为最好的外延模板,而前面的模板一般充当扩散阻隔的作用。而从经济适用的化学方法制备的角度考虑,开发一种单一的缓冲层材料仍然是人们所希望的。但是, CeO_2 难以充当单层缓冲层的作用。特别是采用化学溶液方法中制备得到的 CeO_2 的临界厚度为 50nm, 超过了该厚度则产生微裂纹从而导致镍大量从微裂纹处扩散入超导层; 若不足该厚度, 则难以满足充当扩散阻挡的界面^[75]。目前的一个研究趋势就是如何将 CeO_2 的厚度做厚, 让其充当单一缓冲层。Xiong 等人^[76]利用 PLD 方法沉积了 Ce 金属层于 Ni-W 基带上, 并利用氧化的方法制备了 300nm 厚的 CeO_2 单一缓冲层。除了物理方法外, 一种较为有效的方法是在 CeO_2 中掺入 RE_2O_3 。Zeng 等人^[77]用 MOCVD 的方法沉积了 800nm 厚的 20% Sm 掺杂的 CeO_2 。

同时, 超导界仍然在探索新的缓冲层材料。美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 的 Bhuiyan 等人提出了烧绿石结构的 RE_3TaO_7 ^[69]和 RE_3NbO_7 ^[70]用作新的缓冲层材料, 并成功利用 MOD 法制备出外延的缓冲层。美国橡树岭国家实验室的 Aytug 等人^[29,30]提出了 LaMnO_3 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为缓冲层。另外, Aytug 等人^[78]还提出了 $\text{SrRuO}_3/\text{LaNiO}_3$ 多层缓冲层结构。

然而上述缓冲层材料的发展困难重重: 其一, 1000℃ 左右的热处理温度阻碍了它们的实用化发展。如果能够开发出一系列新的能在较低的温度范围制备缓冲层材料, 那将大大降低涂层导体缓冲层的制备成本。其二, 制备过程选用金属有机盐, 比如, 戊二醇盐 (pentanedioate), 甲氧基乙醇盐 (methoxyethoxide), 异丙醇盐 (isopropoxide), 正丙醇盐 (n-propoxide), 乙酰丙酮盐 (acac), 乙醇盐 (ethoxide), 丁醇盐 (butoxide), 乙酸盐 (acetate) 等, 不但稳定性不高且价格昂贵, 这也成为制约缓冲层发展的一个重要因素。为了降低制备成本, 简

单便宜的有机物体系的探索也成为研究的热点。从化学溶剂沉积的机理上看，有机盐和无机的硝酸盐在经历了涂敷、分解之后均能够分解生成相应的氧化物。相较而言，有机盐的分解温度较低且一般黏度较大，容易形成胶体，而硝酸盐难以形成胶体。但从另外角度考虑，可以利用有机物辅助沉积的方法实现黏度。通常采用高分子辅助方法，利用可溶性高分子溶于前驱溶液。高分子于其中可充当分散均匀、络合、提供黏度的作用。

1.7 本论文的主要内容

本课题致力于研究新开发的可能的缓冲层材料 REBiO_3 的性质，探索 REBiO_3 的低成本的非真空沉积技术，主要研究了用高分子辅助化学溶液沉积（PASCSD）法制备出高致密度，高织构的 REBiO_3 薄膜的工艺。

PASCSD 法制备 REBiO_3 缓冲层的过程大致分为：

- (1) 寻找合适的前驱溶液；
- (2) 以晶格相似的单晶片为模板摸索工艺；
- (3) REBiO_3 在 Ni 合金基底上的制备。

第 2 章 实验方案及分析检测

2.1 实验方案

REBiO_3 (RE=除掉Ce和La以外的La系元素, 外加Y) 是我们实验小组新研究开发的一系列可能的涂层导体用新型缓冲层材料^[79,80]。本课题致力于采用高分子辅助化学溶液沉积(PACSD)法制备出高致密度、高织构的涂层导体用新型缓冲层薄膜 REBiO_3 (主要研究了 YBiO_3 、 DyBiO_3 、 HoBiO_3 、 SmBiO_3)，并研究其性能。首先，我们制备了 REBiO_3 的粉体，对 REBiO_3 的性质进行研究；而在制定实验方案之前，首先需要了解涂层导体的两种制备工艺路线：一种是采用RABiTS(轧制辅助双轴织构法) 制备出双轴织构的Ni 基合金如图2-1 (a) 所示，其上外延生长缓冲层和超导层；另一种工艺是在多晶基带(比如哈氏合金、不锈钢等)上，采用离子束辅助沉积法(IBAD)或倾斜基带沉积法(ISD)生长处双轴织构的缓冲层，其上的超导层采用气相外延技术制备，结构见图2-1 (b)。对比两种工艺，第一种工艺利用形变织构形成双轴织构的Ni合金基带，再通过气相外延或固相外延形成缓冲层和超导层；第二种工艺采用IBAD 技术，利用离子束的定向作用，制备出织构化的缓冲层，后续的超导层利用气相外延方法成。显然，第一种工艺采用了非真空的制备技术，更利于降低成本和推广应用。

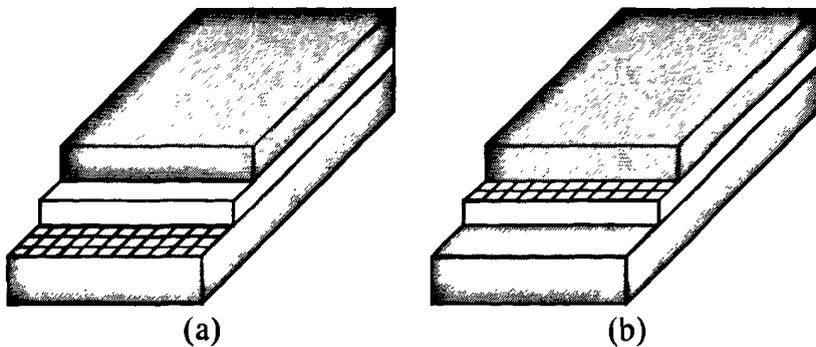


图 2-1 涂层导体的两种结构

具体工艺沿用业内的常规做法：

- (1) 以晶格相似的单晶片为模板，摸索新型缓冲层 REBiO_3 的工艺；
- (2) REBiO_3 在 Ni 合金基底上的制备；

另外，我们也研究了高分子辅助化学溶液沉积(PACSD)法在 Ni 基合金上制备传统的缓冲层 CeO_2 。

2.1.1 REBiO₃ 新型缓冲层材料的性质研究

REBiO₃ 新型缓冲层材料的晶体结构和晶格参数（赝晶格参数）接近于 YBCO 的体系。我们制备了 REBiO₃ 固体粉末用来检验材料的晶体结构；另外通过对 REBiO₃ 粉末不同温度不同气氛下的热处理考查该材料的晶体结构的稳定性，同时了解材料的熔点范围。将制得的粉体压成片状，便于对 REBiO₃ 材料的电性质和磁性质的研究。

2.1.2 REBiO₃ 在单晶片上的制备

REBiO₃ 在单晶基片上的制备主要包含以下步骤：

(1) 单晶基片的选择；(2) 胶体的制备；(3) 薄膜的涂敷；(4) 热处理。

其中，胶体的制备采用了两种方法，一种为含水的高分子辅助化学溶液沉积，高分子添加剂为聚乙烯醇（PVA），另一种为无水的高分子辅助化学溶液沉积，高分子添加剂为聚丙烯酸（PAA）或聚甲基丙烯酸（PMAA）。

2.1.3 REBiO₃ 在 Ni 合金基底上的制备

首先，我们研究了在 Ni 合金基底上直接外延 REBiO₃，但是发现制备起来比较困难，所以，考虑了这样一个缓冲层的架构 REBiO₃/NiO/NiW，其中，NiO 利用自氧化外延（SOE）的方法制备，而 REBiO₃ 则利用类似于单晶基片上的制备技术沉积。整个结构的制备主要包括以下的步骤：(1) Ni 合金基底的处理和清洗；(2) 立方织构 NiO 的制备；(3) NiO 上 REBiO₃ 的制备（类似于单晶基片上的制备技术）。

2.2 分析检测

缓冲层在制备过程中性能表征主要包括以下手段和仪器，见表 2-1。

表 2-1 实验仪器和用途

编 号	仪 器	用 途
1	X 射线衍射仪	晶体结构表征和织构
2	扫描电子显微镜	表面形貌
3	原子力显微镜	表面起伏
4	差热分析仪	差热分析
5	介电测试	样品介电性质
6	膜厚测量仪	薄膜厚度

2.2.1 晶体结构和织构

2.2.1.1 样品的晶体结构

样品的晶体结构的 X 射线 θ - 2θ 扫描在帕纳科 X 射线衍射仪 X'Pert PRO 进

行，X射线由Cu-K α 产生，波长为1.54 Å。同时，利用其配送的XRD数据库进行图谱对照和相成分的确证，仪器见图2-2。

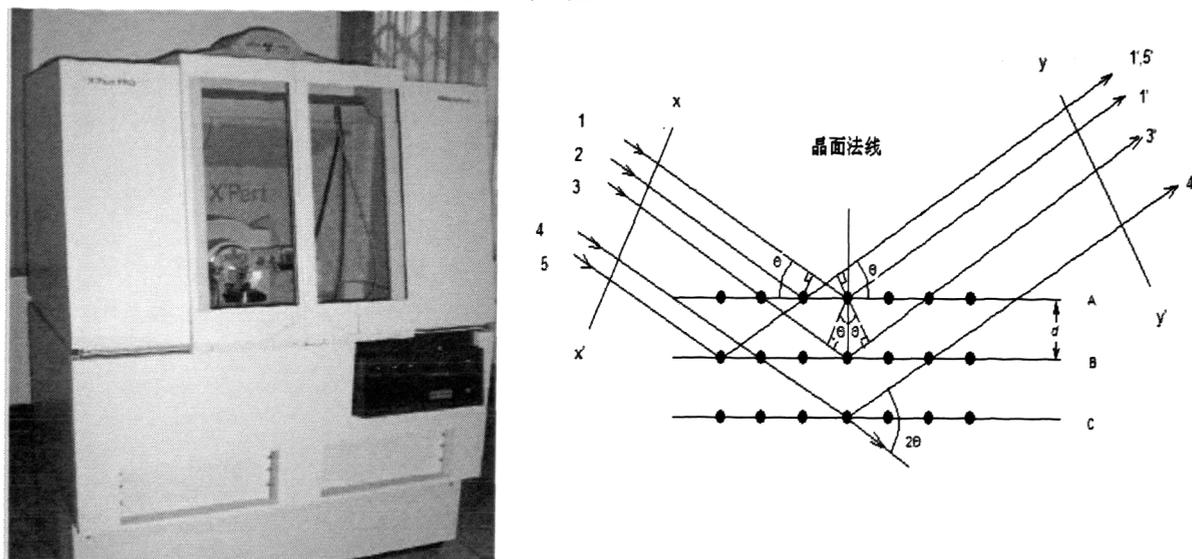


图 2-2 帕纳科 X 射线衍射仪 X'Pert PRO 照片和 X 射线衍射发生过程示意图

X 射线衍射的基本原理：X 射线是由高速运动着的带电（或不带电）粒子与某物质相撞后突然减速，与该物体中的内层电子相作用产生的，其本质与可见光、红外线、紫外线相同，均属电磁波，同时具有波动性和粒子性特征，波长较可见光短，约与晶体的晶格常数为同一量级，在 10^{-8} cm 左右。

X 射线衍射是利用 X 射线入射到晶体材料上，通过晶体光栅产生衍射花纹，通过分析衍射花纹来间接分析材料晶体结构相组成的手段，如图 2-2。

由同一点光源发出的几束 X 射线振动方向，频率，相同位移一定时，当满足 (2-1) 式关系时将发生衍射：

$$2d \sin \theta = n\lambda (n=1,2,3\dots) \quad (2-1)$$

(2-1) 式是著名的布拉格方程，其中 d 是 (hkl) 晶面间的晶面间距， θ 是 X 射线入射角， n 为任意正整数， λ 为入射 X 射线波长。对一确定的晶面族（晶体取向一致的一系列晶面）只有当入射角 θ 取一特定值使得晶面族中不同晶面散射的 X 射线波程差为该射线波长差整数倍时衍射才会发生。

所有晶体材料的原子都呈规则的周期性排列顺序，可起到光栅作用；不同材料由于其成分不同（原子种类不同，化学剂量差异）其晶胞结构（能反映晶体周期性的最小结构单元）各不相同，当入射 X 射线波长一定时衍射花纹只和材料的晶体结构特征有关，特定的材料对应特定的衍射花纹，所以其衍射花纹能够反映晶体材料内部晶体结构并通过衍射图的核对进行材料相组

成识别。

2.2.1.2 样品的织构

样品的织构的精确表征 Φ -扫描、摇摆线和极图均在北京大学物理学院进行。仪器为装配有四晶体单色器的 Philips XRD 衍射仪, X 射线由 Cu-K α 产生, 波长为 1.54 Å。织构表征示意图见图 2-3。

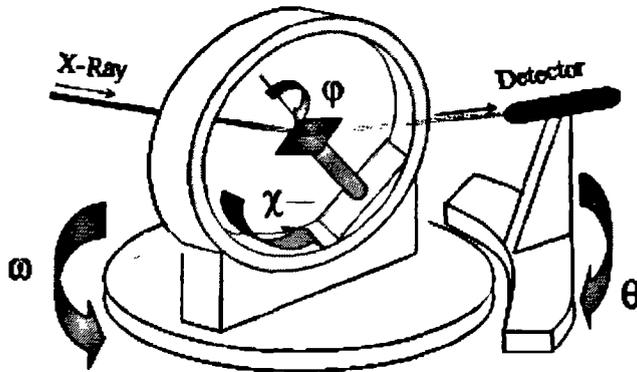


图 2-3 织构表征示意图

2.2.2 微结构和表面形貌

2.2.2.1 微结构和平均成分

样品的表面形貌借助扫描电子显微镜的二次电子像观察, 如图 2-4 所示。对于比较规则的样品, 我们也利用断面来观察薄膜的厚度和断面形貌。另外, 利用扫描电子显微镜装配的电子能量色散谱(EDS)进行成分的初步判定。

二次电子是在入射电子束作用下被轰击出来并离开样品表面的样品的核外电子, 利用样品二次电子信号所成像称为二次电子像。二次电子只能从样品表面层 5~10nm 深度范围内被射入电子束激发出来, 在大于 10nm 时, 虽然也有自由电子产生但是由于能量较低且平均自由程较短不能弹出表面, 只能被样品吸收。

二次电子数量与样品原子序数没明显关系, 但是二次电子对微区表面的几何形状十分敏感。若入射电子进入了较深部位, 虽然也能激发一定数量的自由电子, 但因二次电子产生位置离表面远 (大于 10nm), 自由电子只能被表面吸收而无法溢出表面, 二次电子数量减少。扫描电子显微镜内部信号探测器接受不同微观表面产生二次电子的数量, 根据不同的二次电子强度绘出样品表面不同衬度的二次电子相图, 一般二次电子产生额少的区域亮度小, 二次电子产生额多的区域亮度大, 所以在二次电子像中平整表面, 深的裂纹、凹区呈暗色而凸出, 小颗粒呈亮色。

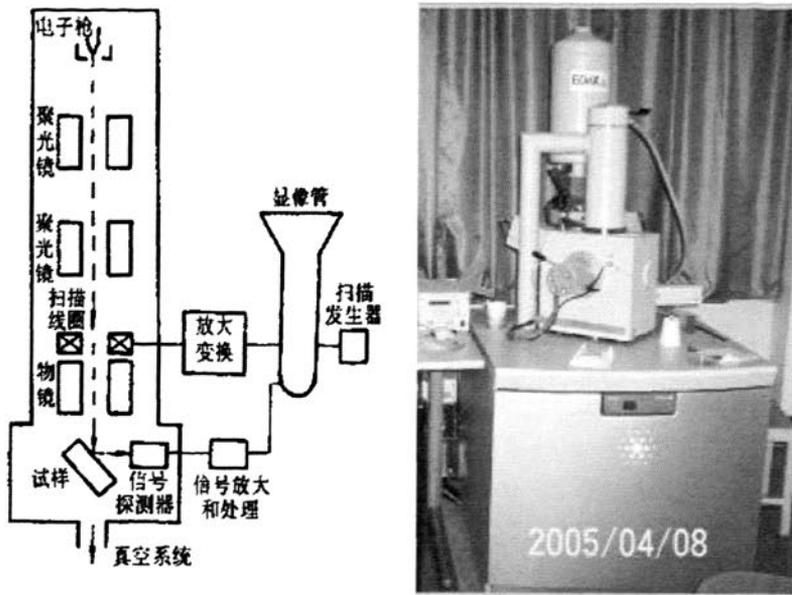


图 2-4 SEM 结构示意图和扫描电子显微镜照片

背散射电子是被固体样品中的原子核反射回来的一部分入射电子，包括弹性散射电子和非弹性散射电子，不过参与成像的主要是发生弹性散射的那部分电子。背散射电子成像原理和二次电子像类似，不过背散射电子能量高所以探测深度可以到几百纳米量级，同时由于能量高背散射电子走直线路径，对于背向检测器的样品表面，监测器收不到信号呈阴影区。另外背散射电子是在一个较大作用体积内被入射电子激发出来的，成像单元大，所以背散射电子像用于形貌观察时分辨率要远低于二次电子像，只适合低倍较大范围的形貌观察。

利用扫描电子显微镜进行成分分析，当入射电子束把样品原子核内层电子激发或电离后，原子核外层电子跃迁将到内层以填补空位，其多余的能量以 X 射线形式释放，这样的 X 射线称为特征 X 射线，对一定的元素的原子有唯一的特征 X 射线谱对应，因此通过探测特征 X 射线谱可以对样品成分进行定性分析。

除此特征 X 射线谱外，在原子序数 Z 小于 40 范围内，背散射电子产额对样品原子序数十分敏感，样品原子序数大则背散射电子产额高，背散射电子像中重元素富集区亮，轻元素富集区暗，所以背散射电子像也可用于样品成分定性分析，只是相对特征 X 射线谱而言，背散射电子像只能用于低倍较大范围的检测。

2.2.2.2 表面粗糙度

薄膜表面的粗糙度表征借助 Seiko Instrument Inc. 的 SPI3800N 原子力显微镜完成, 如图 2-5 所示。分别在 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 的范围内对样品表面进行扫描, 得出对应的方均根粗糙度 (Roughness Mean Square 或 RMS)。

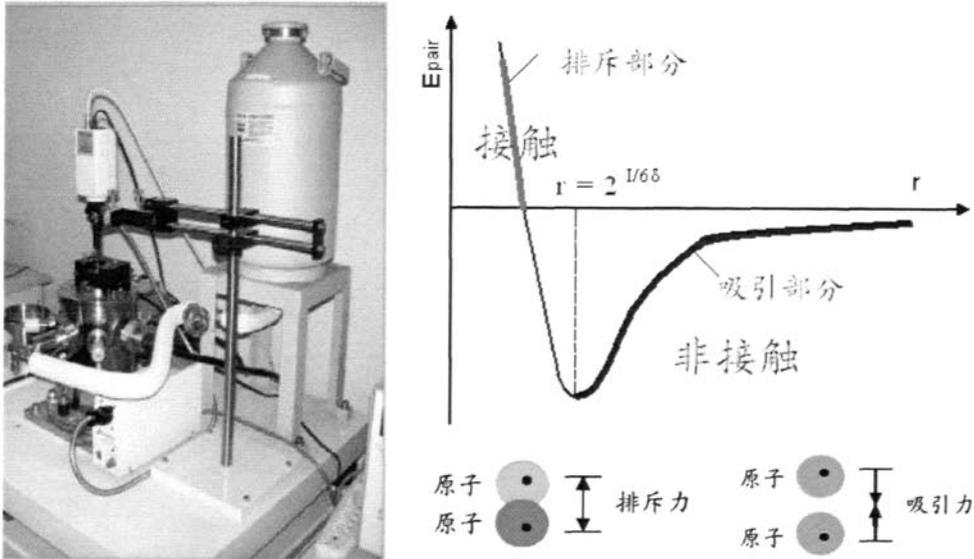


图 2-5 原子力显微镜

原子力显微镜 (AFM) 是利用原子之间的范德华力作用来呈现样品的表面特性。假设两个原子中, 一个是在悬臂的探针尖端, 另一个是在样本的表面, 它们之间的作用力会随距离的改变而变化, 其作用力与距离的关系如图所示, 当原子与原子很接近时, 彼此电子云斥力的作用大于原子核与电子云之间的吸引力作用, 所以整个合力表现为斥力的作用, 反之若两原子分开有一定距离时, 其电子云斥力的作用小于彼此原子核与电子云之间的吸引力作用, 故整个合力表现为引力的作用。若以能量的角度来看, 这种原子与原子之间的距离与彼此之间能量的大小也可从 Lennard-Jones 的公式中得到另一种印证。

$$E^{pair}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2-2) \quad \begin{array}{l} \sigma \text{ 为原子的直径} \\ r \text{ 为原子之间的距离} \end{array}$$

从公式中知道, 当 r 降低到某一程度时其能量为 $+E$, 也代表了在空间中两个原子是相当接近且能量为正值, 若假设 r 增加到某一程度时, 其能量就会为 $-E$ 同时也说明了空间中两个原子之间距离相当远的且能量为负值。

2.2.3 差热分析

样品的差热分析利用 Netzsch STA 449-C Jupiter 的 DSC/TGA 分析系统对样品进行差热性能的测试。对于溶胶，一般先将其至于红外干燥箱中干燥 10h 以上，然后取少量进行测试。而对于粉末样品，则直接称取少量进行测试。升温速率一般采用 10K/min，所用气氛为空气或者高纯 Ar (99.999%)。图 2-6 示出了差热分析系统。

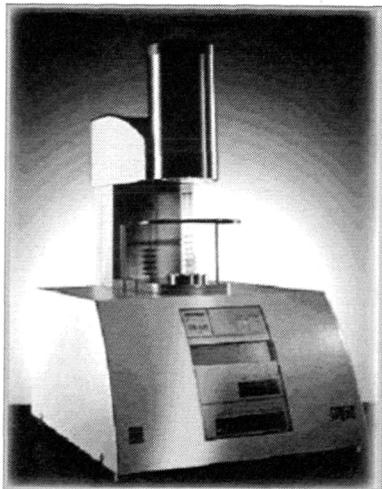


图 2-6 Netzsch STA 449-C Jupiter 差热分析系统

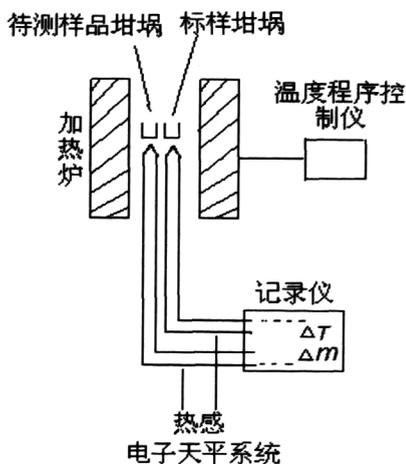


图 2-7 差热分析仪示意图

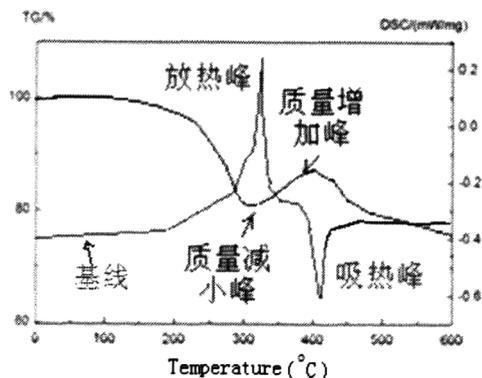


图 2-8 差热分析图谱示意图

差热分析是在程序控制温度下，测量处于同一条件下样品与参比物的温度差和温度关系 (DSC) 及质量变化和温度关系 (TG) 的一种技术，图 2-7、2-8 是差热分析仪示意图和测试图谱示意图。由于试样与参比物的热容量不同，它们对加热温度的滞后不同，既存在一温差 ΔT ，当它们的热容量差被热传导自动补偿后。试样和参比物才按一定升温速率升温，此时 ΔT 为定值形成 DSC 曲线的基线如图，当试样发生相变或化学反应时，DSC 曲线上将

会有放热或吸热峰出现，化学反应还伴有明显的质量变化，TG 曲线也将有变化。

2.3.4 介电性质

样品的 I-V 曲线采用 Keithley 2410 源表进行测试，而复阻抗谱和介电性能则利用 Agilent 4294A 的精密阻抗分析仪检测。所有样品均压制成块状，直径 10mm，厚度 1-2mm。测试前，样品两面均匀涂上钢镓合金胶，稍待干燥后充当电极，即可进行测试。图 2-9 给出了测试系统的照片。

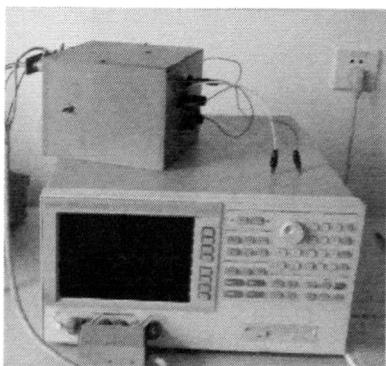


图 2-9 介电性质测试系统照片

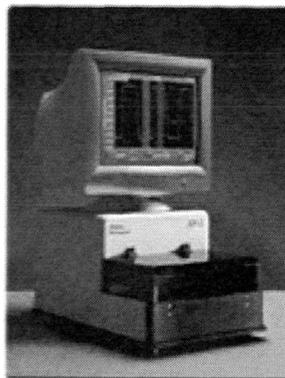


图 2-10 Ambios XP-2 台阶仪照片

2.2.5 薄膜的厚度测定

本论文涉及的样品的厚度测试部分采用图 2-10 所示的台阶仪完成。首先是制样。我们在基底上先贴上双面胶。待胶体通过旋转涂敷或者浸涂的方式涂在整个基片上后，将双面胶撕掉，从而形成了台阶。另外，部分样品采用先涂敷，然后将涂敷溶液部分刮掉的办法以形成台阶。样品的厚度为台阶上 5 个点的平均台阶高度值。

第 3 章 REBiO₃ 的性质研究

作为 YBCO 外延生长的模板缓冲层的晶格常数需介于基底材料与超导层材料之间,用以减弱基底与超导层材料之间由于晶格常数差异而引起的应力。另外,缓冲层也起到了扩散壁垒的作用,防止高温处理阶段基底材料中的一些有害元素扩散到超导层中降低材料超导性能,特别是基带中的 Ni 扩散到超导层。REBiO₃ 是我们实验小组新研究开发的一系列新型的可能的涂层导体用的缓冲层材料,本章主要研究了 REBiO₃ 的性质。

3.1 REBiO₃ 的晶体结构

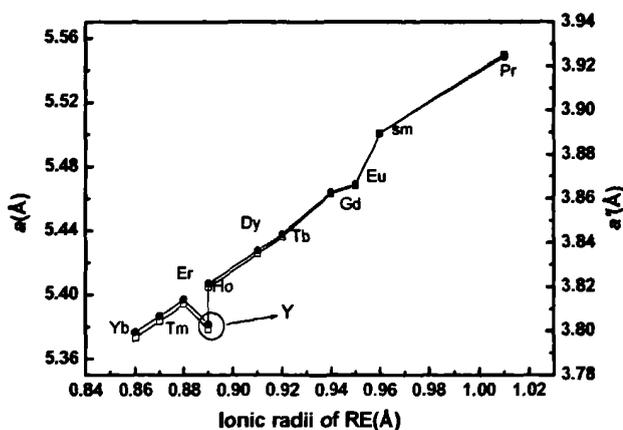


图 3-1 REBiO₃ 的晶格参数和赝晶格参数随 RE³⁺ 半径的变化

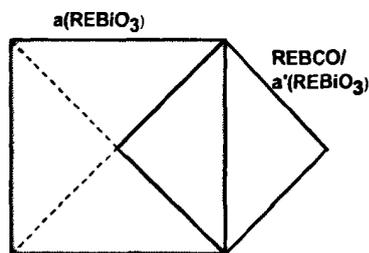


图 3-2 REBiO₃ 的晶格和 REBCO 的匹配关系示意图

从 X 射线衍射的 PDF 卡片中可以查到: REBiO₃ 属立方结构,晶格参数在 5.36~5.56 Å 之间,如图 3-1 所示。晶体结构旋转 45° (见图 3-2) 后取对角线的一半作为赝晶格,赝晶格参数 a' 对应地从 3.80 Å 过渡到 3.93 Å (见图 3-1),这和对应 REBCO 的晶格参数相当接近。在后续的薄膜工艺中,我们主要研究了 YBiO₃、HoBiO₃、DyBiO₃ 和 SmBiO₃。表 3-1 给出了 REBiO₃ (RE=Y, Sm, Dy, Ho) 的晶格参数、赝晶格参数以及与 YBCO 的晶格失配度,可以看出,从晶格匹配角度来讲, YBiO₃、HoBiO₃、DyBiO₃ 和 SmBiO₃ 都满足作为缓冲层的条件。

REBiO₃ 的成相温度范围较宽,我们关注这个范围的下限,图 3-3 (a) 描述了 YBiO₃ 粉末空气中成相的过程,可以看出低于 600°C 的时候就有成相的迹象,但是要得到纯立方结构的 REBiO₃,成相温度要调整到 740°C 以上,原因会在 4.3 节中提到。

采用“快速凝胶分解法”¹制备了 REBiO_3 粉末, 750°C 在空气中烧结、研磨、再烧结, 反复烧结成相后进行 XRD 测试, 图 3-3 (b) 示出了 750°C 空气中烧结成相的 REBiO_3 粉末 XRD 图谱。通过分析图谱, 得到所有的粉末都属于立方结构, 且随着 RE^{3+} 的半径变大, 衍射峰向左偏移。由此可以得出结论, REBiO_3 粉末在空气中 750°C 即能成相, 相比较传统的缓冲层材料 SrTiO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, CeO_2 和 RE_2O_3 等高于 1000°C 的热处理温度, REBiO_3 的制备温度比较低, 无论是从工艺本身还是从制备成本角度看, 这都是非常有利的。

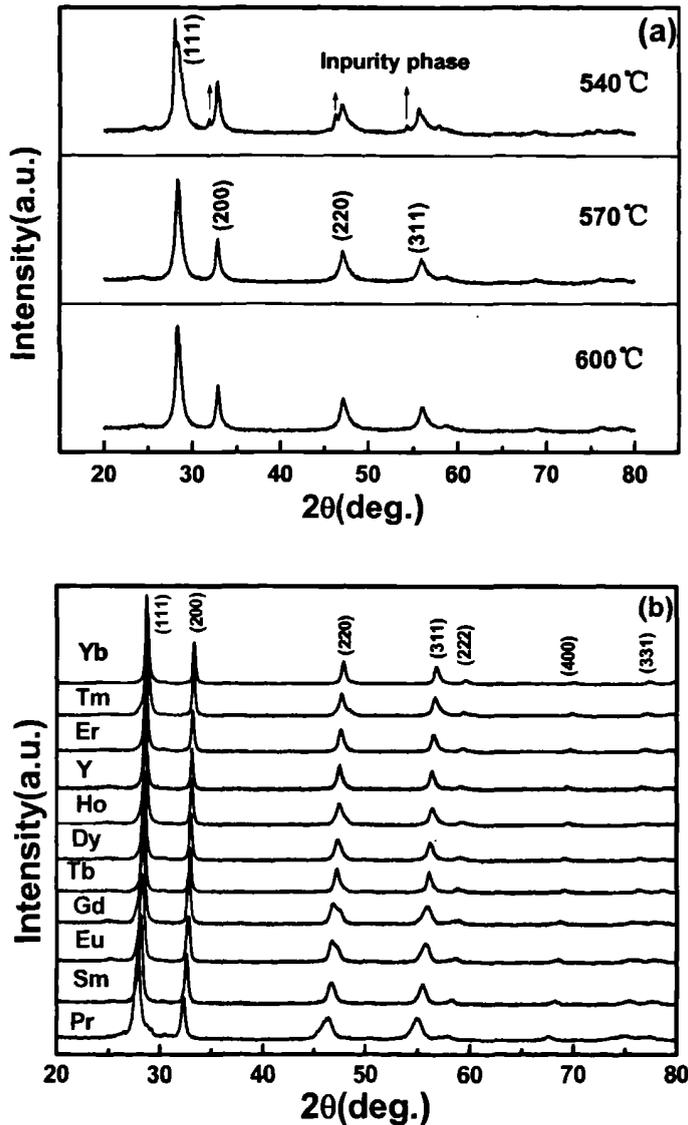


图 3-3 REBiO_3 粉末 XRD 图谱

(a) 不同烧结温度的 YBiO_3 粉末; (b) 750°C 的 REBiO_3

¹ 这种方法曾被我们实验室用于 Bi-2223 粉末和 Sm123 粉末的制备^[81]。

表 3-1 REBiO₃ (RE=Y, Sm, Dy, Ho) 的晶格参数、赝晶格参数
以及与 YBCO 的晶格失配度

REBiO ₃	a(Å)	a'(Å)	MMa(YBCO)	MMb(YBCO)
YBiO ₃	5.39401	3.81414	-0.07%	-1.77%
HoBiO ₃	5.40446	3.82153	0.12%	-1.58%
DyBiO ₃	5.42547	3.83639	0.51%	-1.20%
SmBiO ₃	5.50040	3.88937	1.90%	0.16%

$$\text{注: } MMa(\text{YBCO}) = \frac{a'(\text{REBiO}_3) - a(\text{YBCO})}{a(\text{YBCO})}, \quad MMb(\text{YBCO}) = \frac{a'(\text{REBiO}_3) - b(\text{YBCO})}{b(\text{YBCO})}$$

3.2 REBiO₃ 的电性质和磁性质

采用“快速凝胶分解法”制备了 REBiO₃ 粉末, 750°C 在空气中烧结、研磨、再烧结, 压片、烧结成相后所得样品用来进行电性质和磁性质的测量。图 3-4 (a) 描述的是 REBiO₃ 所有样品的 $J-E$ 曲线, 可以看出所有样品在 0~4000V/m 的电场强度下均显示了很好的线性特征。通过公式 $E = \rho J$, 我们可以粗略得到 REBiO₃ 的电阻率约在 $10^6 \Omega \cdot \text{m}$ 到 $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 之间变化, 如图 3-4(b) 所示。这说明所有的 REBiO₃ 是介于绝缘体和半导体之间的一系列材料。

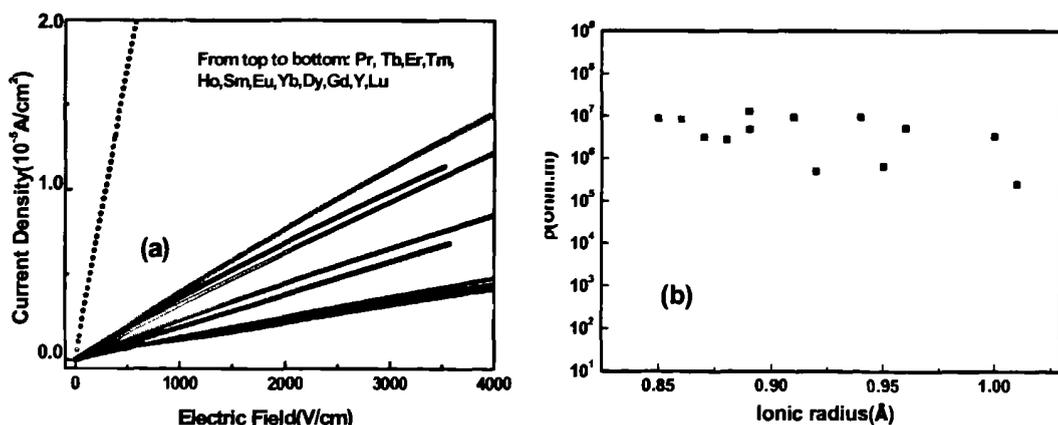
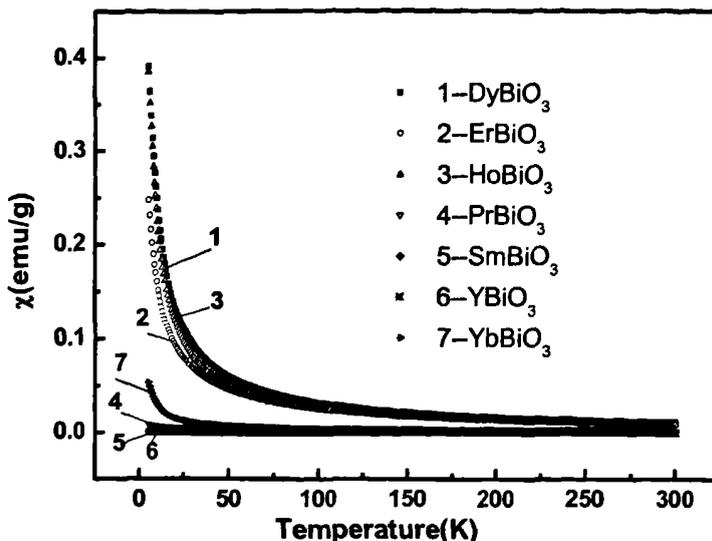


图 3-4 (a) REBiO₃ 的 $J-E$ 曲线; (b) REBiO₃ 的电阻率

图3-5 描述的是REBiO₃样品的磁化曲线, 我们主要研究了RE = Ho、Pr等离子磁矩较大的元素的REBiO₃材料的磁性质。可以看出所考察的REBiO₃样品均表现出弱的顺磁性, 这对超导层是非常有利的。

图 3-5 REBiO₃ 的磁化曲线

3.3 REBiO₃ 在涂层导体制备过程中的稳定性

本课题主要研究如图 2-1(a) 所示的涂层导体结构中可能的新型缓冲层 REBiO₃ 的高分子辅助化学溶液沉积法的制备工艺和薄膜的性质，其上的超导层由小组其他成员采用无氟的化学溶液沉积的方法外延生长，这两部分的工作是相辅相成、不可分割的。超导层的制备工艺主要包括前驱胶体的制备、胶体的涂覆以及热处理工艺，前驱胶体的制备是涂层导体制备技术的关键环节，也是直接鉴别缓冲层稳定性的重要影响因素。

超导层制备上采用高分子辅助沉积的方法，在基于金属短链羧酸盐和丙酸的有机溶液体系中，添加可溶性高分子材料，比如聚乙烯醇缩丁醛 (Polyvinyl butyral 或 PVB)、聚乙二醇 (polyethylene glycol 或者 PEG20000) 和聚乙烯基吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone K30 或者 PVPK30)。可溶性高分子以一定的比例加入，提高了有机溶液的粘度，使其达到可涂敷的要求，而高分子本身在热分解阶段将燃烧掉。具体的胶体配制步骤包括：金属有机盐在丙酸中的溶解和可溶性高分子在丙酸中的溶解。超导层的热处理是在氩气中进行的，最高温度不超过 850℃。

根据超导层的制备工艺，对 REBiO₃ 在涂层导体制备过程中稳定性的考查是很有必要的。首先，超导层是氩气中制备的，所以需要研究 REBiO₃ 在氩气中能否成相或是在空气中成相后氩气中的再处理会不会对相结构造成影响。其次，

超导层的成相温度高于缓冲层 REBiO_3 ，这就需要了解 REBiO_3 在较高的温度下立方相是不是稳定的。最后，因为超导层在胶体制备过程中选用的纯丙酸作为溶剂，所以我们还要确定在超导层的涂覆过程中， REBiO_3 会不会受到丙酸的腐蚀。

3.3.1 REBiO_3 在氩气中的成相

采用 3.1.1 和 3.1.2 中所述的“快速凝胶分解法”制备了 YBiO_3 的粉末，分别在空气中和氩气中进行 750°C 的成相烧结所得的 XRD 图谱如图 3-6 所示，可以看出， YBiO_3 在氩气中仍然能够成相，但是和空气中成相的粉末相比较，氩气中的峰强相对变弱。

3.3.2 REBiO_3 在高温下的稳定性

我们知道，超导层的成相温度高于缓冲层 REBiO_3 ，那么在超导层的制备过程中，较高的温度会不会对 REBiO_3 造成破坏呢？我们把“快速凝胶分解法”制备的 YBiO_3 粉末分别在空气和氩气中进行 1050°C 成相并淬火的热处理，XRD 图谱见图 3-7，和图 3-6 的 750°C 相比较，在两种气氛中， 1050°C 处理的 YBiO_3 粉末仍然是立方结构。盛放 YBiO_3 粉末的磁舟壁上并没有发现熔融的迹象，这说明 YBiO_3 的熔点高于 1050°C ，换言之，在超导层的制备过程中，较高的温度不会影响 REBiO_3 缓冲层。

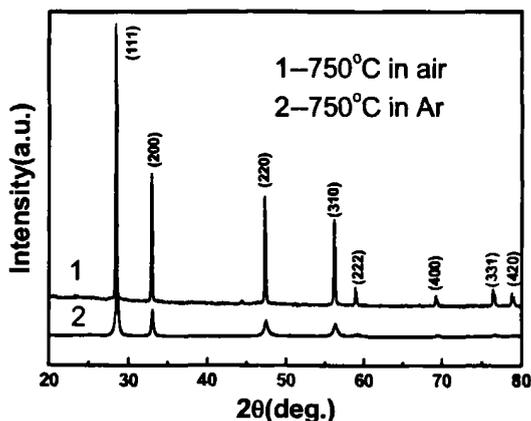


图 3-6 750°C 成相的 YBiO_3 粉末 XRD 图谱

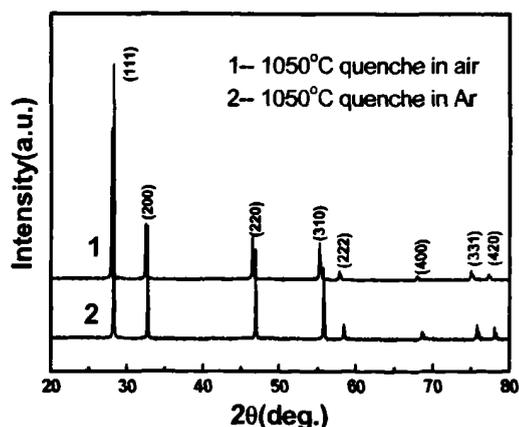


图 3-7 1050°C 成相的 YBiO_3 粉末 XRD 图谱

3.3.3 丙酸对 REBiO_3 的影响

本实验小组开发的超导层无氟的 MOD 制备方法是以前酸为溶剂的，为了鉴别在超导层的涂覆过程中缓冲层薄膜 REBiO_3 是否稳定，我们研究了丙酸对 REBiO_3 的腐蚀作用。

图 3-8 分别示出了 770°C 成相的 DyBiO_3 薄膜在丙酸中 (a) 0 分钟; (b) 5

分钟；(c) 30 分钟；(d) 3 小时的情况。对比没有发现明显腐蚀现象，这说明 REBiO_3 对较好的抗腐蚀能力，在后续超导层的沉积过程中也能保持较高的稳定性。

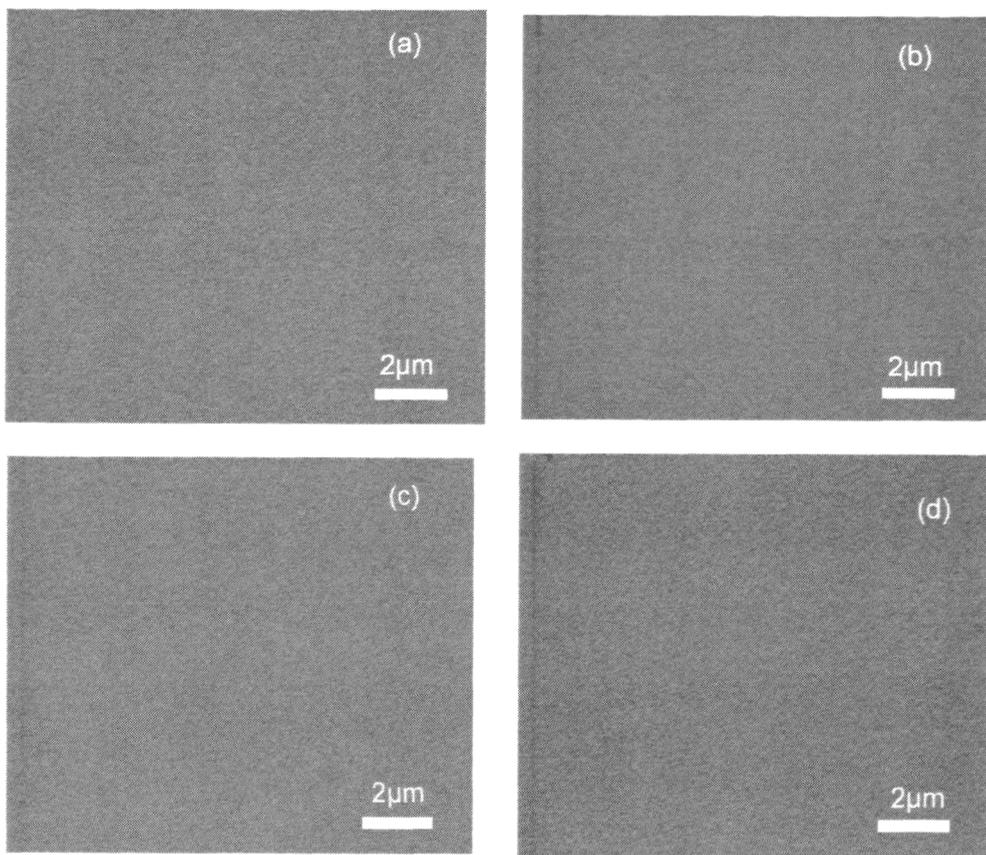


图 3-8 $\text{DyBiO}_3/\text{LAO}$ 在丙酸中浸泡后的 SEM 照片

(a) 0 分钟；(b) 5 分钟；(c) 30 分钟；(d) 3 小时

3.3.4 REBiO_3 晶格的调节

我们知道，晶格的失配度越小外延生长越容易，所以根据不同的基底和超导层 REBCO ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$ 等)，选择与两者失配度都较小的一种缓冲层 REBiO_3 ，比如 YBiO_3 、 DyBiO_3 、 SmBiO_3 等更有利。另外，我们还发现在 YBiO_3 中， Y 和 Bi 的组分可以进行微调而结构不变。这给出了一种微调晶格参数的新途径。图 3-9 (a) 给出了 $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x=0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$) 的粉末样品的 XRD 扫描图谱，而图 3-9 (b) 是图 3-9 (a) 计算出的样品的晶格参数。所有样品均属于良好的立方结构。

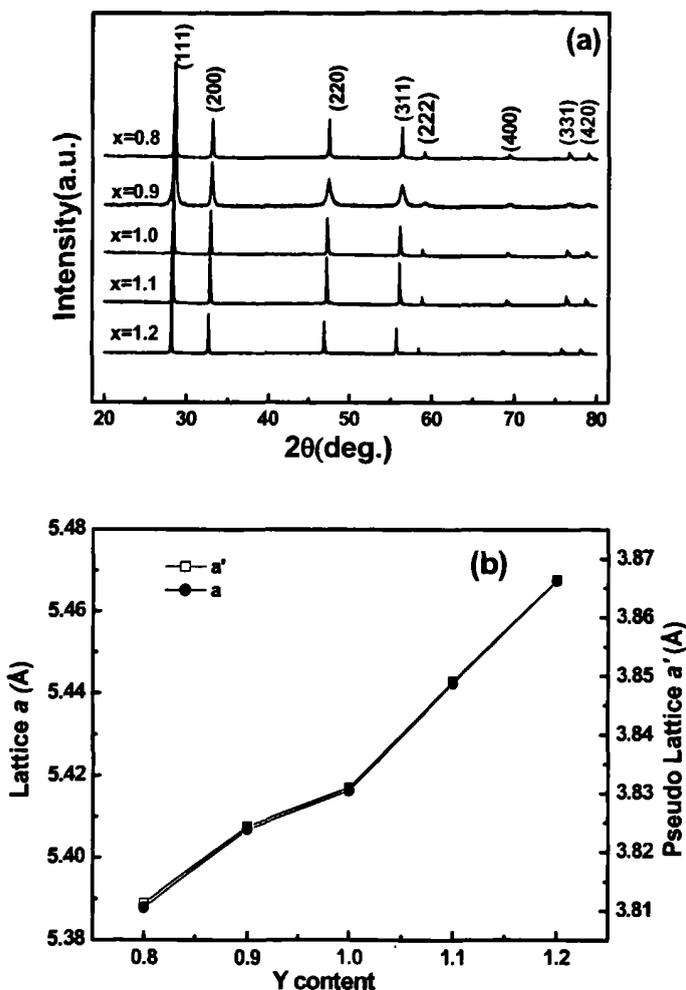


图 3-9 $Y_{2-x}Bi_xO_3$ 粉末的 XRD 图谱以及晶格和赝晶格随 Y 含量的变化

小结

本章通过一系列的实验对 $REBiO_3$ 的晶体结构、成相温度、电、磁性质以及在 REBCO 制备过程中的稳定性作了研究, 结果表明, $REBiO_3$ 系统在晶体结构上与 REBCO 相匹配, 较低的成相温度成为此类材料的亮点; 另外在 REBCO 薄膜的制备过程中, $REBiO_3$ 也保持了较高的稳定性。总之, 在这些方面, $REBiO_3$ 是满足作为缓冲层的条件的。

第 4 章 PACSD 法制备 REBiO_3 和 CeO_2 薄膜

我们作了大量的实验研究用以摸索 REBiO_3 薄膜在单晶片上的制备工艺。为了得到致密、均一的薄膜，稳定前驱胶体的制备以及合适热处理工艺的制订成为研究的关键。通过大量的实验，得到无水高分子辅助溶液沉积法 (PACSD) 为最佳方法。本章主要介绍了用含水和无水 PACSD 法制备 REBiO_3 薄膜的工艺和实验结果；并采用无水 PACSD 在 NiW 基片上沉积了传统缓冲层 CeO_2 ，并通过稀土元素的掺入得到了临界厚度超过 150nm 的 CeO_2 薄膜，使 CeO_2 作为单层缓冲层薄膜成为可能。

4.1 单晶片上 REBiO_3 的 PACSD 法制备过程

REBiO_3 在单晶基片上的制备主要包含以下步骤：

- (1) 单晶基片的选择；
- (2) 胶体的制备；
- (3) 薄膜的涂敷；
- (4) 热处理。

4.1.1 单晶基底的选择与清洗

单晶基底材料既是外延薄膜的物理承载体又是薄膜外延生长的诱导晶体，当前应用最为广泛的单晶基底材料是(100)结构的 LaAlO_3 和 (100) 结构的 SrTiO_3 。

(100)结构的 LaAlO_3 和 (100) 结构的 SrTiO_3 单晶片的清洗：

- (1) 在含稀硝酸的去离子水溶液 ($R>18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 中浸泡 1~2 小时；之后在超声清洗机中以 100Hz 超声清洗；然后用去离子水冲洗单晶片 4~5 次，以去除残留在单晶片表面的稀硝酸，烘干。
- (2) 在纯丙酮溶液中用超声清洗机以 100Hz 超声 1~2 小时，去除单晶表面的有机残留物，烘干。
- (3) 在甲醇溶液中用超声清洗机以 100Hz 超声 1~2 小时，进一步去除单晶表面的有机残留物， 烘干待用。

4.1.2 胶体的制备

1、含水的高分子辅助化学溶液沉积法

配制 10ml PH 值为 1 的硝酸溶液，将硝酸铋和稀土硝酸盐加入其中，硝酸盐按摩尔比 1: 1 称取，溶液浓度控制在 0.05mol/L~0.5mol/L。待硝酸盐完全溶解后，加入 0.3g 的聚乙烯醇 (PVA) 作为高分子添加剂，在 80℃ 恒温环境中搅拌 1~2 小时左右即得所需待涂敷溶液。这种方法制备的胶体稳定性差，

温度对它的影响比较大，常见的现象是随着水分的挥发，会有析出物出现。

2、无水的高分子辅助化学溶液沉积法

对于无水的高分子辅助化学溶液沉积法制备 REBiO_3 ，我们采用了聚丙烯酸（PAA）和聚甲基丙烯酸（PMAA）作为高分子添加剂。

(1) 高分子前驱物 PAA/PMAA 的合成

聚丙烯酸（PAA）和聚甲基丙烯酸（PMAA）的制备装置见图 4-1，为本实验室自制的装置。以丙烯酸（或甲基丙烯酸）作为单体，在环己烷中合成。合成好的高分子前驱物如图 4-2 所示，它可以在室温环境中稳定的保存很长时间。

具体步骤如下：

- (a) 先将丙烯酸（或甲基丙烯酸）蒸馏，以除去其中的杂质；
- (b) 称取适当配比的丙烯酸（或甲基丙烯酸）和环己烷，搅拌；
- (c) 在 $130\text{-}150^\circ\text{C}$ 的温度范围内在高纯 Ar 的保护下反应 2~8 小时。

(2) 配置胶体

将上述制备的高分子前驱物作为溶剂，按摩尔比 1:1 称取硝酸铋和稀土硝酸盐为溶剂。一般在 10ml 的高分子前驱物中加入适量金属硝酸盐，浓度控制在 0.05mol/L - 0.5mol/L ，之后室温下搅拌，待硝酸盐全部溶解，溶液澄清透明即得胶体。采用这种方法制备胶体，制备过程比较简单；胶体的存放期长；涂覆过程操作简单，成膜较好。

4.1.3 胶体的涂敷

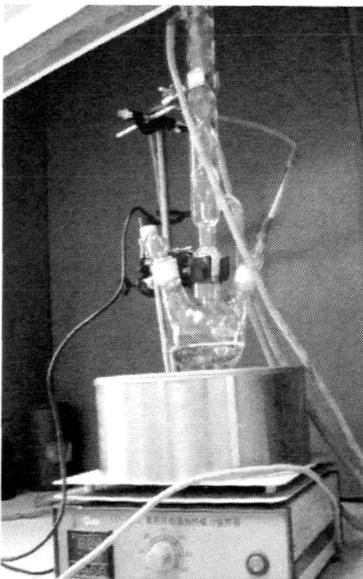


图 4-1 自制聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸合成装置

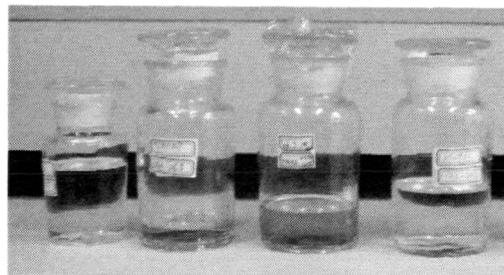


图 4-2 合成得到的高分子前驱物

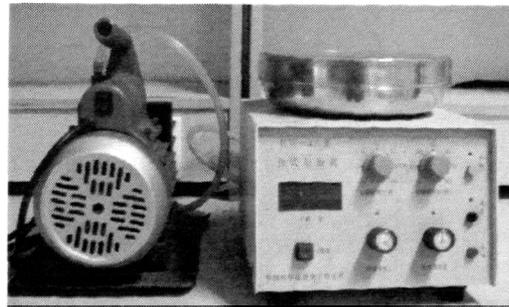


图 4-3 台式匀胶机照片

我们采用了旋转涂敷的技术制备 REBiO_3 薄膜, 设备为图 4-3 所示的台式匀胶机。先将事先清洗好的单晶片抛光面向上放到旋涂机吸盘上, 开真空泵抽真空, 利用上下表面压力差把单晶片吸附在匀胶机吸盘上。用胶头吸管吸取溶液滴到单晶片上, 单晶片旋转制得均匀的 REBiO_3 薄膜前驱涂层。

4.1.4 热处理

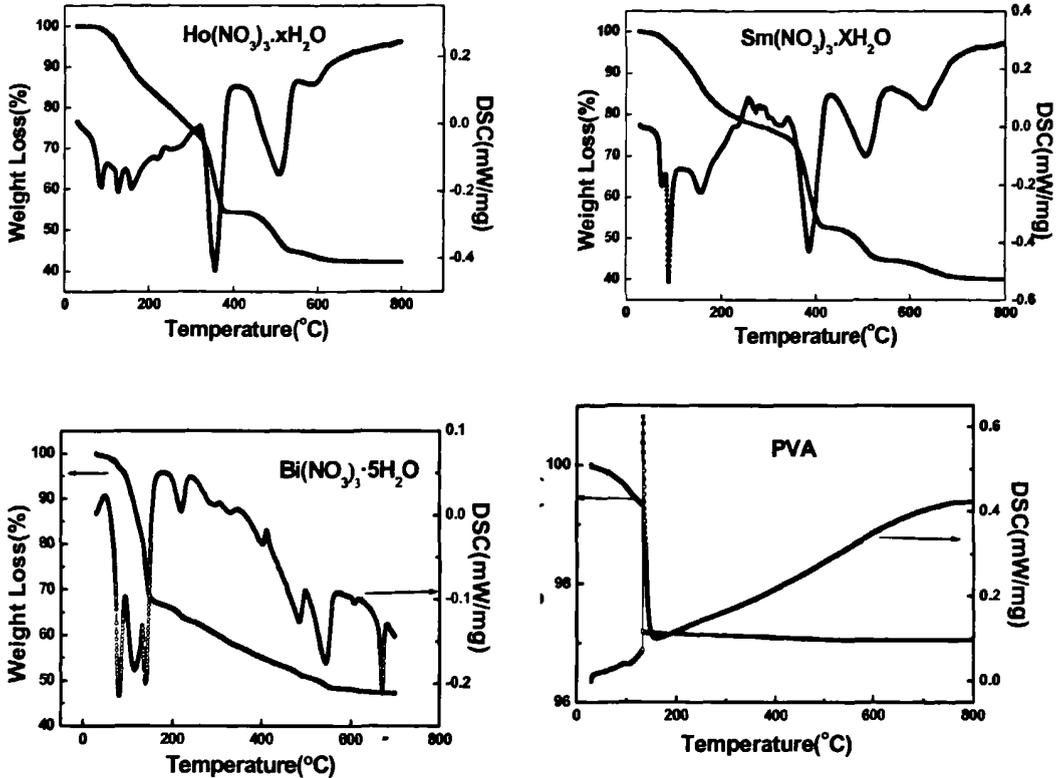


图 4-4 硝酸盐和 PVA 的差热分析结果

热处理工艺参数是根据差热分析结果来进行设置的, 如图 4-4, 给出了 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等硝酸盐以及 PVA 的差热分析图, 将硝酸盐和 PVA 的差热分析结果结合起来, 我们制定了用含水的前驱胶体所涂覆薄膜的热处理工艺曲线, 见图 4-6 (a)。

图 4-5 给出了 PAA 的差热分析图, 结合图 4-4 所给出的硝酸盐的分析结果, 制定了无水的前驱胶体所涂覆薄膜的热处理工艺曲线如图 4-6 (b)。具体的工艺研究, 将会在 4.4 节中以 DyBiO_3 为例进行阐述。

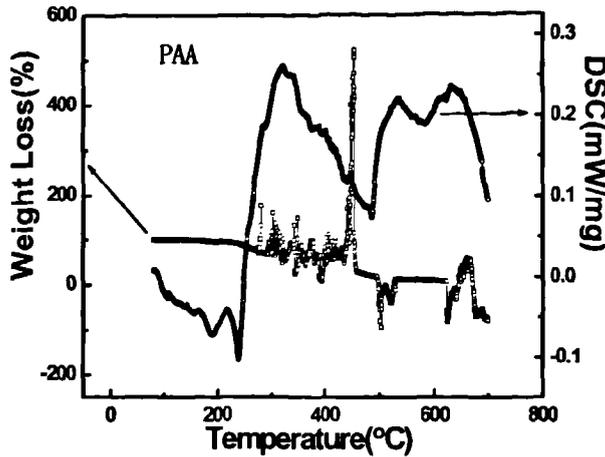


图 4-5 PAA 的差热分析结果

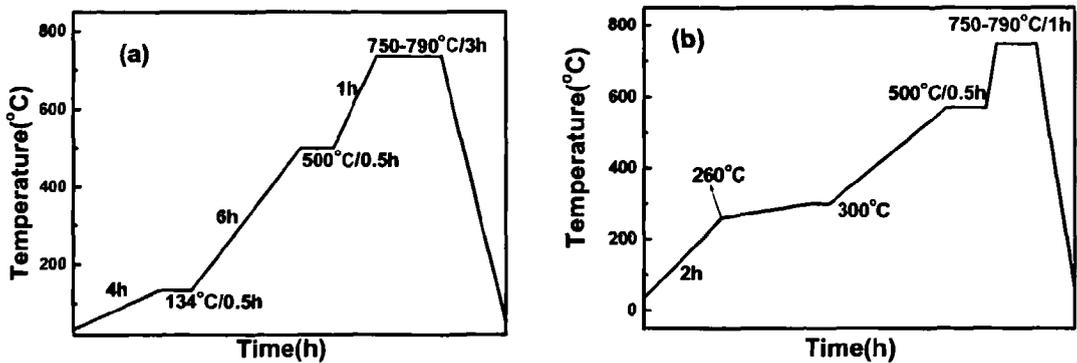


图 4-6 两种胶体的热处理工艺曲线 (a) 含水法制备的胶体; (b) 无水法制备的胶体

4.2 PACSD 法制备的 REBiO_3 薄膜的测试与分析

4.2.1 含水 PACSD 法制备 REBiO_3

采用含水方法, 我们主要研究了 LaAlO_3 单晶上外延 YBiO_3 (YBO) 薄膜和 SrTiO_3 (STO) 上外延 SmBiO_3 薄膜, 发现空气中 YBiO_3 在 770°C 和 SmBiO_3 在 790°C 成相织构性较好。图 4-7 (a) 示出了在 770°C 的空气中成相 3 小时得到的 YBiO_3 薄膜的 XRD 图谱。除了基底 LAO 的峰, 我们还可以观察到 YBO 的 (200) 和 (400)。图 4-7 (b) 描述的是在空气中 790°C 成相 3 小时得到的 SmBiO_3 的 XRD 图谱, 同样的结果, 除了基底 STO 的峰, 我们只得到了 SBO (200) 和 (400) 的峰。图 4-8 给出了 YBiO_3 和 SmBiO_3 粉末的 XRD 图谱, 很明显二者的 (111) 峰都为最强峰, 且 (111) 和 (200) 峰强的比都接近于 2: 1。由此可以说明, YBO 和 SBO 薄膜在单晶基底上的生长均表现出了很强的面外 c 轴取向, 外延效果良好。

图 4-9 给出了 LaAlO_3 单晶上外延 YBiO_3 薄膜和 SrTiO_3 上外延 SmBiO_3 薄

膜的表面微观结构图。二者的表面平整、致密、无微裂纹、无孔洞。形貌良好，

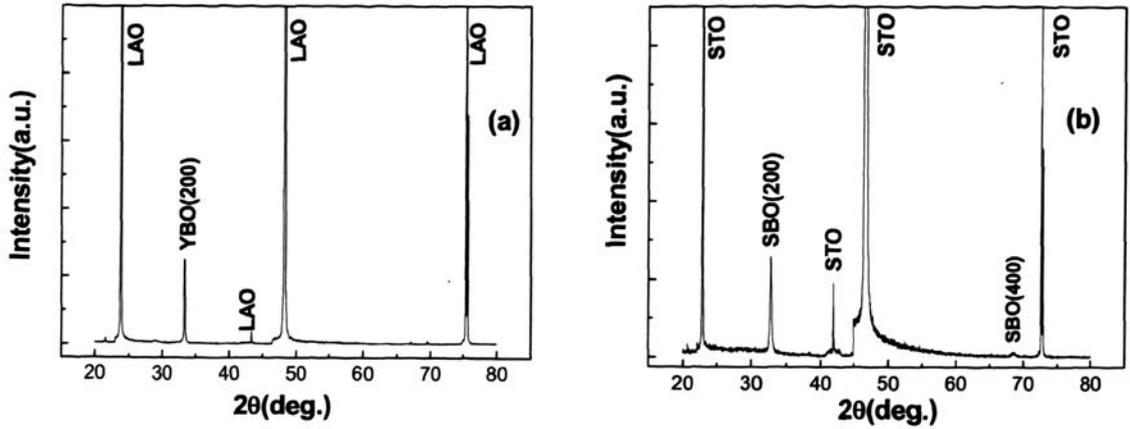


图 4-7 (a)770°C空气中 LAO/YBO 的 XRD 图谱; (b) 790°C空气中 STO/SBO 的 XRD 图谱

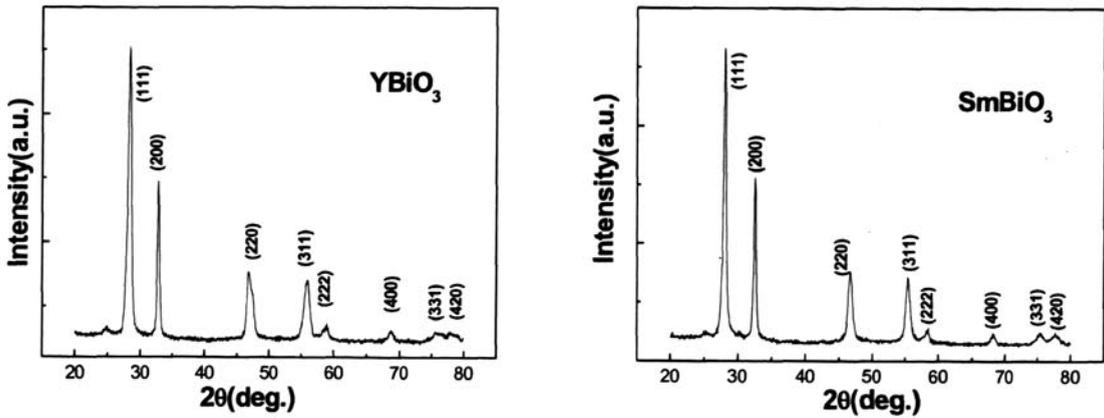


图 4-8 YBiO₃ 和 SmBiO₃ 粉末的 XRD 图谱

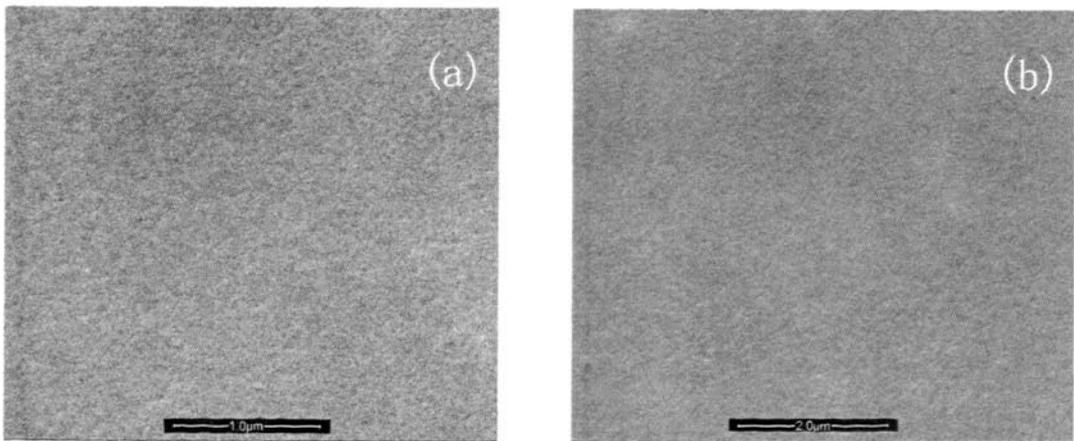


图 4-9 (a) LAO 上 770°C 的 YBO 的 SEM 照片; (b) STO 上 790°C 的 SBO 的 SEM 照片

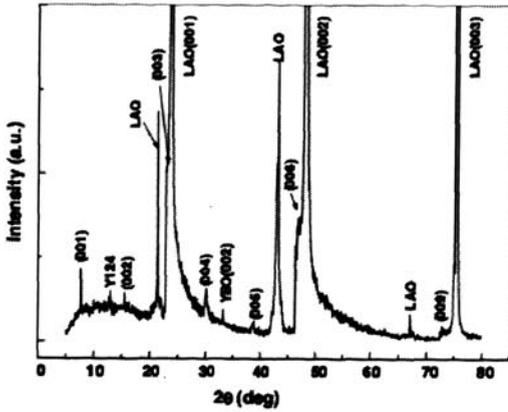
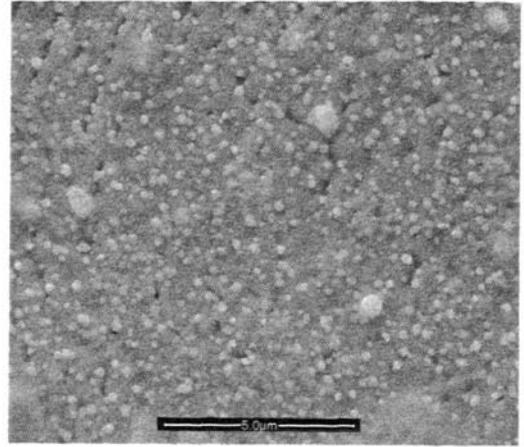
图 4-10 YBCO/YBO/LAO 的 θ - 2θ 扫描

图 4-11 YBCO/YBO/LAO 的 SEM 照片

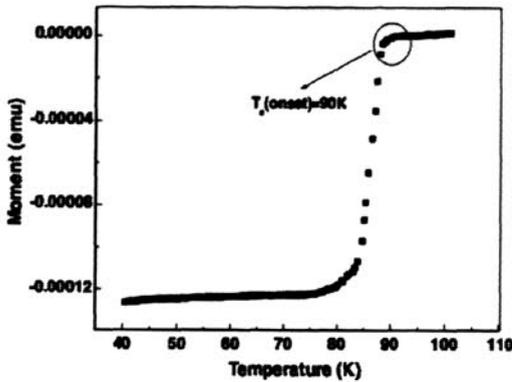
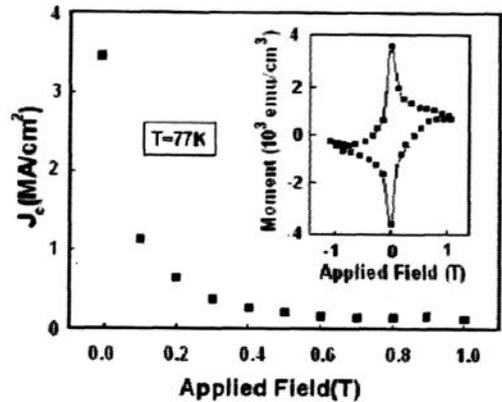
图 4-12 YBCO/YBO/LAO 的磁化曲线(外场 $H=10$ 奥斯特, 采用零场冷模式, 升温测试)

图 4-13 YBCO/YBO/LAO 的 77K 下的临界电流密度随磁场的变化; 小窗口给出了 77K 下的磁滞回线

为了检验所得的缓冲层材料的性质, 我们在 YBO/LAO 上沉积了 YBCO。如图 4-10 所示为 YBCO/YBO/LAO 的 XRD 的 θ - 2θ 扫描的图谱, 对于 YBCO, 除了 Y-124 的峰外只能观测到了 Y-123 的 (00 l) 峰, 可以看出 YBCO 存在很强的 c 轴结构。图 4-11 示出了 YBCO/YBO/LAO 的表面形貌, 可以看出 YBCO 薄膜都非常致密。

利用 Quantum Design 的 MPMS 对样品的磁化曲线进行了测量, 见图 4-12, YBCO 的起始临界转变温度为 90K, 且转变宽度较窄, 通过磁滞回线 (见图 4-13 的内置窗口) 的测量, 我们得到了 YBCO 的 J_c - H 曲线。在 77K 自场下, YBCO 的临界电流约为 $3\text{MA}/\text{cm}^2$ 。

综合以上结果, 我们得到采用含水 PACSD 法可以制备出双轴结构、表面致密且相对较为平整的 REBiO_3 外延薄膜。但是这种方法存在很多不足之处: 其一, 含水方法所配置的胶体不太稳定, 温度的变化对它有较大的影响。其

二, 高分子添加剂 PVA 在酸性条件下容易发生降解, 使胶体黏度降低不利于涂覆。从而继续研究, 开发出了不含水的高分子辅助化学溶液沉积方法, 这种方法制得的胶体可以稳定的保存很长时间, 在成膜工艺和成膜效果上都比含水方法好。

4.2.2 无水 PACSD 法制备 REBiO_3

采用无水方法, 我们主要研究了 LaAlO_3 (LAO) 单晶基底上外延 YBiO_3 (YBO), HoBiO_3 (HoBO) 和 DyBiO_3 (DyBO) 薄膜以及 SrTiO_3 (STO) 上外延 SmBiO_3 (SBO) 薄膜。图 4-14 (a) 给出的是 770°C 成相的 YBO、DyBO、HoBO 的 XRD 扫描图谱, 图 4-14 (b) 描述的是 790°C 成相的 SBO 的 XRD 扫描图谱。从(a)中可以看出, 除了基底 LAO 的峰, YBO、DyBO、HoBO 都出现了 (200) 峰, YBO 还出现了 (400) 峰, 除此之外没有看到其他峰, 这说明 YBO、DyBO、HoBO 都存在很强的 c 轴织构。与 (a) 类似, (b) 中除了基底 STO 的峰, 也只出现了 SBO (200) 和 (400) 峰, 这也说明 SBO 是 c 轴取向的。

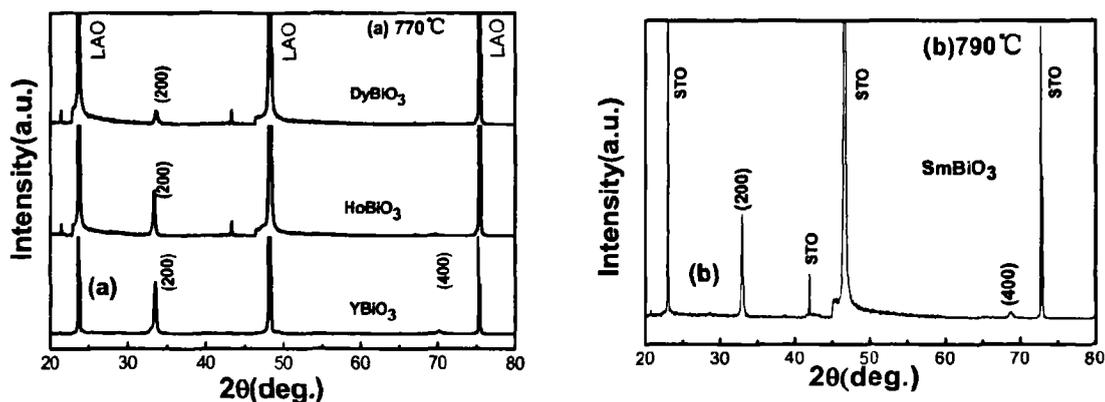


图 4-14 无水方法制备得到的 REBiO_3 的 XRD 扫描图谱

图 4-15 给出了 YBO/LAO、DyBO/LAO 和 SBO/STO 的 (111) Phi-scan 图谱和 (200) Omega-scan 图谱。如图 4-15 (a)、(c) 和 (e) 所示, (111) 方向的 Phi 扫描表现出四个对称的峰, 而半峰宽均介于 $0.4\sim 0.6^\circ$ 之间, 显示了良好的面内织构。而图 4-15 (b)、(d) 和 (f) 所示, (200) 方向的 Omega 扫描的半峰宽介于 $0.4\sim 0.6^\circ$ 之间, 面外织构良好。YBO/LAO、DyBO/LAO 和 SBO/STO 均显示了良好的双轴织构。而图 4-16 所示的 (111) 方向的极图则体现了 YBO 在 LAO 上良好的立方到立方 (cube-on-cube) 的织构。

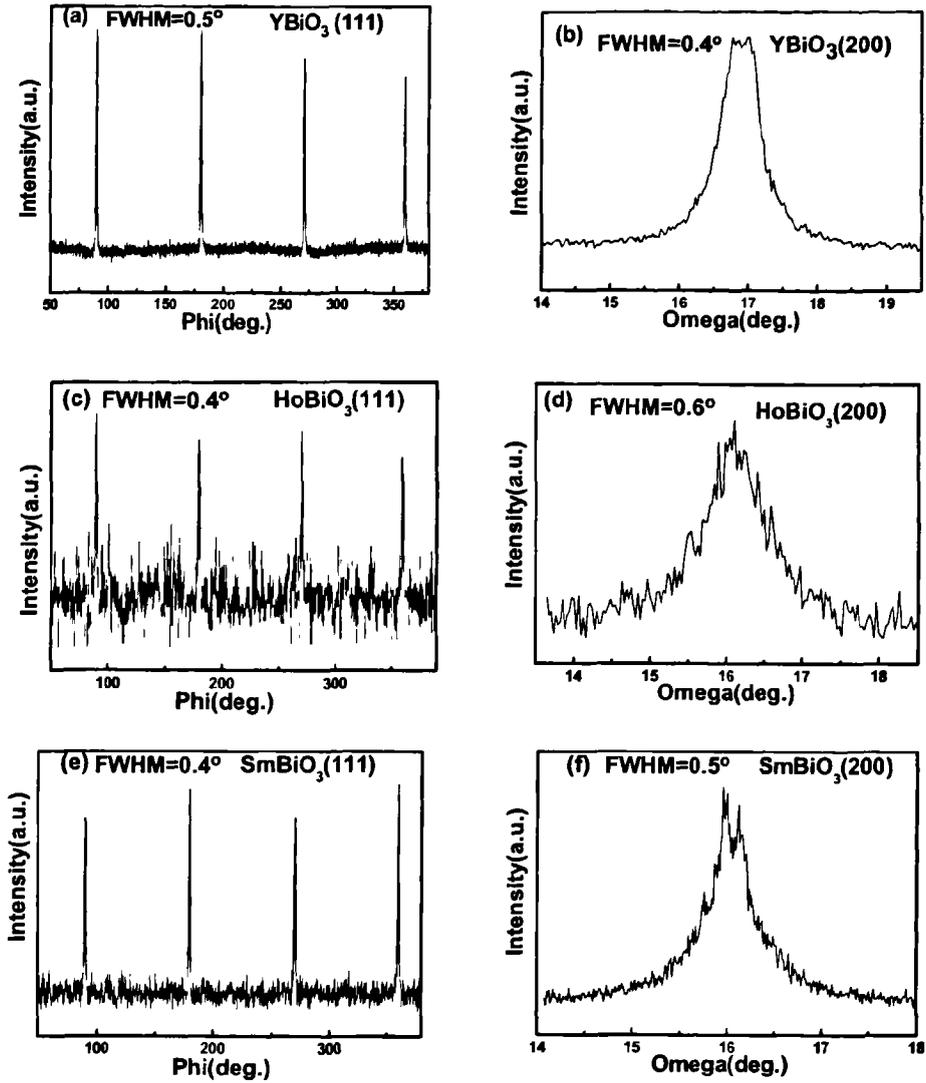


图 4-15 YBO/LAO、HoBO/LAO 和 SBO/STO 的面内和面外织构

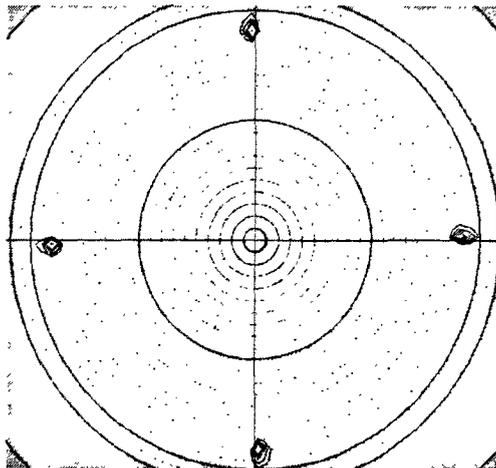


图 4-16 YBO/LAO 的 (111) 极图扫描

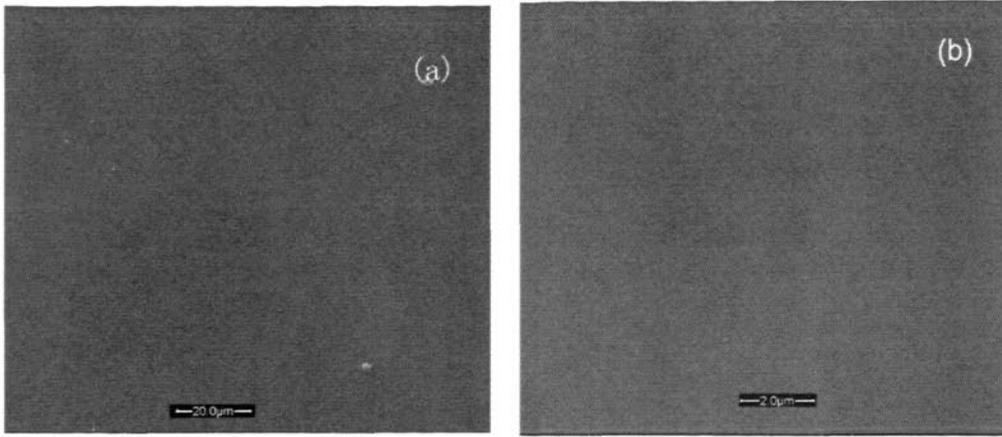


图 4-17 YBO/LAO 的 SEM 照片(a)×1000; (b) ×10000

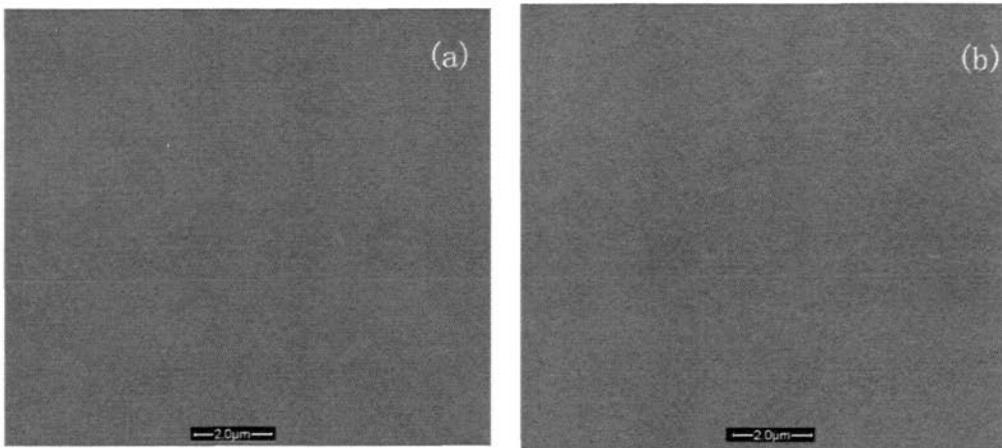


图 4-18 REBiO₃/LAO 放大 10000 倍的 SEM 照片(a) HoBiO₃; (b) SmBiO₃

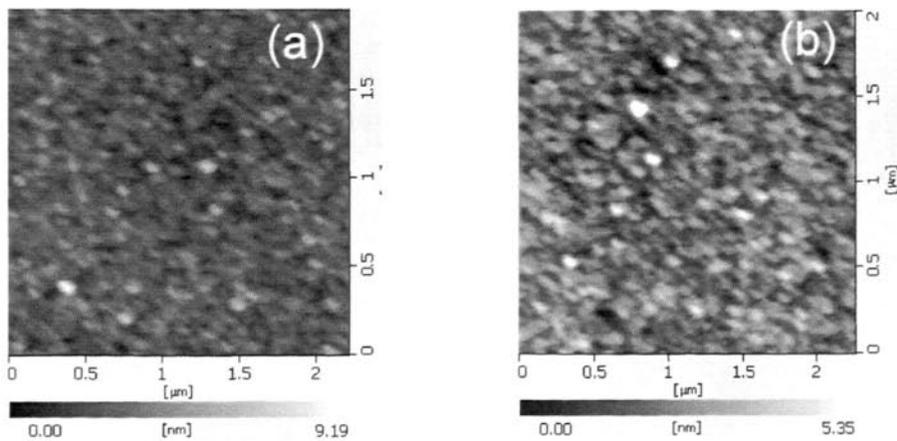


图 4-19 2 μm×2 μm 范围内的 AFM 照片(a) YBO/LAO; (b) HoBO/LAO

表面微观结构见图 4-17 和图 4-18。图 4-17 描述的是 YBO/LAO 的表面微观结构：(a) 为放大 1000 倍的 SEM 照片，(b) 为放大 10000 倍的 SEM 的

照片，无论是小倍数还是大倍数都没有看到很特殊的形貌，可以得出结论：YBO/LAO 的表面非常平整致密。图 4-18 描述的是 HoBO/LAO 和 SBO/STO 放大 10000 倍的 SEM 照片，二者形貌与图 4-17 (b) 类似，表面也很平整致密。从一定程度上讲，采用无水的高分子辅助沉积法制备的胶体在成膜技术上比含水方法要好的多，薄膜的致密度和平整度都发生了质的变化。我们推测这种方法制备的薄膜的表面粗糙度也比含水方法所制得薄膜有很大程度的降低，为了证实这一观点，选取 YBO/LAO 和 HoBO/LAO 采用合适的方法清洗后，对样品进行 AFM 的测试，结果见图 4-19，分别给出了 YBO/LAO 和 HoBO/LAO 在 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 范围内的 AFM 照片，对应的表面方均根粗糙度分别为 0.9nm 和 0.6nm，这说明样品的表面很平整。

为了鉴别 REBiO_3 的缓冲层性能，我们在其上沉积了 YBCO 超导层，即 YBCO/YBO/LAO 架构。图 4-20 给出了 YBCO/YBO/LAO 的 θ - 2θ 扫描图谱，从中观察到，除了基底 LAO 的峰和缓冲层 YBO 的 (200) 峰外，其余的均为 YBCO 的 (00 l) 峰，可以看出 YBCO 存在很好的 c 轴织构。而图 4-21 给出了 YBCO(103) 的 Φ 扫描和 (005) 的 Ω 扫描，所得的半峰宽 (FWHM) 分别为 0.6° 和 0.7° ，显示了高质量的面内面外织构。图 4-22 所示的为 YBCO/YBO/LAO 的 SEM 照片，如图，除了表面上有少量的白色富铜颗粒存在外，YBCO 的表面形貌还是比较平整、致密的。超导转变发生在 90K 左右，如图 4-23 所示。利用临界态模型，计算得到 $J_c(77\text{K}, 0\text{T}) > 2\text{MA}/\text{cm}^2$ 。

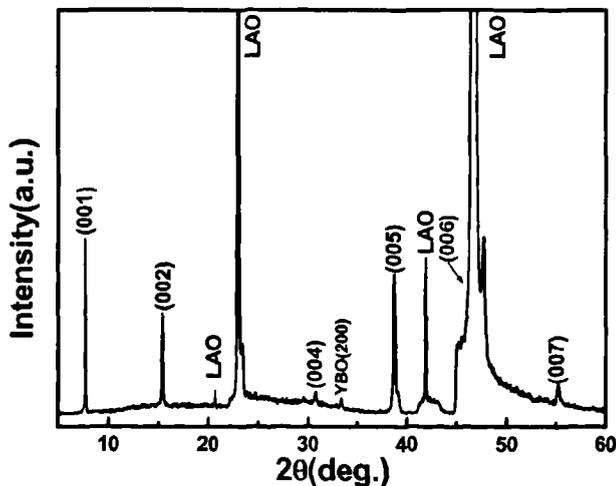


图 4-20 YBCO/YBO/LAO 的 θ - 2θ 扫描图谱

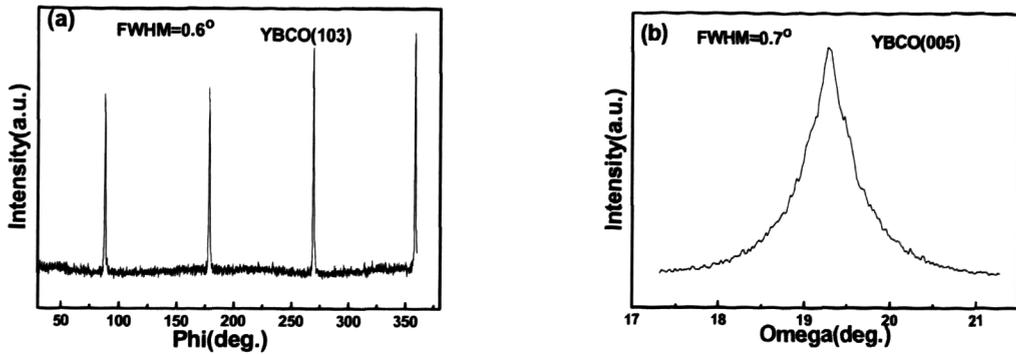


图 4-21 YBCO/YBO/LAO 的面内和面外织构

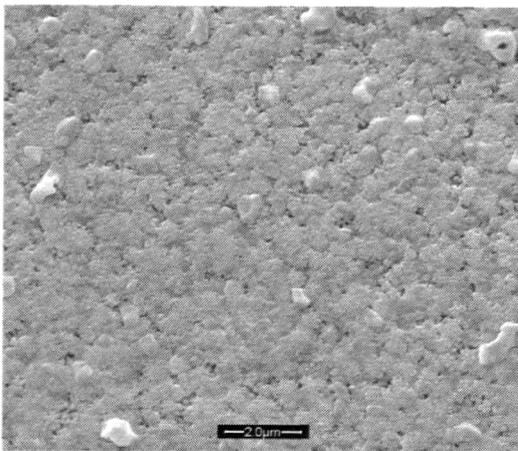


图 4-22 YBCO/YBO/LAO 的 SEM 照片；

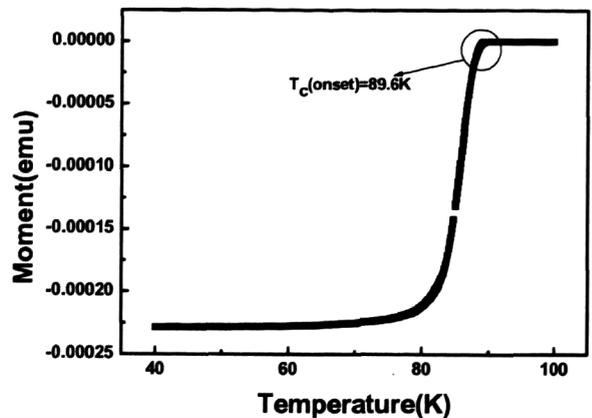


图 4-23 YBCO/YBO/LAO 的磁化曲线

H=10 奥斯特

4.2.3 小结

对比 4.2.1 和 4.2.2 所得到的实验结果,可以看出,无水方法制备的 REBiO_3 薄膜在织构性、致密度和平整程度方面都比含水方法的好,另外对后续的 YBCO 超导层的生长诱导作用也比较强。考虑到无水方法制备胶体比较简单,稳定性也比含水的好,我们在后面的 REBiO_3 热处理工艺细化、Ni 基合金上的外延生长以及其它传统缓冲层的制备过程中都采用无水的高分子辅助化学溶液沉积法制备胶体。

4.3 REBiO₃ 热处理工艺的研究

本小节主要研究 REBiO₃ 的成相工艺。通过一系列的实验以 1 小时为成相时间摸索出最佳成相温区度，为后续的工作做好铺垫。首先是在空气中进行探索，考虑到后续的 YBCO 超导层是在普通氩气（99.99%）中制备的，我们又研究了 REBiO₃ 在普通氩气中的成相工艺，以 DyBiO₃ 为例进行说明。

4.3.1 DyBiO₃ 在空气中成相工艺的研究

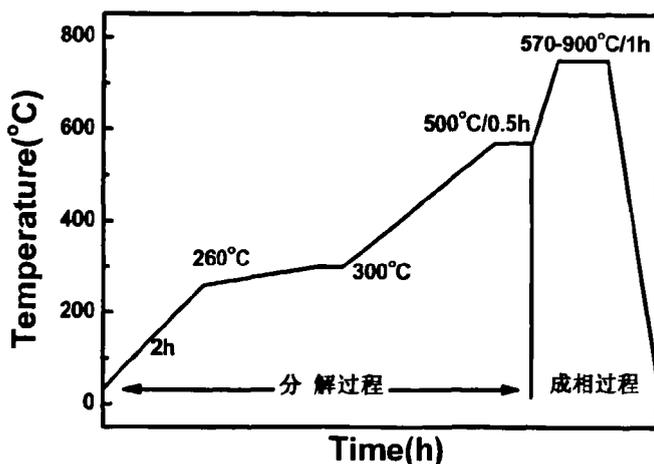


图 4-24 DyBiO₃ 薄膜在空气中制备的工艺曲线

采用如图 4-24 所示工艺曲线，整个过程大致分为分解和成相两个过程。分解过程主要是有机物的祛除和硝酸盐的分解（工艺曲线的制定是根据图 4-4 和 4-5 的差热分析结果）。分解的过程进行的非常缓慢，避免大量气体在较短的时间内散出对薄膜的表面造成不良影响，如图所示，分解过程最高温度为 500°C。分解结束后，以很快的升温速率升温至成相温度，从 570°C-900°C，我们研究了一系列的温度。

图 4-25 (a) 给出了成相温度分别为 570°C、600°C、650°C、700°C、740°C、770°C、800°C 和 900°C 的 DyBO/LAO 薄膜样品的 XRD 扫描图谱。从图中可以看到在 570°C 的样品只观测到了 Bi₂O₃ 的峰而没有 DyBO 的峰；650-800°C 成相的样品除了 DyBO (200) 的峰以外并没有观测到 Bi₂O₃ 的峰，而 850°C 和 900°C 的样品又观测到了 Bi₂O₃ 的峰，这可能是由于 Bi₂O₃ 的熔点比较低大约在 820°C 左右，在 850°C 和 900°C 的成相温度下 Bi₂O₃ 可能部分熔融发生团聚。由此我们初步判断 DyBO/LAO 薄膜的成相温区在 650~820°C 之间。鉴于图 4-25 (a) 中的 XRD 扫描的分辨率较差，我们调整了 XRD 扫描的参数，

使扫描步长变小, 结果发现在 600°C 和 700°C 成相的样品中依然存在 Bi_2O_3 的峰, 见图 4-25 (b)。而超过 700°C, 随着温度的升高, Bi_2O_3 的峰逐渐消失, $\text{DyBO}(200)$ 的峰越来越强, 由此成相温区缩短到 700-820°C 之间。

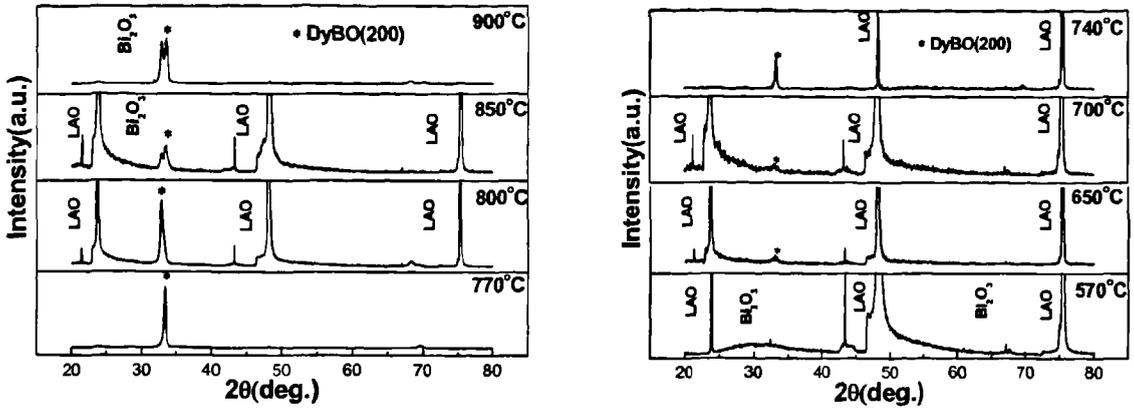


图 4-25 (a) DyBO/LAO 在不同温度下成相的 XRD 扫描图谱

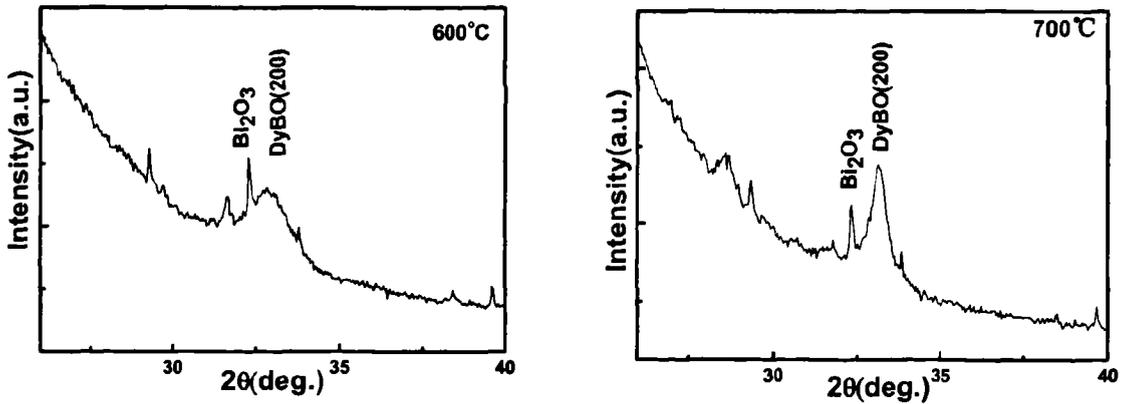


图 4-25 (b) DyBO/LAO 在 600°C 和 700°C 成相小步长扫描的 XRD 图谱

如图 4-26 所示的 SEM 照片, 在 600-820°C 之间的不同温度下制备得到的 DyBO/LAO 均表现出了平整致密的形貌特征。而低于 700°C 的温区, 有明显黑色团聚物出现如图 4-26(a), 可能是因为 Bi 的团聚出现富 Bi 相, 这和 XRD 检测的结果是吻合的。随着温度的升高, 富 Bi 相和基体进行了融合, 逐渐形成了均匀分布的 DyBiO_3 颗粒。

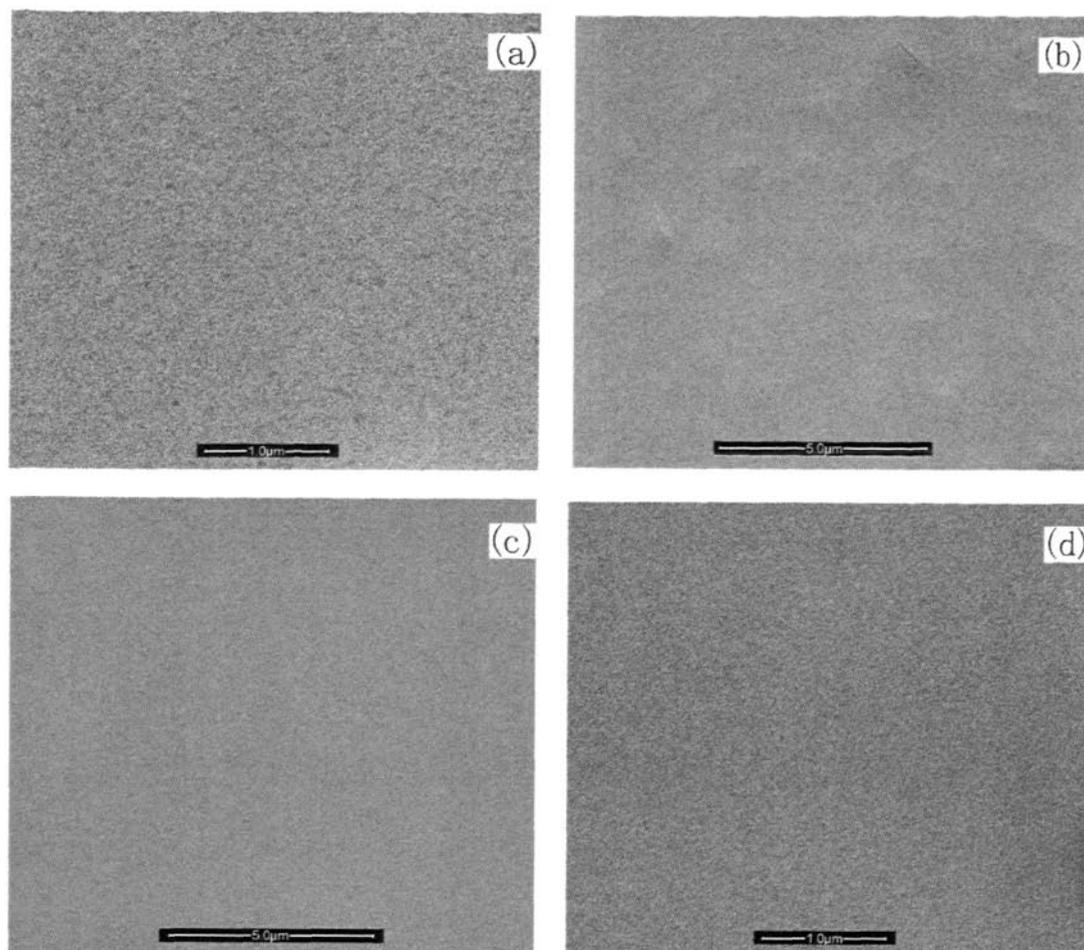


图 4-26 DyBO/LAO 在不同成相温度下的 SEM 照片

(a) 600°C; (b) 700°C; (c) 770°C; (d) 820°C

而图 4-27 给出的 AFM 照片也印证了这一结果。如图 4-27 (a) 700°C 的 AFM 照片中, 除了大量尺寸在微米量级的针状晶粒, 在 SEM 照片中表现为团聚的富 Bi 相颗粒。温度升高到 740°C, 针状晶粒为基体部分消耗, 针状晶粒长度变短, 逐渐向颗粒状过渡。温度继续升到 770°C 以上, 针状晶粒已经被消耗掉了, 整个平面显得很平整, 表 4-1 列出了样品在 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 范围内的表面方均根粗糙度, 也可以看出低于 740°C 样品表面很粗糙, 随着温度的升高, 表面越来越平整。至此我们把 DyBO 在空气中的成相温区确定在 740-800°C 之间。

表 4-1 样品的表面方均根粗糙度

-	700°C	740°C	770°C	800°C
RMS (nm)	4.3	2.68	0.83	0.71

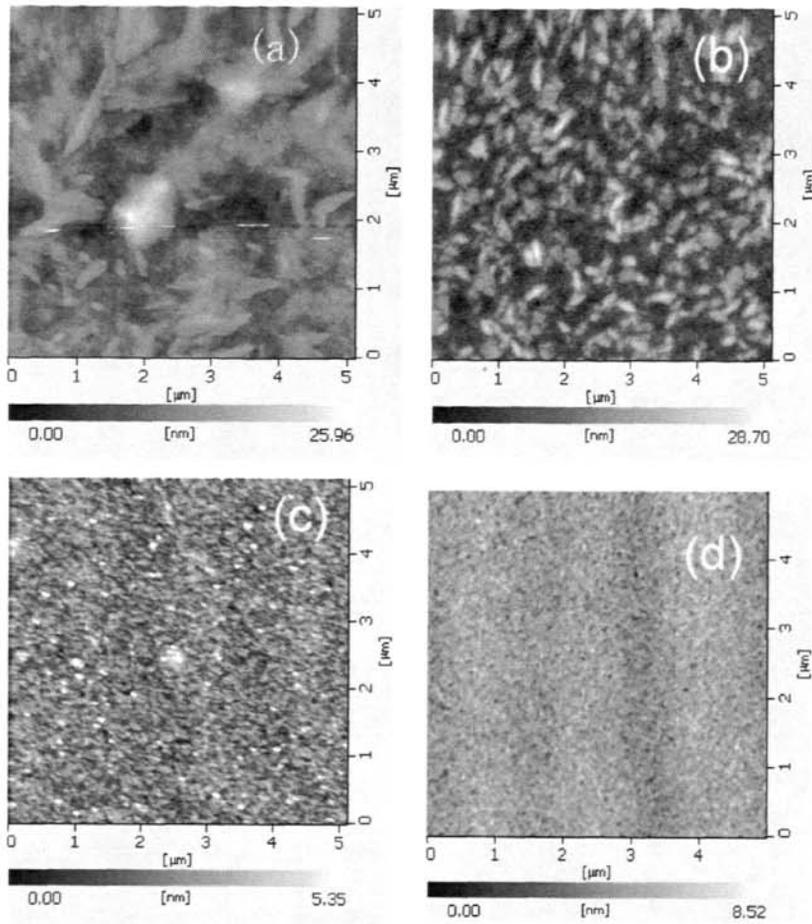


图 4-27 DyBO/LAO 在不同成相温度下的 AFM 照片

(a) 700°C; (b) 740°C; (c) 770°C; (d) 800°C

4.3.2 DyBiO₃在普通氩气中成相工艺的研究

薄膜的制备工艺与空气中的类似，分解过程最高温度在 450°C 左右，参考上节空气中 DyBO 的成相温区，普通氩气中我们选择选择 685°C，710°C，730°C，750°C 进行研究。如图 4-28 所示，四个样品都只观察到了 DyBO 的(200)峰，表现出较好的 *c* 轴织构。微结构见图 4-29，如图(a)-(c)所示，DyBO/LAO 表面平整致密无明显微裂纹。而 750°C 制得的 DyBO 虽然保持了致密的特性，然而其表面有凹陷，表面平整度降低。如图 (d) 所示，薄膜表面的颗粒为几十纳米量级，但也同时出现了部分同样大小量级的针状孔。图 4-30 给出了 DyBO/LAO 在 730°C 的 AFM 照片，可以看出样品表面相对平整，5μm×5μm 范围内的表面方均根粗糙度为 8nm，相比图 4-27 (c) (d) 要粗糙，具体原因有待进一步验证。

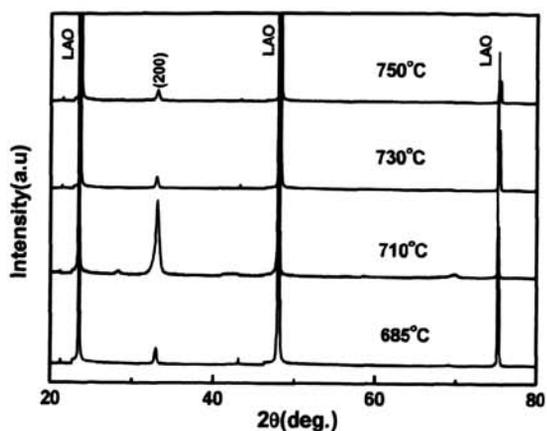


图 4-28 在普通氩气中不同温度下成相的 DyBO/LAO 的 XRD 衍射图谱

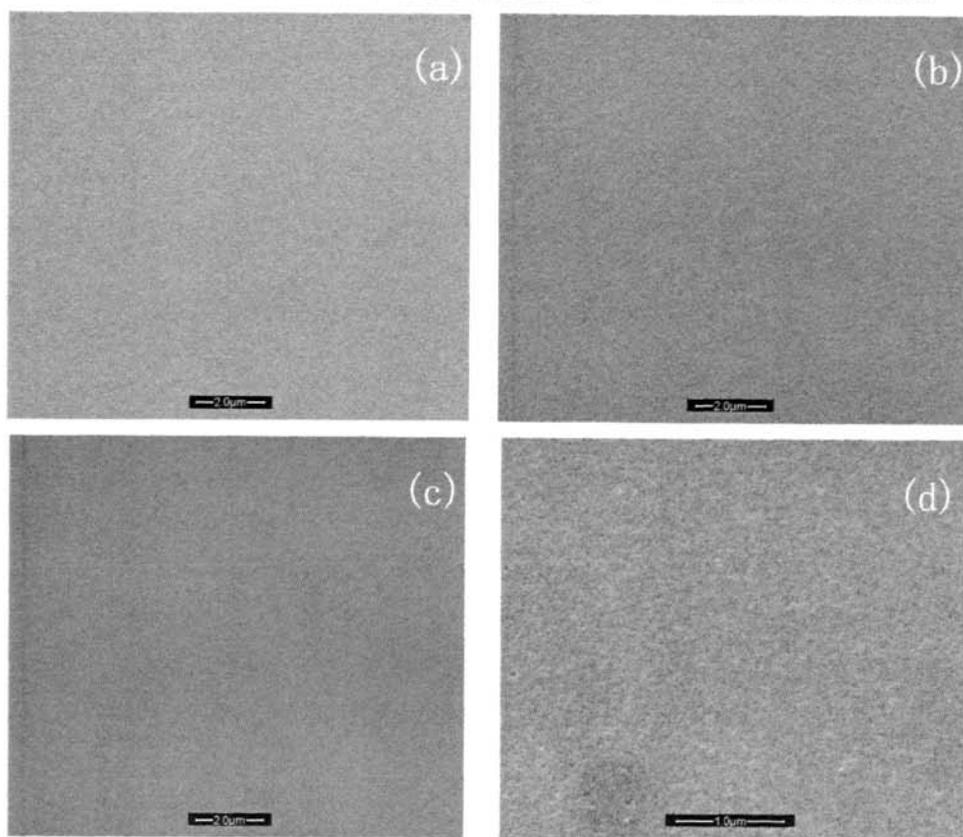


图 4-29 在普通氩气中不同温度下成相的 DyBO/LAO 的 SEM 照片
(a)685°C; (b)710°C; (c)730°C; (d)750°C

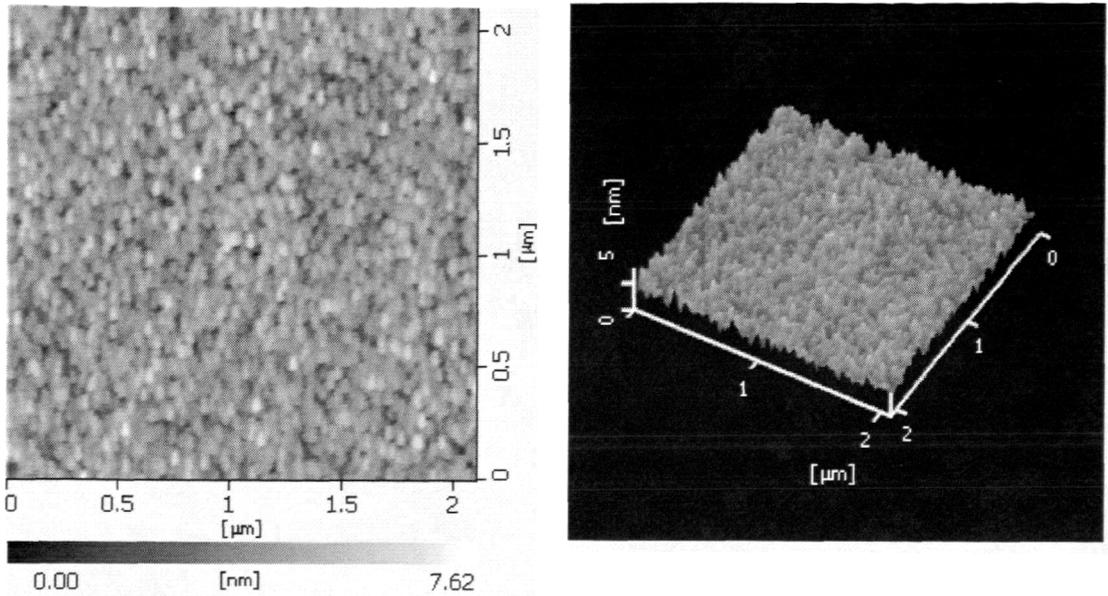


图 4-30 在普通氩气中 730℃成相的 DyBO/LAO 的 AFM 照片

4.4 传统缓冲层 CeO₂ 的 PACSD 法制备

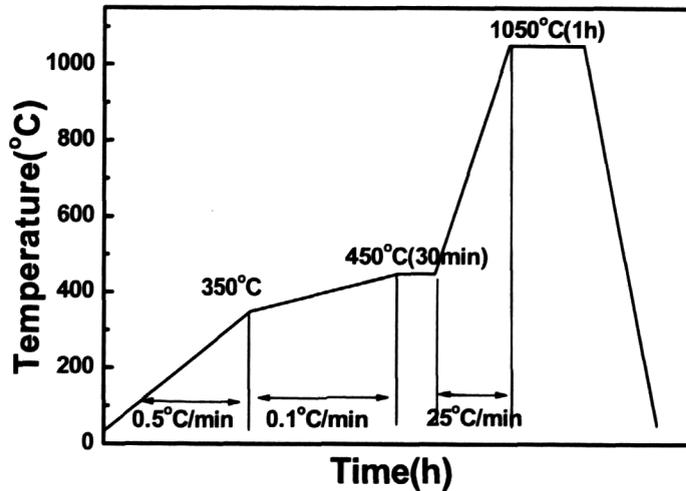


图 4-31 CeO₂ 的热处理工艺曲线

传统缓冲层 CeO₂ 在 Ni 合金基底上的制备过程主要包括: CeO₂ 胶体的配置过程和热处理过程。CeO₂ 胶体的配制选用无水 PACSD 法, 配制过程与无水 REBiO₃ 胶体的类似, 将硝酸亚铈放入事先合成好的高分子聚合物 PAA/PMAA 中, 室温搅拌, 待盐全部溶解后静置。而配制稀土掺杂的 CeO₂ (RE_xCe_{1-x}O_{2-x/2}, RE=Sm, Eu, Gd) 的胶体, 首先要自制稀土元素 (RE=Sm, Eu, Gd) 的硝酸盐, 将制好的硝酸盐和适量的硝酸亚铈溶于事先合成好的高

分子前驱溶液中，搅拌，溶解后静置。胶体的涂覆采用旋转涂覆的方式，热处理工艺如图 4-31 所示。

4.4.1 测试与分析

4.4.1.1 CeO_2 在 Ni 基合金基带上的外延生长

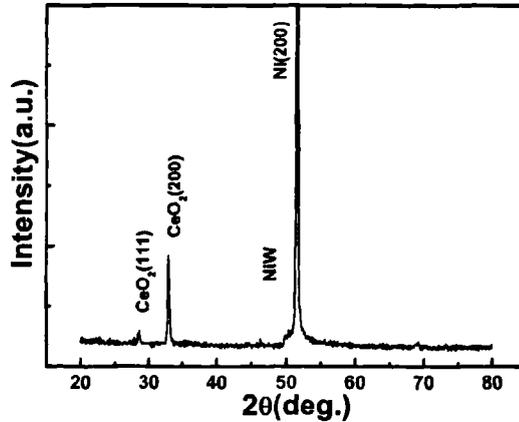


图 4-32 CeO_2 的 XRD 扫描图谱

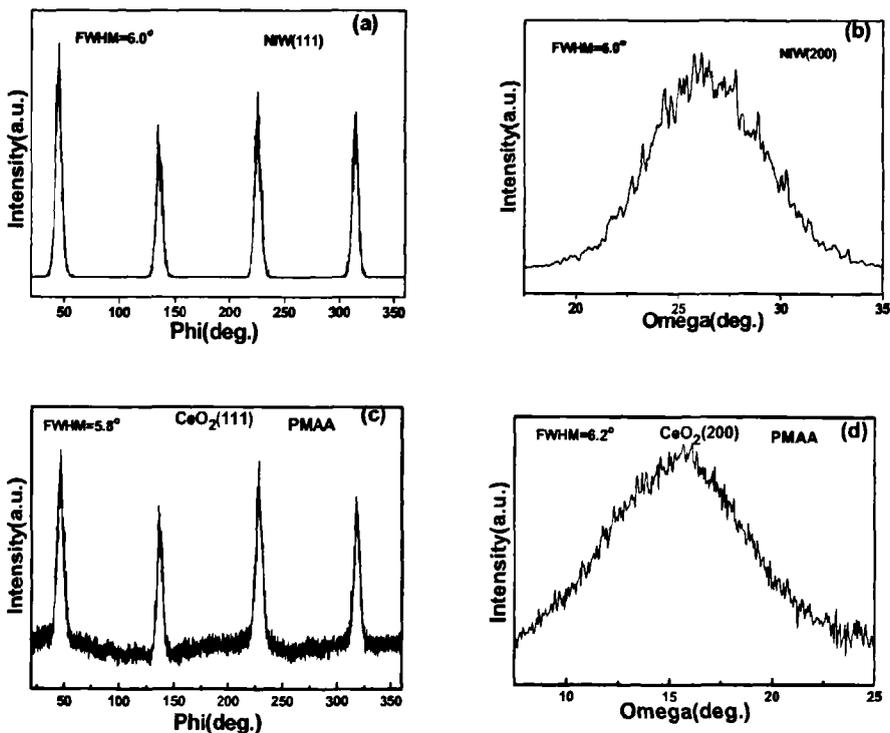


图 4-33 PMAA 辅助沉积的 CeO_2/NiW 的组织信息(a)Ni(111)方向 Phi 扫描；(b) Ni(200)方向 Omega 扫描 (c) $\text{CeO}_2(111)$ 方向 Phi 扫描；(d) $\text{CeO}_2(200)$ 方向 Omega 扫描

图 4-32 给出了 CeO_2 薄膜的 XRD 扫描图谱，可以看出样品表现出了很

好的 c -轴结构，为了更清楚地了解样品的结构性能，我们对样品进行了面内结构和面外结构的分析。图 4-33 给出了 CeO_2 样品的(111)Phi 扫描和 Omega 扫描图谱。 CeO_2 缓冲层 (111)方向 Phi 扫描的半峰宽约为 5.8° ，而(200)方向 Omega 扫描的半峰宽约为 6.2° 。而 Ni-W 基带(111)方向 Phi 扫描和(200)方向 Phi 扫描的半峰宽均为 6.0° 。这说明无水的高分子辅助化学溶液沉积法制备的 CeO_2 样品获得了良好的结构。

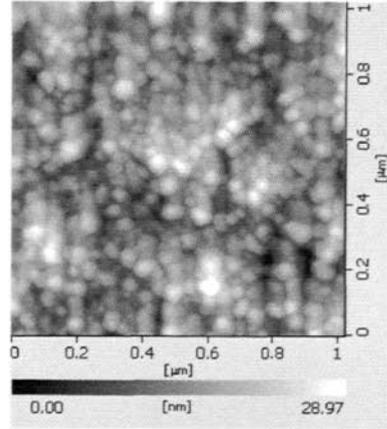
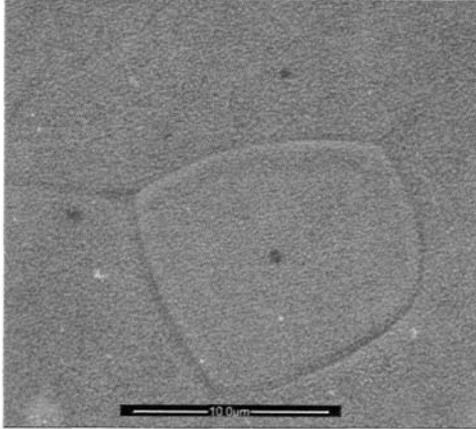


图 4-34 1150 $^\circ\text{C}$ 成相的 CeO_2 SEM 照片 图 4-35 CeO_2 在 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 内的 AFM 照片

图 4-34 给出了 CeO_2 薄膜的 SEM 照片，Ni 基合金的晶界清晰可见，而 CeO_2 薄膜的表面比较致密，看不到明显的微裂纹。图 4-35 为样品在 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 范围内的 AFM 照片，得到样品的表面方均根粗糙度为 2 nm，这说明样品的表面比较平整。

4.4.1.2 稀土 RE 掺杂的 CeO_2 在 Ni 基合金基带上的生长

在上一小节中我们制得了结构情况和微结构都很好的 CeO_2 样品，然而低于 50nm 的临界厚度，使得它并不能担当起缓冲层的重担。本小节提出了一种利用高分子辅助沉积的方法制备稀土 RE 掺杂的 CeO_2 单一缓冲层的方法。以 $\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-x}$ (GCO)、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-x}$ (SCO)； $\text{Eu}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-x}$ (ECO) 为例进行说明。

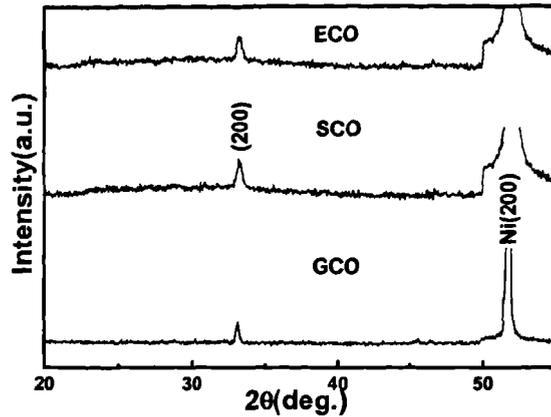
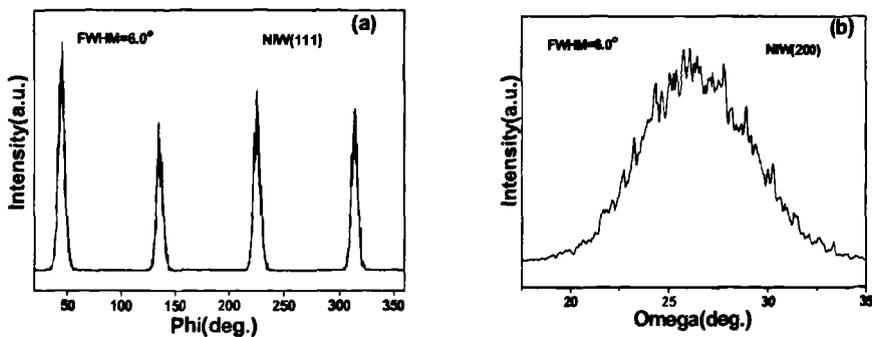
图 4-36 RE 掺杂 CeO_2 的 XRD 扫描图谱

图 4-36 给出了在双轴结构的 NiW 金属带上沉积的 RE 掺杂 CeO_2 单一缓冲层的 XRD θ - 2θ 扫描图谱,除了 52.05° 的 NiW (200)衍射峰外只出现了 CeO_2 (200)峰,说明样品具有较强的 c 轴取向。

NiW 基带和 RE 掺杂 CeO_2 单一缓冲层的 X 射线 Phi 扫描和 Omega 扫描如图 4-37 所示。表 4-2 列出了这些样品的结构分析数据。NiW 基带(111)方向 Phi 扫描和(200)方向 ω 扫描,半高宽(FWHM)分别为 6.0° 和 6.0° ,说明基带面内面外结构良好。RE 掺杂 CeO_2 样品(111) 方向 Phi 扫描半高宽均在 $5\sim 6^\circ$ 之间,表面薄膜在 a - b 面内的取向一致;而(200) 方向 ω 扫描的半高宽均在 6.0° 左右,这说明样品沿 c 轴的取向性良好。



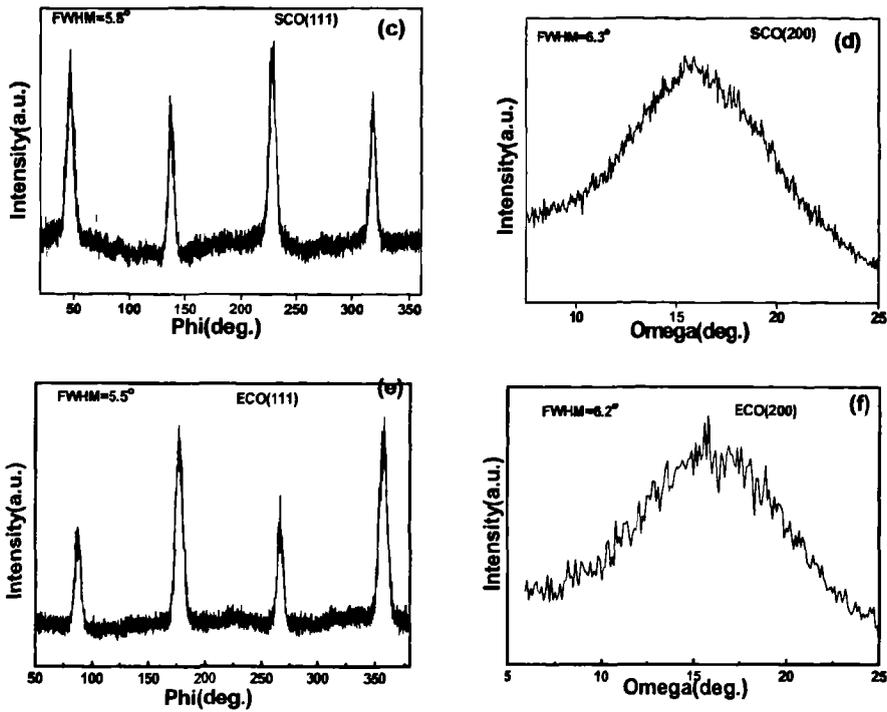


图 4-37 NiW 和 RE 掺杂的 CeO_2 的 Phi 扫描和 Omega 扫描

图 4-38 给出了 NiW、SCO 和 ECO 的 (111) 方向的极图, 说明在双轴织构的 NiW 上, SCO 和 ECO 体现了极好的立方到立方的外延生长。除了表现出优良的双轴织构, RE 掺杂 CeO_2 缓冲层还表现出致密、均一、无洞无裂纹的表面微观结构, 这对外延生长 YBCO 层是十分重要的。图 4-39 (a) 给出了 SCO 缓冲层的微观形貌, 可以清晰地看到 Ni 合金基带的晶界处的槽。图 4-39 (b) 是 SCO 缓冲层的 AFM 照片。 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 面积内的样品表面均方根 (RMS) 粗糙度约为 5nm, 平均晶粒大小在 100nm 和 200nm 之间。如图 4-40 所示, 和图 4-39 类似, ECO 的表面平整致密, 无空洞无裂纹, 其表面的方均根粗糙度接近 5nm。

表 4-2 RE 掺杂 CeO_2 单一缓冲层的织构数据列表

RE-doped CeO_2	FWHM ($^\circ$) of Phi (111)	FWHM ($^\circ$) of Omega (200)
Ni	6.0	6.0
$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-x}$	5.8	6.3
$\text{Eu}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-x}$	5.5	6.2
$\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-x}$	5.9	6.1

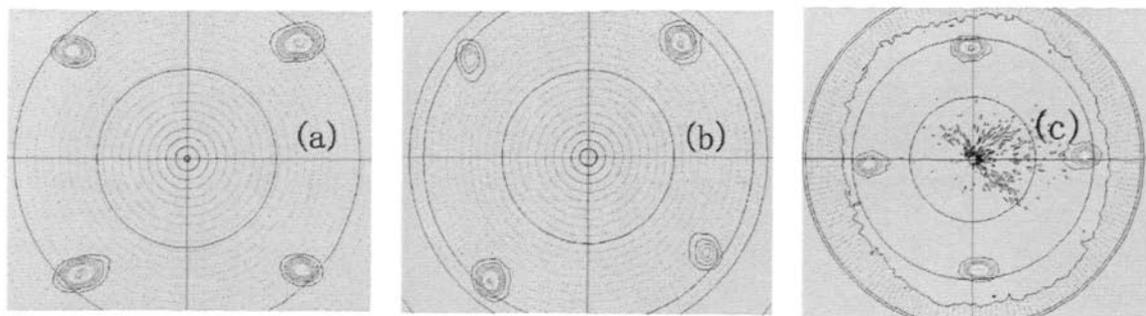


图 4-38 (a)NiW (111) 方向的极图; (b)SCO(111)方向的极图; (c)ECO(111)方向的极图

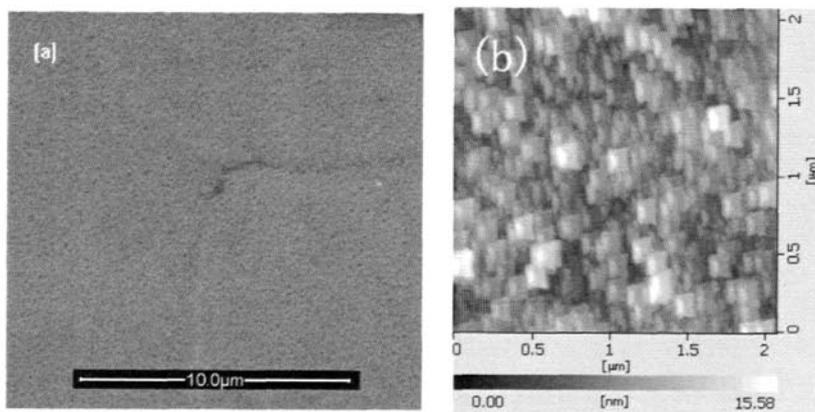


图 4-39 (a)SCO 的 SEM 照片; (b) SCO 的 AFM 照片

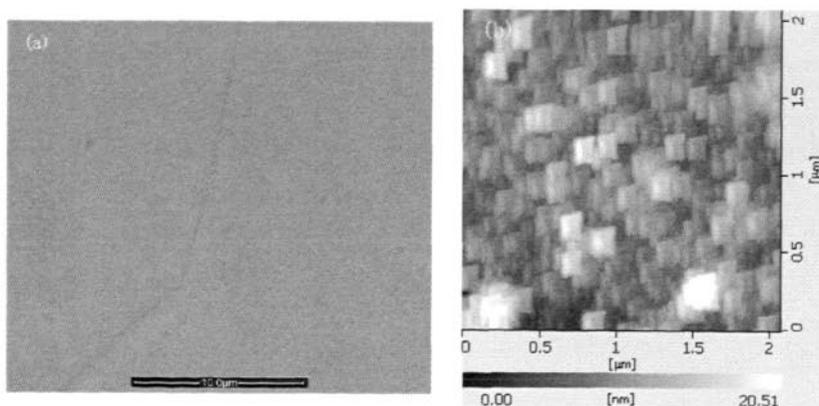


图 4-40 (a)ECO 的 SEM 照片; (b) ECO 的 AFM 照片

另外我们还对样品的厚度进行了研究，主要目的是探索 RE 掺杂的 CeO_2 能否充当单一的缓冲层。图 4-41 给出了多个 CeO_2 样品的台阶测试结果。如图 4-41(a)所示，没有掺杂的纯 CeO_2 的厚度超过了 80nm，而 SCO 和 ECO 的厚度分别超过了 150nm 和 160nm，由此可见，RE 元素的掺杂，增加了 CeO_2 的临界厚度。

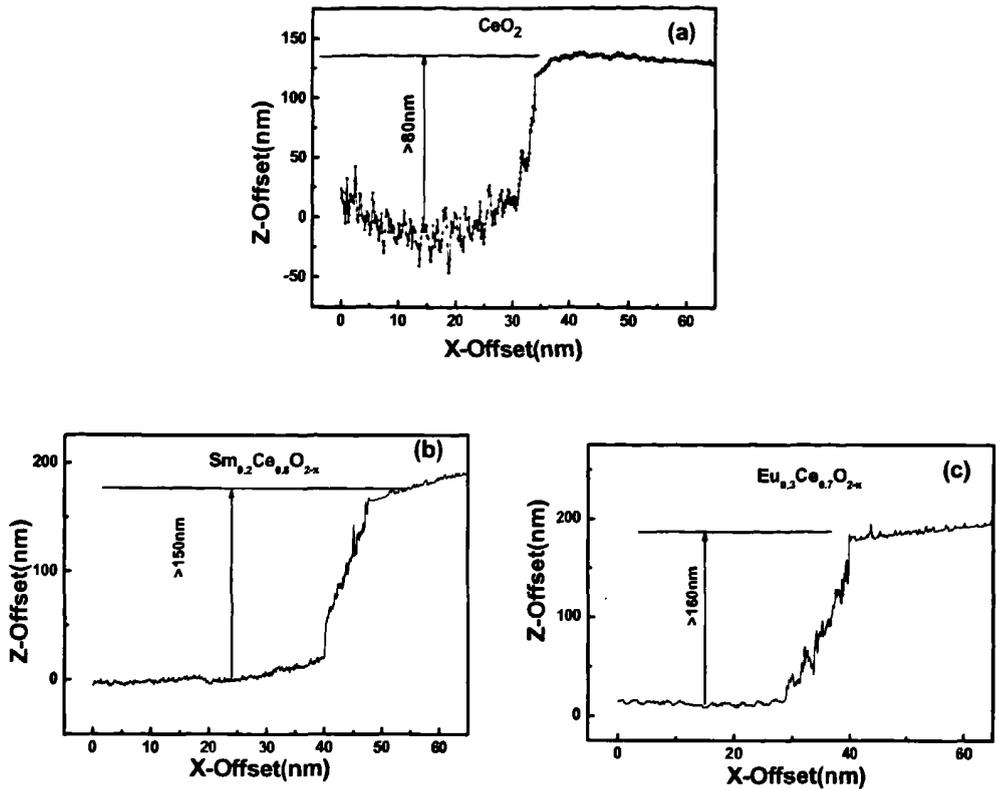


图 4-41 CeO_2 单一缓冲层的台阶测试结果(a) CeO_2 ; (b)SCO; (c)ECO

4.4.2 CeO_2 上生长 YBCO 超导层

我们在 CeO_2 上沉积了 YBCO 超导层，并得到了比较好的性能。图 4-42 给出了 YBCO/SCO/NiW 和 YBCO/ECO/NiW 的 XRD 扫描图谱，可以看出 YBCO 薄膜表现了高度的 c 轴取向。图 4-43 给出了 YBCO/SCO/NiW 和 YBCO/ECO/NiW 的表面微观结构，可以看出薄膜表面致密、平整、无裂纹。

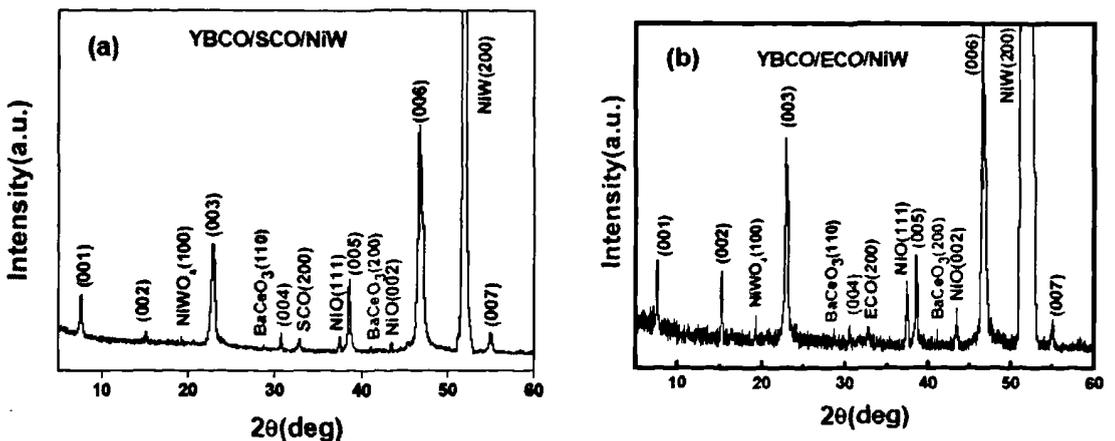


图 4-42 沉积在 SCO 和 ECO 上的 θ - 2θ 扫描(a)YBCO/SCO/NiW; (b)YBCO/ECO/NiW

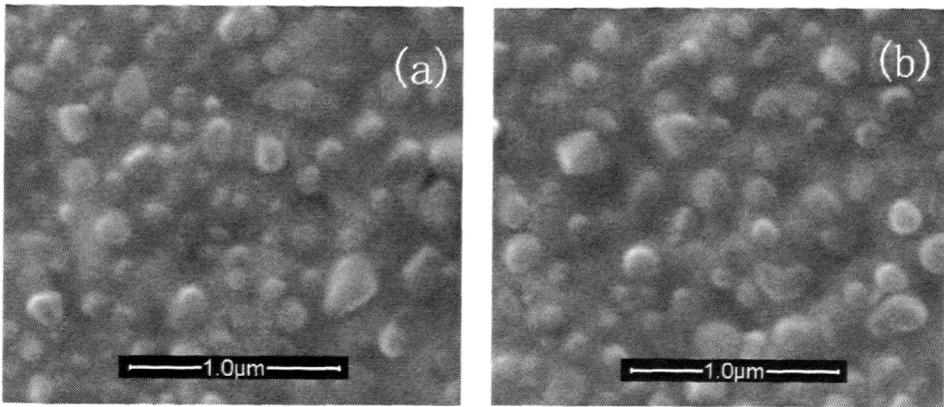


图 4-43 沉积在 SCO 和 ECO 上的 YBCO 的 SEM 照片

(a)YBCO/SCO/NiW; (b)YBCO/ECO/NiW

图 4-44 给出了 YBCO 的 $R-T$ 曲线, YBCO/SCO/NiW 和 YBCO/ECO/NiW 的零电阻转变分别发生在 87K 和 86K 附近, 而图 4-45(a)所示的 $M-T$ 显示 YBCO/SCO/NiW 的超导起始转变发生于 90K 左右。利用 $M-H$ 曲线并结合 Bean 的临界态模型, 我们计算得到 YBCO/SCO/NiW 和 YBCO/ECO/NiW 77K 自场下的临界电流密度约分别为 $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 和 $0.44\text{MA}/\text{cm}^2$ 。图 4-45 (b) 给出了 YBCO/SCO/NiW 的 $M-H$ 曲线和临界电流密度随外磁场的变化曲线。

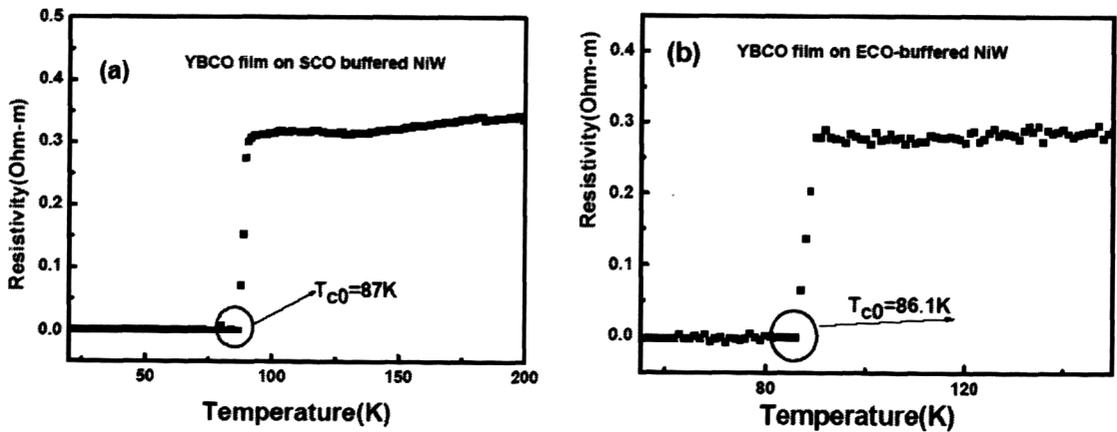


图 4-44 R-T 曲线 (a)YBCO/SCO/NiW; (b)YBCO/ECO/NiW

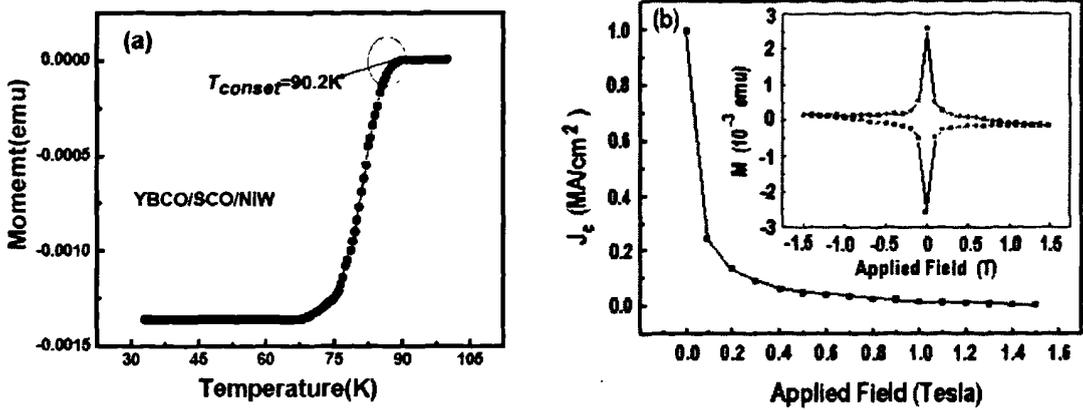


图 4-45 (a)YBCO/SCO/NiW 的 M-T 曲线; (b)YBCO/SCO/NiW 的 J_c -H 关系和 M-H 曲线

小结

本章主要研究了利用高分子辅助化学溶液沉积 (PACSD) 方法在单晶基底 LaAlO_3 和 SrTiO_3 上沉积了 REBiO_3 薄膜。低于 800°C 的成相温度比其他缓冲层材料的要低很多, 在操作和成本上都是非常有利的。对比含水和无水的两种胶体制备方法, 后者制得的 REBiO_3 薄膜织构性和表面良好。利用无氟 MOD 方法在 $\text{YBiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 沉积了 YBCO 超导层, 自场下 77K 的临界电流密度大于 $3\text{MA}/\text{cm}^2$, 转变温度 90K。结果表明, REBiO_3 系统将可能是一系列颇具应用前景的涂层导体缓冲层材料; PACSD 将是一种操作简单、低成本、有广阔应用前景的制备方法。另外, 通过 PACSD 法成功的在 Ni 基片上外延了 CeO_2 , 并通过稀土 RE 掺杂提高了 CeO_2 的临界厚度。其上外延的 YBCO 超导层薄膜也表现了良好的性质。

第 5 章 REBiO_3 在 Ni 合金基带上的制备

在氧化物缓冲层的制备过程中,较高温度的热处理环境经常把金属镍基带氧化而在表面自发形成(111)取向的氧化镍层,这对后续的 REBCO 的外延生长是极为不利的。目前解决这个问题的途径主要有:(1)氧化物缓冲层的沉积过程在还原性环境比如含 H_2 的气氛中进行;(2)在室温或较低温度先生长一层稳定性好、抗氧化性强的贵金属比如 Ag 作为第一层,其上再沉积氧化物缓冲层,但是这种方法增加了制备的难度和成本;(3)在镍基合金表面通过自氧化外延(SOE)的方法生长一层致密、织构的氧化镍层,之后再生长氧化物缓冲层。1997 年,Matsumoto 等^[18]首先提出了 SOE(表面氧化外延法),用来在镍衬底通过表面氧化获得双轴取向的 NiO 薄膜。这种方法被认为是接近将来大规模工业化生产的一条捷径。我们主要研究了第一和第三种途径。

采用第一种途径,在 Ni 基合金上直接涂敷 REBiO_3 薄膜,热处理过程在还原性气氛中进行。沿用传统 Ar-5% H_2 (99.999%),首先将 REBiO_3 粉体在成相温区处理后,发现原来的淡黄色粉末变成了坚硬的黑亮色小球,研究表明,氧化铋被还原出现了金属铋。这种气氛不适合制备 REBiO_3 薄膜。后来考虑到了高纯氩气氛(99.999%),这种气氛的氧含量和 Ar-5% H_2 (99.999%) 的类似,但在还原性上远远不及 Ar-5% H_2 (99.999%)。经过实践发现,这种方法很难在 Ni 合金基带上形成织构化的 REBiO_3 层,其原因可能是在成相过程中氧化物薄膜和 Ni 基带的界面上会有 NiO (111) 生成,使得外延界面变得不稳定。因此,第一种途径被摒弃。

采用第三种途径,构造出新的架构— $\text{REBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$, NiO 是在 NiW 基带上采用自氧化外延(SOE)的方法制备得到的,外延的 NiO 层平整、致密、有良好的织构性,在提供外延模版的同时也保护了 NiW 基带。

5.1 金属氧化的基本理论

本节介绍了有关金属高温氧化的一些基本理论^[82]。

5.1.1 金属氧化的基本过程

材料的高温氧化过程大致可以分为五个阶段,见图 5-1^[83]。由图可知,前三个阶段是共同的,为气-固反应阶段,气相氧分子碰撞金属材料表面,由于范德华力的存在氧分子与金属形成物理吸附,之后,氧分子分解为氧原子

并与基体金属的自由电子相互作用形成化学吸附。第四阶段为氧化物膜形成初始阶段。由于材料组织结构与特性的不同以及环境温度与氧分压的差异，金属与氧的相互作用程度各异。氧化物薄膜形成之后，将金属基体与气相氧隔离开，反应粒子（氧离子与金属离子）只有通过氧化膜才能对金属本身进一步氧化见图 5-2。显然，最终形成保护性和非保护性两类氧化膜。

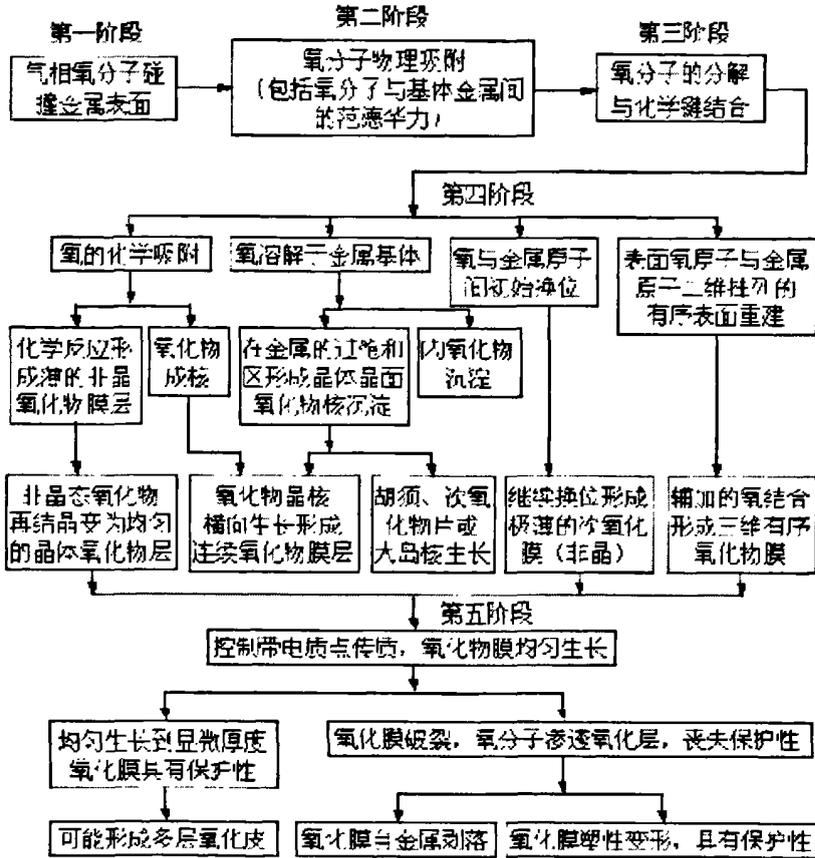


图 5-1^[83] Fromhold 金属氧化过程示意图

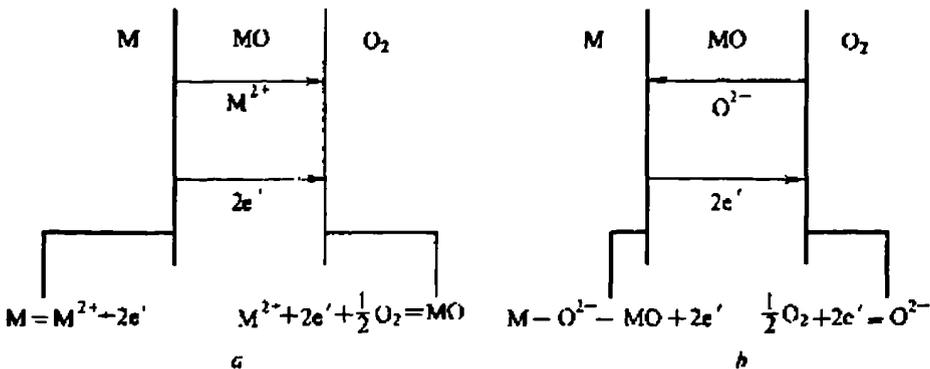


图 5-2 金属氧化过程中相界反应和粒子传输过程：a 阳离子运动；b 阴离子运动

5.1.2 金属氧化热力学

氧化过程中，金属与氧发生反应的速度相对于动力学生长速度往往要快的多，体系多处于热力学平衡状态。

由于氧化反应大都发生在恒温恒压下，因此涉及体系的热力学参量最重要的有三个：温度（ T ）、压力（ P ）、吉布斯（Gibbs）自由能（ G ）。考虑一种金属与氧的反应，反应式为：



根据范特霍夫（Vant Hoff）等温方程式，反应的吉布斯自由能的变化为：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (5-2)$$

其中， K 为反应的平衡常数，并有：

$$K = \frac{a_{MO_2}}{a_M a_{O_2}}$$

式中， ΔG^0 为所有物质处于标准状态（对于气态反应物及生成物是以其分压为一个大气压下的纯态作为标准状态）时吉布斯自由能的变化， R 为气体常数， T 为绝对温度， a 为活度，下标 M ， O_2 和 MO_2 分别代表金属、氧气和氧化物。由于 M 和 MO_2 均为固态纯物质，它们的活度都等于1。即

$$a_M = a_{MO_2} = 1$$

而 $a_{O_2} = p_{O_2}$ ， p_{O_2} 为氧分压，故此，

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln p_{O_2} \quad (5-3)$$

或者进一步，当反应平衡时， $\Delta G^0 = 0$ 由式 5-2 得 $\Delta G = RT \ln K$

p'_{O_2} 为给定温度下反应平衡时的氧分压或者氧化物的分解压。将 ΔG^0 重

新代入上式，得出：
$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}}$$

当 $p_{O_2} > p'_{O_2}$ 时， $\Delta G < 0$ ，反应自发进行；

当 $p_{O_2} = p'_{O_2}$ 时， $\Delta G = 0$ ，处于平衡态；

当 $p_{O_2} < p'_{O_2}$ 时， $\Delta G > 0$ ，反应逆方向进行；

当合金发生氧化时，氧化物的形成通常是受金属组分的活度、气体中氧的压力以及金属元素对氧的相对亲和力控制。合金元素之间相对竞争的结果，合金最终趋于被热力学最终稳定的氧化物所覆盖。

5.1.3 氧化的动力学规律

不同的金属或同一金属在不同的温度下，其遵循的氧化规律不同。大致可分为如下 5 种：

(1) 直线规律。氧化增重（试样单位面积的质量变化 y ）或氧化膜厚度（ ξ ）与时间成正比，即：

$$y = kt \quad (5-4)$$

式中， k 为氧化速度常数。因此，符合这种规律的金属和合金，在氧化时其氧化速度是恒定的。可以想象，如果金属以恒定的速度氧化，这种金属必然不具备抗氧化性能。

(2) 抛物线规律。氧化增重或氧化膜厚度的平方与时间成正比即：

$$y^2 = 2kt \quad (5-5)$$

式中， k 为抛物线速度常数。氧化速度与增重或膜厚成反比，即，随氧化时间的延长，氧化膜厚度增加，氧化速度越来越小。当氧化膜足够厚时，氧化速度很小可以忽略。因此，符合这种氧化规律的金属和合金具有抗氧化性的。

抛物线速度常数是一个相对重要的参量。它与温度成指数关系，即：

$$k = k_0 \exp\left\{-\frac{Q}{RT}\right\} \quad \text{式中，} k_0 \text{ 为常数，} Q \text{ 为激活能，表征氧化时需越过的}$$

能垒高度，同时也说明氧化过程进行的难易程度。

(3) 立方规律。氧化增重和氧化膜厚度的立方与时间成正比，即：

$$y^3 = 3kt \quad (5-6)$$

式中， k 为速度常数。氧化速度与增重或膜厚的立方成反比。和 (2) 的规律相比，符合这种规律的金属氧化时氧化速度随膜厚的增加以更快的速率降低。可以说明这类金属具有更好的抗氧化性。但实际上，这种规律较少见，仅出现在中温范围和氧化膜较薄（5~20nm）的情况下。

(4) 对数规律，当金属在低温（300~400℃）氧化时或在氧化的初始阶段，这时的氧化膜甚薄（小于 5nm），氧化动力学有可能遵循对数规律。

$$y = k \ln(t + c_1) + c_2 \quad (5-7)$$

反应的初始速度很快，但随后降至很低。

(5) 反对数规律。

$$\frac{1}{y} = c - l \ln t \quad (5-8)$$

这 5 种规律的曲线见图 5-3：

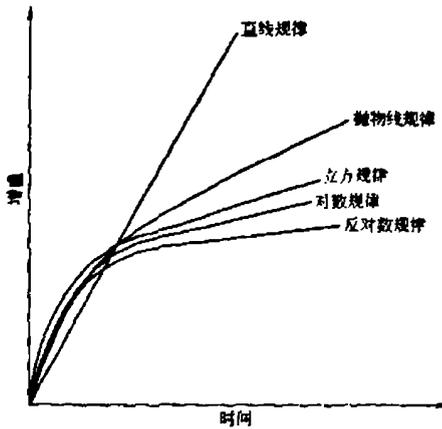


图 5-3 金属氧化的 5 种动力学曲线

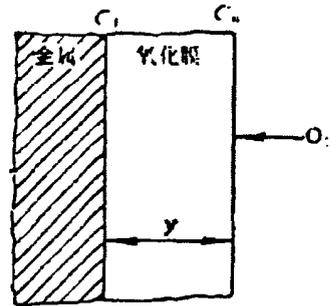


图 5-4 金属氧化简单扩散机构

5.1.4 金属氧化动力学

氧化速度一般用单位时间内单位面积的质量变化或膜厚变化来表示。

金属氧化时，当不生成保护性氧化膜时，或所生成的气相或液相腐蚀产物离开金属表面，则氧化遵循直线规律；若生成保护性氧化膜，而膜的增厚由氧在膜中的扩散所控制(图 5-4)，则可导出氧化的抛物线方程。

根据扩散定律，可以得到扩散物质的量 $dn(g)$ 与扩散系数 $D(\text{cm}^2/s)$ ，横截面积 $A(\text{cm}^2)$ ，扩散时间 $dt(s)$ 及浓度梯度 $dc/dy(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})$ 的关系式：

$$dn = DA \frac{dc}{dy} dt \quad (5-9)$$

如在氧化过程中扩散是稳定进行的，即扩散物质并不积聚在任何截面。如图 5-4，浓度梯度可用 $(C_0 - C_1)/y$ 来代替。因此截面上的扩散速度：

$$V = \frac{dn}{dt} \frac{1}{A} = D \frac{C_0 - C_1}{y} \quad (5-10)$$

大多数情况下，膜的生长不是被反应速度所阻碍，而是受扩散速度所阻滞。因此，穿过膜的氧在金属表面不能积聚，而是很快地进入反应，这是 $C_1 = 0$ ，并可以认为氧化速度 (dy/dt) 与扩散速度成正比，即：

$$V = \frac{dy}{dt} = \frac{K'}{y} \quad (5-11)$$

式中 K' 为包含 D 及 C_0 的常数，对上式积分，便可得到如式(5-5)所示的抛物线规律。因此，抛物线规律与扩散现象有关；式 (5-5) 中，氧化常数 k 与

扩散系数 D 成正比。

根据上面的推导，得到三种假设结果：

第一，假定腐蚀介质的分子或原子穿过膜而扩散到金属的表面，因而膜的生长区域在金属与膜界面之间；

第二，金属原子通过膜向外扩散，在膜的表面被氧化，因而膜的生长区域在膜的外表面；

第三，金属与氧以同一数量级的扩散速度在膜中扩散，膜的生长区域在膜层中。

如图 5-5 所示，膜的生长区域可以用实验测定，这样可以肯定扩散的基本方向。

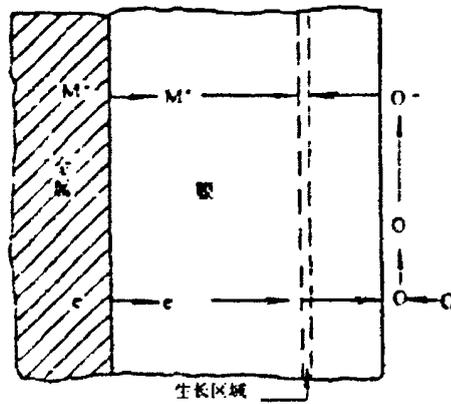


图 5-5 金属氧化膜生长的电子-离子机理示意图

5.1.5 金属氧化过程中的晶界位置

晶界在晶体内可以看作是一个高缺陷区。离子在晶界扩散的激活能远小于晶格内扩散的激活能。因此，和晶格扩散相比，晶界可看作是离子的短途扩散通道，见图 5-6。金属的氧化过程就包括正、负离子通过氧化膜晶格和晶界两部分的扩散。大量实验表明：在中等温度（即氧化物熔点的一半左右）氧化和膜厚在几十纳米到 $10\mu\text{m}$ 左右时，氧化膜的生长主要是沿晶界进行短路扩散。氧化温度较低时，生成的氧化物晶粒尺寸小，晶界占氧化物总体积百分比高，所以晶界扩散的作用通常在低温下更为突出。当氧化温度较高时，晶粒长大速度快，可使部分晶界消除，晶格扩散成为氧化速度的主要控制因素，而晶界扩散就不那么重要了。

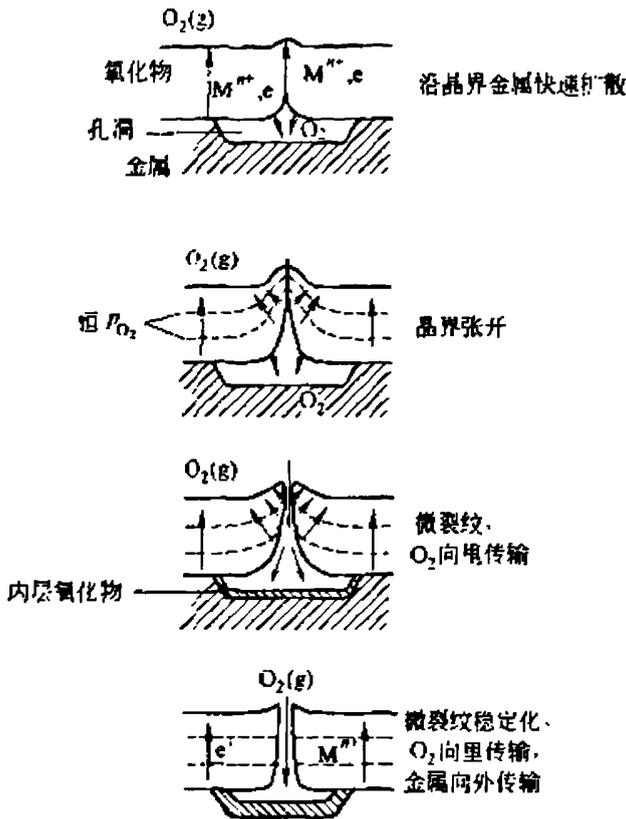


图 5-6 氧化膜内微观通道或膜/金属界面上孔洞的形成过程

5.1.6 致密完整的氧化膜应具备的条件

理想的、具有保护性的氧化膜晶体应满足以下三个条件：

- 1、氧化膜的晶体结构在高温热力学上是稳定的；
- 2、氧化物的晶体结合能和配位数高，晶格的空位浓度低；
- 3、氧化膜晶体结构能阻碍金属离子和氧离子的扩散；

金属在氧化条件下，表面可形成一层氧化膜。如果该氧化膜能把金属表面遮盖住，并使金属表面与氧化环境隔离，这样就能降低金属的氧化速率，成为具有保护功能的氧化膜。金属氧化时，氧化膜是否完整，决定于这样一个重要条件：氧化物的体积 $V_{Me_mO_n}$ 必须大于氧化所消耗的金属的体积 V_{Me} ，也就是说要保持氧化膜的完整性，氧化物与金属的体积之比 $V_{Me_mO_n}/V_{Me}$ 应大于 1，氧化膜才可能把金属全部遮盖住。其体积比可按下式计算：

$$\eta = \frac{V_{Me_mO_n}}{mV_{Me}} \quad (5-12)$$

式中，

η ——氧化膜致密度系数，即金属氧化后的体积变化比； Me_mO_n ——金

属氧化物的分子式通式，其中 m 为金属原子 (Me) 的数目， n 为氧原子 (O) 的数目； $V_{Me_nO_n}$ —— 1mol 金属氧化物的体积； V_{Me} —— 1mol 金属原子的体积。

当 $\eta < 1$ 时，说明所生成的金属氧化物的体积小于氧化反应所消耗掉的金属的体积，这说明氧化膜是疏松的。氧就可以通过氧化膜的缝隙直接达到金属，这样，氧化膜对金属就没有保护作用，因此金属的氧化速度不变，或者与时剧增。Mg、Ca、Na、K 等元素在液态下的氧化均属此种类型。

当 $\eta > 1$ 时，氧化膜中产生压应力。由于氧化膜的抗压强度比抗拉强度大，在较高的压力下氧化膜也不致破裂，因此氧化膜是致密而连续的，使氧与金属的接触受到氧化膜的限制。随着氧化膜的增厚，氧化速度迅速降低，这对金属的继续氧化有很好的抑制作用。例如，Al、Zn、Sn 等金属，当表面形成了氧化膜后，氧化过程就变得缓慢起来，以至于不再向深层氧化。

这就是氧化膜的毕林—贝德沃尔斯 (Pilling-Bedworth) 原理。

必须指出： η 值大于 1 是具有保护性的必要条件，而不是充分条件。 η 值也不能定量地说明氧化膜保护性的好坏，更不能认为 η 值越大越好。金属氧化膜保护性能的好坏，不仅取决于膜的厚度，而且还取决于膜的完整性、致密性、膜的组织结构、膜与基体的附着性、膜与金属基体的热膨胀系数、膜在介质中的热稳定性以及膜中的应力因素。

5.1.7 影响氧化过程的因素

1、合金元素的影响：

与纯金属的氧化不同，合金中的元素在氧化过程中相互影响，因而也更复杂。①选择性氧化：通常，合金中氧化物生成自由能最低的组元会最先氧化。因为氧化物的生成自由能随温度、氧分压、合金中组元的浓度而定。②改变晶体缺陷结构：氧化物的晶体缺陷可由添加微量不同原子价的元素而得到改变。以氧化镍为例，它是 p 型氧化物，如果往镍中加入少量的锂，由于两个 Li^+ 才能代替一个 Ni^{2+} ，因此氧化镍中的阳离子空位会减少，离子通过氧化物膜的扩散速率也会降低，从而使氧化受到阻滞。反之，如果我们向镍中加入微量的铬，以 Cr^{3+} 来代替 Ni^{2+} ，则将使阳离子空位增加，反而会加速氧化。对 n 型氧化物而言，情形正好相反，即加入微量原子价较低的元素会加速氧化，而加入微量原子价较高的元素则会阻滞氧化。

2、温度的影响

从动力学观点来看，金属在高温下只要氧化物的标准自由能 ΔG^0 仍是负的，温度升高通常会加速氧化。

3、氧分压的影响

从热力学的观点来说,要使金属发生氧化,氧压必须大于氧化物的分解压。一般来说,金属氧化物的分解压随温度的升高而增大。如果压力的变化不大,对分解温度的影响一般不明显。压力对氧化速度的影响是一个比较复杂的问题,还没有简单的规律可以遵循。

5.1.8 稀释气体中的金属氧化

用惰性气体或不反应气体稀释活泼气体后就构成稀释气体。

在这样的稀释气体中,当金属表面邻近的活性分子和金属反应后,那么表面层中活性分子就会迅速贫化。随后只有当活性分子能扩散穿过贫化层达到金属表面,反应才可以进行。当活性分子在气氛中的浓度很低时,这个步骤可以成为速率控制步骤。

假设贫化层是厚度为 δ 的一个边界层。在金属表面的活泼气体 i 的分压为 P_i'' , 气体 i 内部的分压为 P_i' , 那么通过边界层的流量为:

$$J_i = -D \frac{P_i' - P_i''}{\delta} \quad (5-13)$$

在这种情况下, J_i 代表了可以观察到的最大可能反应速度。在大多数情况下,至少在反应的初始阶段, P_i'' 值很低,可以忽略,于是,

$$J_i \approx -D \frac{P_i'}{\delta} \quad (5-14)$$

也就是说,反应速率与整个气氛中的活泼物质分压 P_i'' 成正比。可以预料,气流速度会显著影响边界层厚度 δ , 从而会显著影响反应速度。增加流速, δ 变小; 反应速度增大。反应速度也受温度的影响。其原因是温度变化时, D 和 δ 也相应发生变化, 从而会改变反应进行的速度。

5.2 NiW 基带的自氧化外延

Ni-W 基带是最近为 YBCO 涂层导体开发的高强度低磁性的新型合金基带^[64], 它比纯 Ni 金属基带具有更高的机械强度, 较低的磁性, 是涂层导体基带的首选材料之一。现在公认综合性能最好的是 Ni-5%W 合金基带。

对于 NiW 基带而言, 因为 W 的含量较低 (5%), 在氧化初期主要形成 NiO 膜, WO_3 在内氧化区形成, 溶解在 NiO 膜中的 W^{6+} 主要起掺杂作用。容易判断出, 在 NiO 这种 p-型半导体中高价态的杂质离子可增加镍的空位浓度, 从而使镍的氧化速度增加。随着氧化的进行, 外氧化膜向金属中推进, 内氧化的 WO_3 颗粒便被 NiO 包围。NiO 和 WO_3 固态反应的结果生成了 $NiWO_4$,

即



上述反应形成的 NiWO_4 作为第二相保留在 NiO 膜中。随着氧化膜的生长, 薄膜变得致密完整, 对正镍离子和负氧离子的互扩散起到了阻挡作用, 氧化速度减慢。

为了保证后续缓冲层和超导层的外延生长, 在 NiW 合金基带的氧化过程中, 不仅要使 NiO (200) 相对于 NiO (111) 占有绝对峰强优势, 而且还要抑制基带表面单斜的 NiWO_4 (NiWO) 的生长。Worz 等人^[85]针对 Ni-5\%W 合金基带深入研究了 SOE 法制备 NiO 缓冲层的方法, 并沉积得到 $\text{YBCO/LCMO/NiO/Ni-W}$, $J_c(77\text{K}, 0\text{T})=1 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 。Worz 等人的工作提出了一种清除基带表面 W 的方法, 但其对自氧化生长 NiO 的过程仅给出了一个较宽的温度范围 $320\text{-}1240^\circ\text{C}$, 并未指出最佳或者最优化的温区。

本小节在 Worz 等人工作的基础上, 提出了两种在 Ni-W 上 NiO 外延生长的处理过程。

5.2.1 NiW 基带的清洗

我们采用的 Ni 合金基带是德国 IFW 实验室开发的并由 Evico 公司生产的 Ni-5\%W 合金基带。采用 RABiTS (轧制辅助双轴织构法) 制备出双轴织构的 Ni 基合金基带, 其表面粗糙度为 $5\text{-}6\text{nm}$ 。在基带使用前, 需要进行处理, 处理步骤如下:

- 1) 将 Ni 基合金基带剪成 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的小片, 便于旋转涂敷的方法涂膜;
- 2) 将剪好的小片放入丙酮中超声清洗, 去除表面的有机物和杂质;
- 3) 在 Ar-5\%H_2 气氛中 1100°C 处理 1 小时, 进行强化织构处理;
- 4) 在丙酮中超声清洗;
- 5) 甲醇中超声清洗。

5.2.2 NiW 基带的自氧化外延工艺

1、 NiW 基带的腐蚀与表面修饰

由于自氧化外延后, 基带表面 NiO 薄膜中镶嵌着单斜结构的 NiWO_4 , 这对后续的超导层的生长是极为不利的。在氧化前清除 Ni 基表面的 W 是解决问题的一种途径, 可以采取了三种方法对 Ni-W 基带进行了腐蚀和表面修饰, 以达到去除 W 的目的, 腐蚀液和修饰液如表 5-1 所示, 我们主要对比前两种方法。

2、氧化工艺

自氧化的目的是得到致密、织构的NiO保护层，只有氧化膜完整、致密才能保证基带不继续氧化。较低的氧化速率才有可能制备完整、致密的氧化膜，根据上一小节中，金属在稀释气体中氧化速率较低的理论，在高纯氩气（99.999%）中自氧化外延制备NiO比较好，工艺曲线如图5-7。同时为了对比我们也在空气中作了大量的实验，但为了保证基带不过度氧化，一般采用在高温下直接把样品放入氧化炉内，氧化后直接取出的方法。

表 5-1 为了清除基带表面 W 的腐蚀和修饰液

-	腐蚀液	修饰液
第一种方法	硝酸和乙醇 1: 1 的混合液	氨水和双氧水的混合液
第二种方法	硝酸和乙酸 1: 1 的混合液	30%的双氧水
第三种方法	(碱性条件下)30%的 H ₂ O ₂	氨水

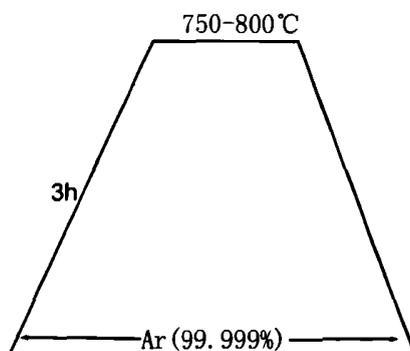


图5-7 NiW基带在高纯氩气中自氧化外延的氧化工艺

5.2.3 测试与分析

5.2.3.1 采用第一种方法（高纯氩气中氧化）

1、Ni 基合金在氧化前表面修饰的作用：

在 780℃、800℃高纯氩气中对 Ni 基片氧化 40 分钟。图 5-8 给出的分别为腐蚀后没有经过表面修饰和经过表面修饰的样品在 780℃和 800℃氧化后的 XRD 扫描图谱，很明显经过修饰的样品，NiO 的外延生长比较好，表现出了较好的 *c* 轴取向；而 NiWO₄ 的峰也比没有经过修饰的弱，可见表面修饰对 NiWO₄ 的生长有一定的抑制作用。图 5-9 所示的为表面修饰后生长的 NiO 的 (111) Phi 扫描和 (200) Omega 扫描图谱以及对应的 NiW 的 Phi 扫描和 Omega 扫描图谱，可以看出 NiO 显示了良好的面内面外织构，图 5-10 给出

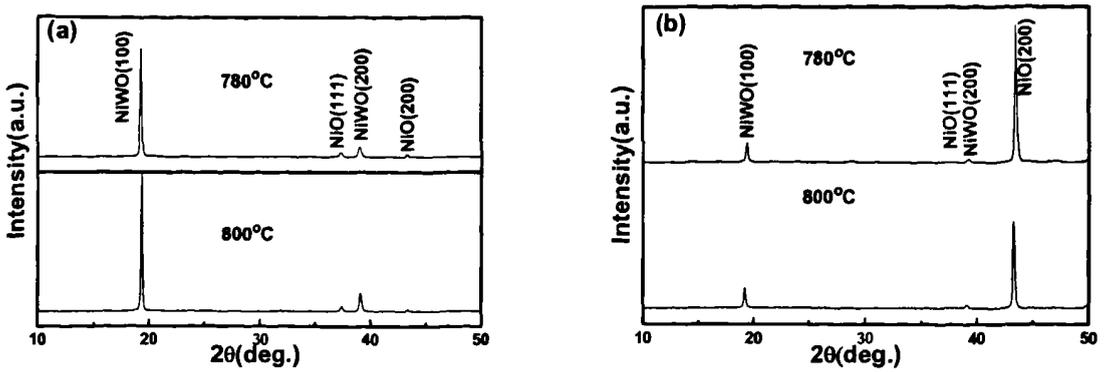


图 5-8 第一种方法表面修饰前后的样品的 XRD 扫描图谱 (a) 修饰前; (b) 修饰后

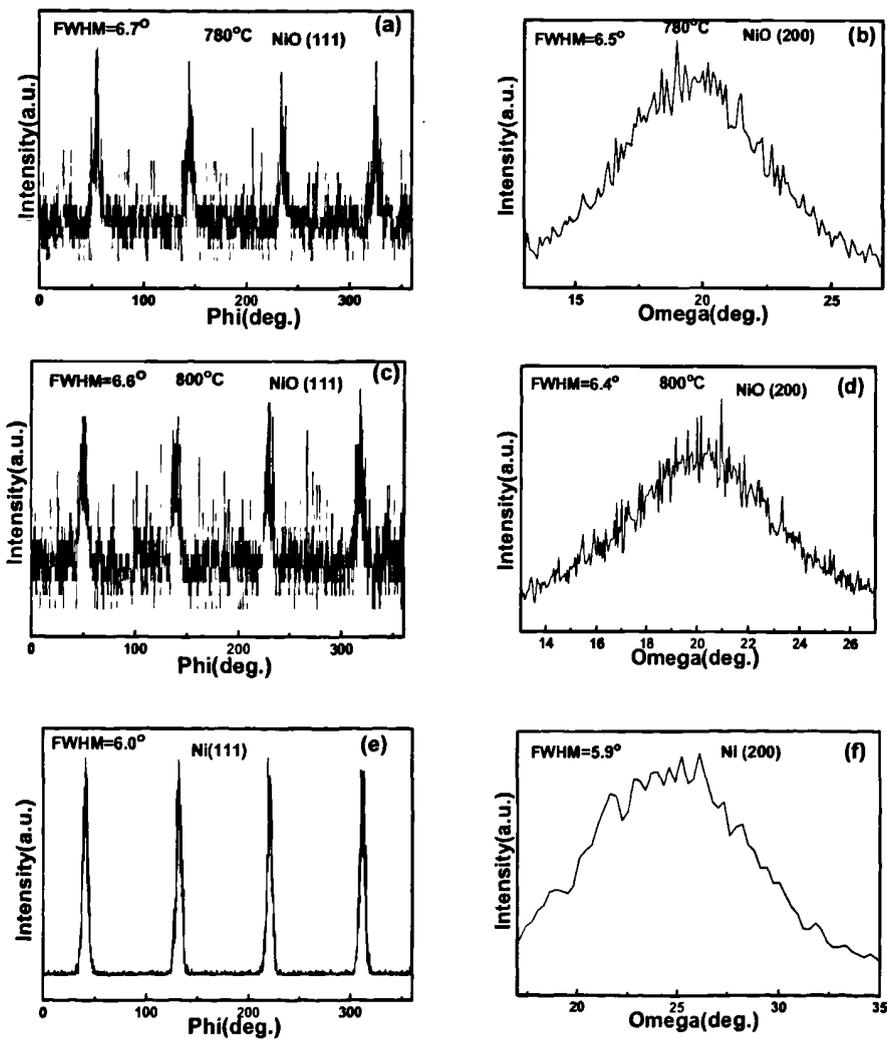


图 5-9 表面修饰后的样品的结构信息 (a) 780°C 处理的 NiO(111)Omega 扫描; (b) 780°C 处理的 NiO(200) Phi 扫描; (c) 800°C 处理的 NiO(111)Omega 扫描; (d) 800°C 处理的 NiO(200) Phi 扫描; (e) Ni(111)Omega 扫描; (f) Ni(200) Phi 扫描

了在 780℃、800℃氧化的样品的 SEM 照片，表面比较平整，但是在晶界位置出现隆起，晶界位置更容易被氧化，这与 5.1.5 中晶界位置的氧化理论是相符的。总起来说，Ni 基腐蚀后的表面修饰是非常有利的。

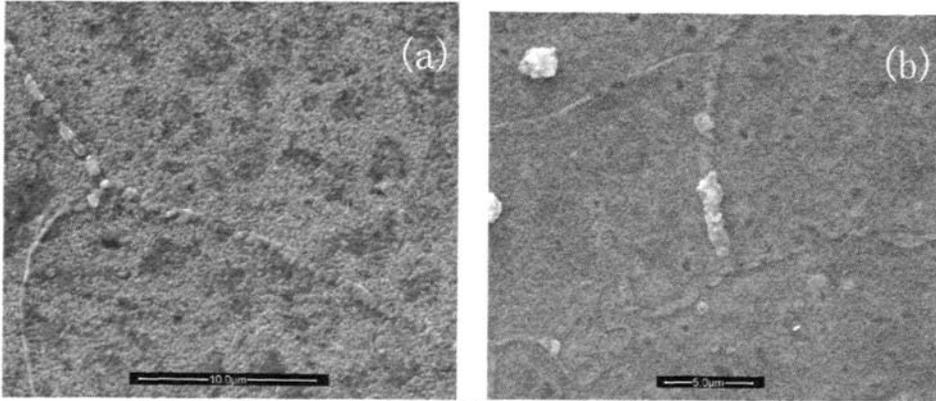


图 5-10 第一种方法表面修饰后的样品的 SEM 照片：

(a) 780℃氧化 (b) 800℃氧化

2、不同的腐蚀时间的影响：

图 5-11 给出了腐蚀时间分别为 1 分钟，2 分钟，3 分钟，4 分钟；在高纯氩中 780℃氧化 40 分钟的 XRD 扫描图谱，除了 NiWO_4 的峰外， 43.473° 的 NiO (200) 峰都比较强。表 5-2 为四个样品的 NiO (200) 和 NiWO_4 (100) + NiO (200) 的强度比，通过对比得到腐蚀 3 分钟的样品 NiO (200) 的峰要强一些。图 5-12 和图 5-13 所示的分别为图 5-11 中四个样品的不同放大倍数的 SEM 照片，可以看到在晶界位置都有隆起形如一堵墙，这可能是因为 NiO 在晶界位置更容易生长。对于表面形貌如图 (c)、(d) 表面的凹坑较多，可能是腐蚀时间太长所致。而 (a) 的晶界处隆起较大，表面平整度降低，腐蚀 2 分钟的样品在四个样品中表面形貌稍好。

表 5-2 采用第一种方法在 780℃氧化 40 分钟得到

NiO (200) 和 NiWO_4 (100)的强度比

腐蚀时间	1 分钟	2 分钟	3 分钟	4 分钟
$I_{\text{NiO}(200)} / \{I_{\text{NiO}(200)} + I_{\text{NiWO}_4(100)}\}$	0.7043	0.7497	0.8320	0.8196

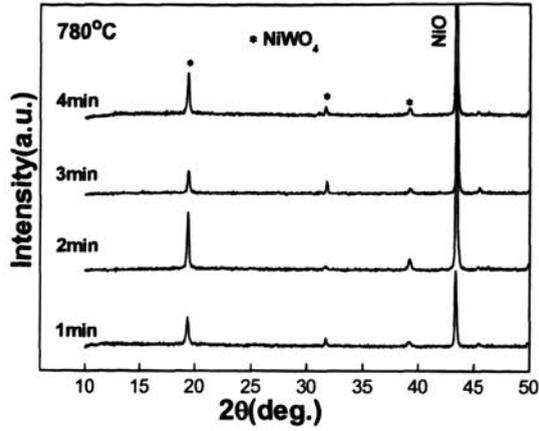


图 5-11 采用第一种方法腐蚀时间分别为 1 分钟，2 分钟，3 分钟，4 分钟
在高纯氩中 780°C 氧化 40 分钟的 XRD 扫描图谱

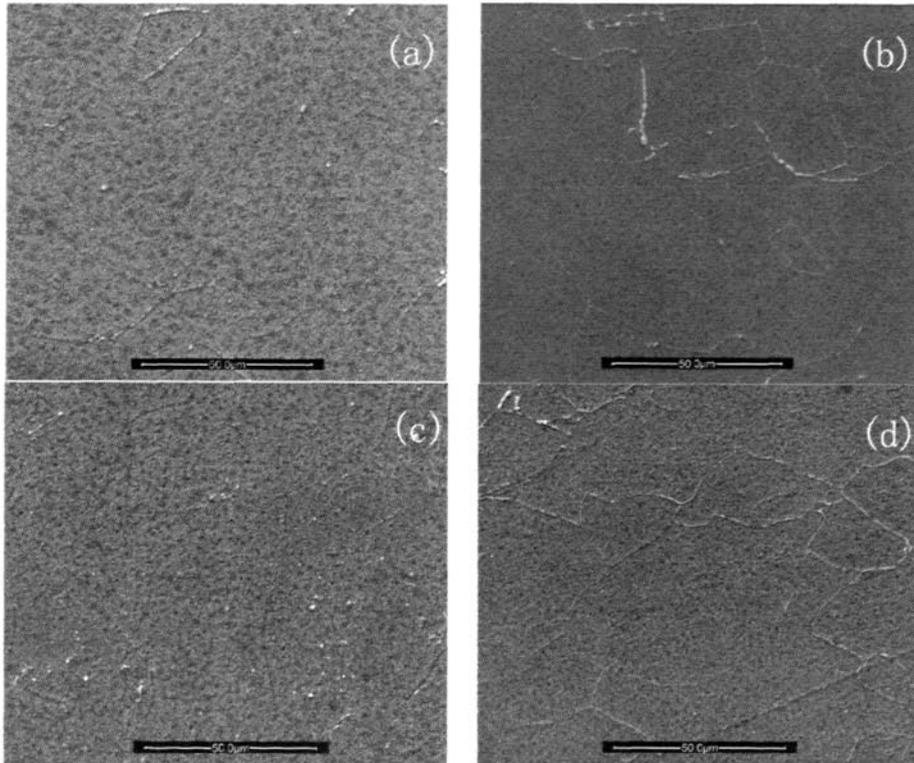


图 5-12 高纯氩中 780°C 氧化 30 分钟放大 1000 倍的 SEM 照片；腐蚀时间分别为：(a)
腐蚀 1 分钟；(b)腐蚀 2 分钟；(c)腐蚀 3 分钟；(d)腐蚀 4 分钟

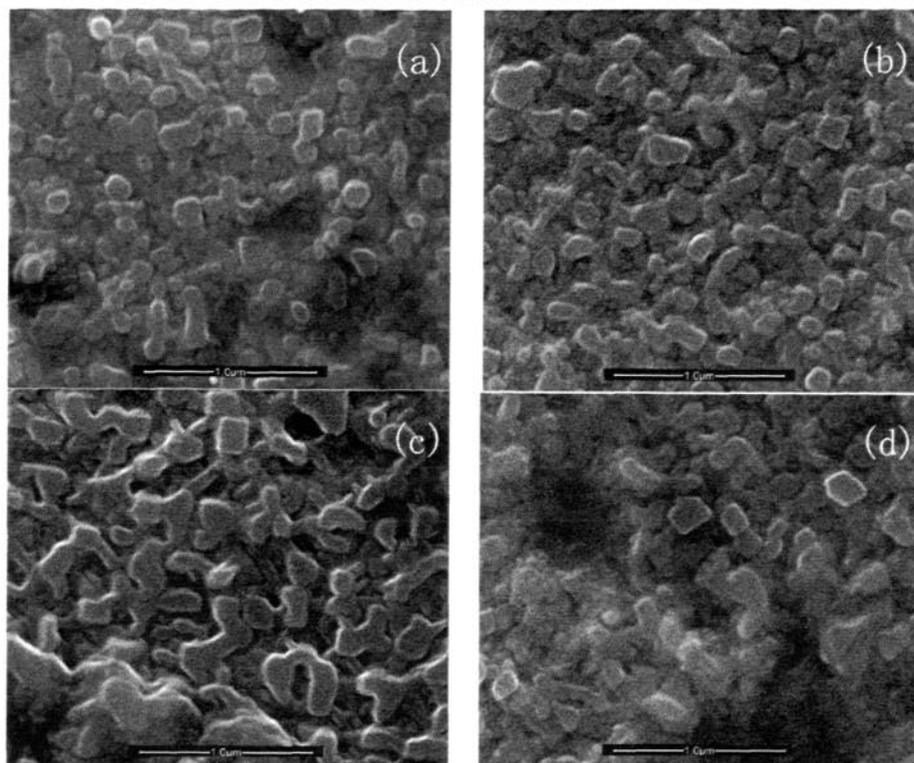


图 5-13 高纯铌中 780°C 氧化 30 分钟放大 50000 倍的 SEM 照片；腐蚀时间分别为：

(a) 1 分钟；(b) 2 分钟；(c) 3 分钟；(d) 4 分钟

5.2.3.2 采用第二种方法（在空气中氧化）

氧化过程是在空气中进行的。如图 5-14 给出了在 700°C、800°C、900°C 分别氧化 10 分钟、20 分钟、30 分钟的 XRD 扫描图谱，表 5-3 给出了不同处理方法得到 NiO (200) 和 NiWO₄ (100) 的强度比，很明显随着温度的升高， $I_{NiO(200)} / \{I_{NiO(200)} + I_{NiWO_4(100)}\}$ 是逐渐变大的，单纯的从 NiO 的角度讲，温度的升高有助于 NiO 的织构化；我们再来关注 NiWO₄，随着温度的升高，NiWO₄ 的峰也有增强的趋势，但远远比不上 NiO (200) 增长的快，这说明在氧化过程中 NiO 的外延生长是占主体的；横向对比三个图中同一温度下的 NiWO₄，我们发现随着氧化时间的延长， $I_{NiO(200)} / \{I_{NiO(200)} + I_{NiWO_4(100)}\}$ 的变化不成规律性，由此得出结论，在氧化过程中，相同处理时间下，升高温度是有助于加速 NiO 的生长而同时抑制 NiWO₄ 的生长的。

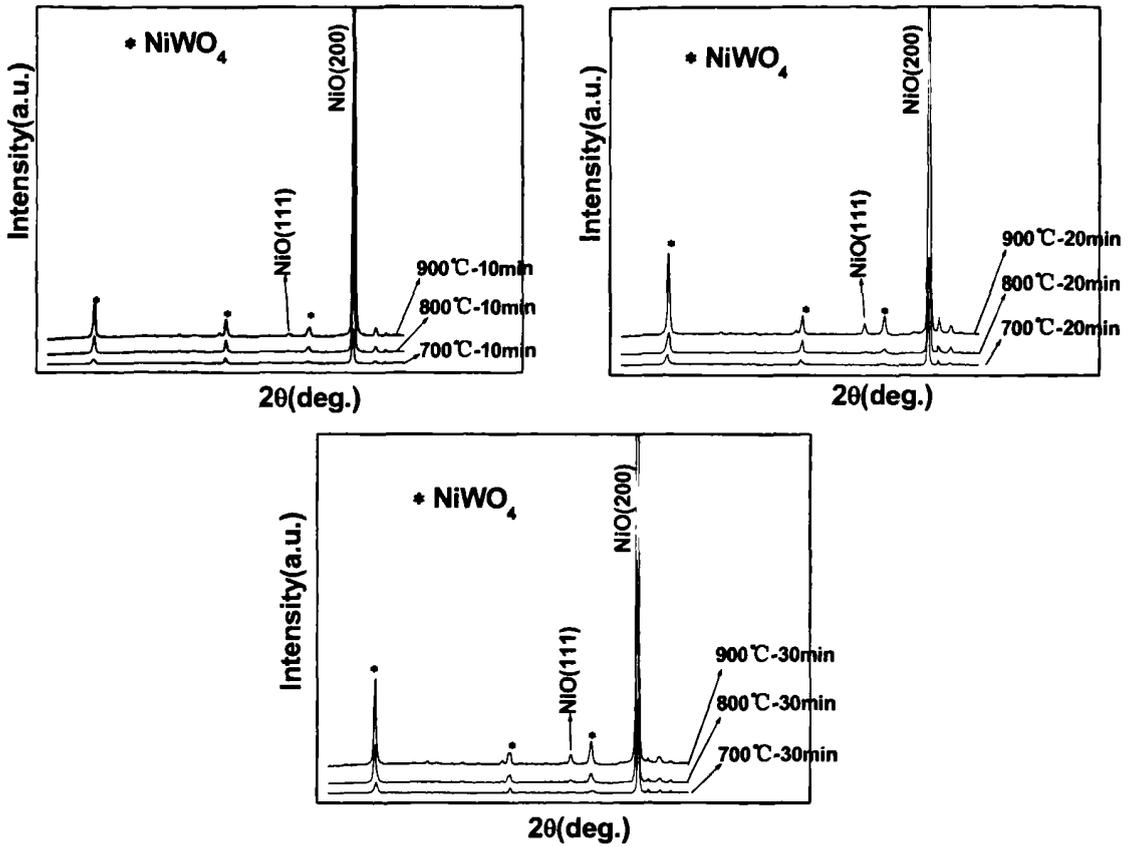


图 5-14 采用第二种方法在不同温度分别氧化 10min、20min、30min 的 XRD 图谱

表 5-3 不同处理方法得到 NiO (200) 和 NiWO₄ (100) 的强度比

I'	温度	700	800	900
	时间			
	10min	0.8714	0.9032	0.9547
	20min	0.8066	0.9021	0.9545
	30min	0.8904	0.8646	0.9324

$$\text{注: } I' = I_{\text{NiO}(200)} / \{ I_{\text{NiO}(200)} + I_{\text{NiWO}_4(100)} \}$$

图 5-15, 5-16, 5-17 分别给出了在 700℃、800℃、900℃氧化 30 分钟的 NiW 基片的 SEM 照片, 可以看出随着温度的升高样品表面有趋于致密的趋势, 晶界位置的隆起先增高而后趋于平坦。这与 5.1.5 中提到的“在氧化温

度较低时，生成的氧化物晶粒尺寸小，晶界占氧化物总体积百分比高，所以晶界扩散的作用通常在低温下更为突出。当氧化温度较高时，晶粒长大速度高，可能部分晶界消除，晶格扩散成为氧化速度的主要控制步骤，而晶界扩散就不那么重要了”相符合。

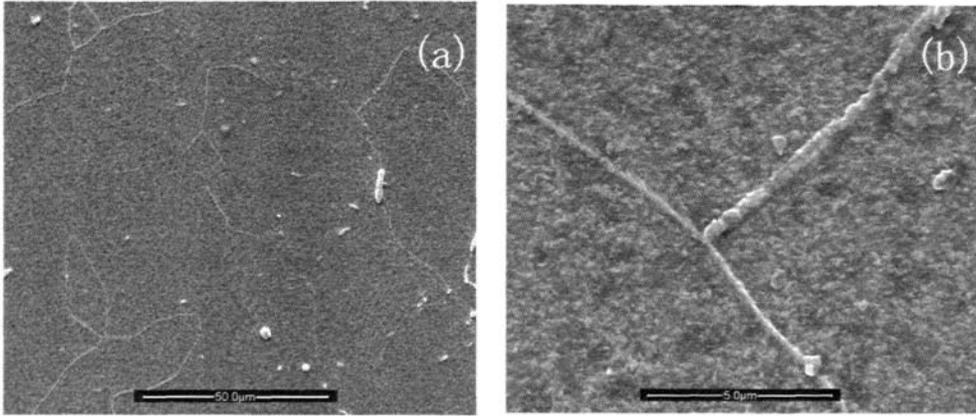


图 5-15 采用第二种方法 700°C 氧化 30 分钟 Ni 片的 SEM 照片 (a) $\times 1000$ (b) $\times 10000$

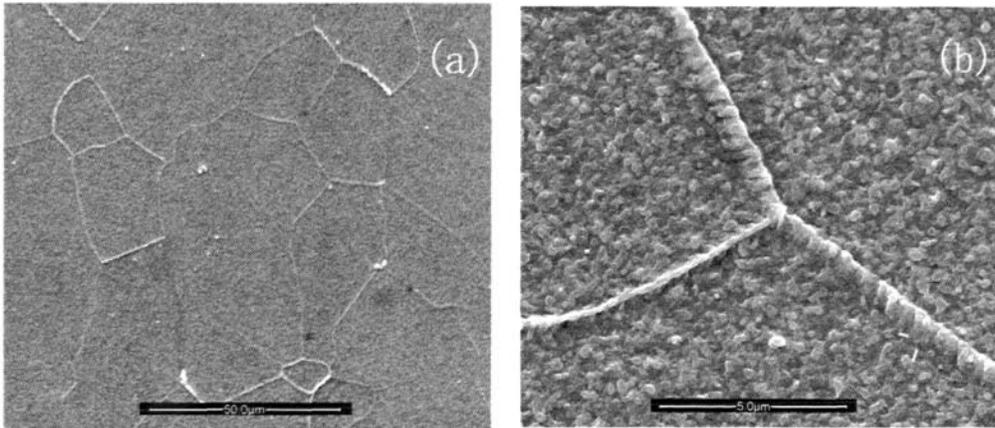


图 5-16 采用第二种方法 800°C 氧化 30 分钟 Ni 片的 SEM 照片 (a) $\times 1000$ (b) $\times 10000$

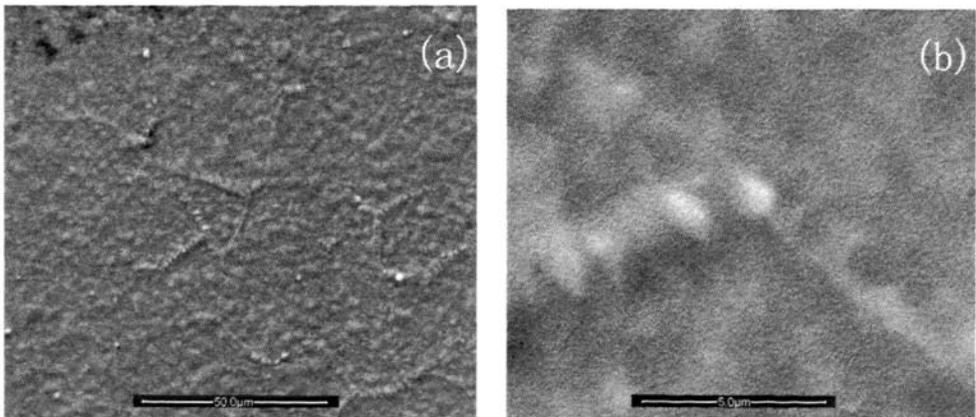


图 5-17 采用第二种方法 900°C 氧化 30 分钟 Ni 片的 SEM 照片 (a) $\times 1000$ (b) $\times 10000$

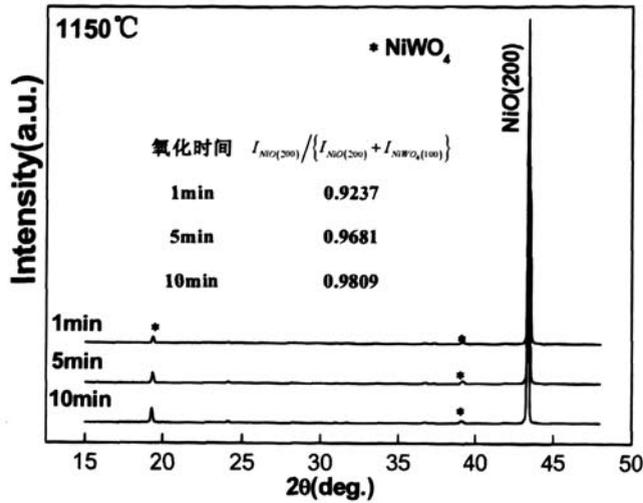


图 5-18 用第二种方法在 1150℃氧化 1 分钟、5 分钟、10 分钟的 Ni 基片的 XRD 图谱

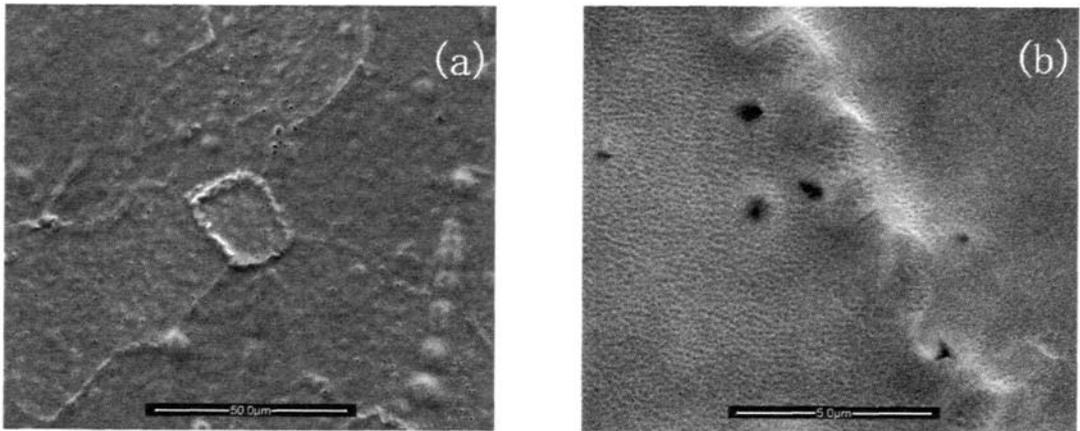


图 5-19 用第二种方法 1150℃氧化 10 分钟 Ni 片的 SEM 照片 (a) ×1000 (b) ×10000

图 5-18 给出的是空气中在 1150℃氧化 1 分钟，5 分钟和 10 分钟的 XRD 图谱，从图中的内置表格可以看出，在 1150℃随着氧化时间的增长，NiO(200) 有增强的趋势。图 5-19 为上述氧化 10 分钟的样品的 SEM 图片，可以看出晶界位置有消熔的迹象。

5.2.3.3 采用第三种方法

第三种方法的实验在进一步研究中。

5.2.3.4 小结

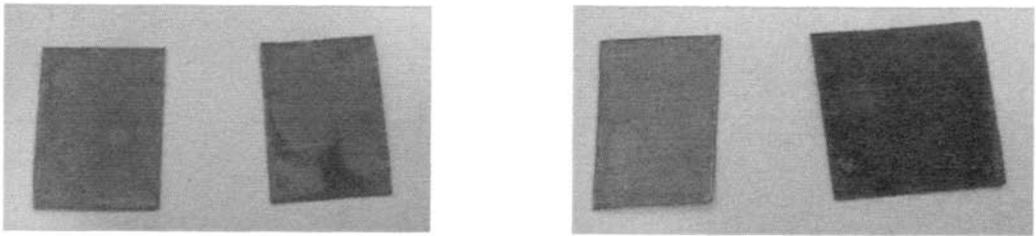
根据氧化膜的毕林—贝德沃尔斯 (Pilling-Bedworth) 原理可知，要想得到致密、平整的表面氧化物保护膜，我们需要控制氧化速率。而在氧化过程中，金属与氧发生反应的速度相对于动力学生长速度往往要快得多，体系多处于热力学平衡状态，这就涉及到体系的热力学参量温度 (T) 和压强 (P)。

对比前两种方法，一种是在高纯氩气中进行氧化，另一种是在空气中进行氧化，两种气氛中活性的氧分子压强差别很大。由式 (5-13) 的氧化速度公式

$$J_i = -D \frac{P_i' - P_i''}{\delta}$$

可知，在金属表面的活泼气体 i 的分压为 P_i'' 越小，与气体 i 内部分压为 P_i' 的差值也越小，氧化反应速率越低，氧化变慢氧化膜形成的越完整、致密，所以，高纯氩气中的氧化速率较慢，形成的保护膜比较致密、完整，这在 5.3 节 SmBiO_3 的制备过程中也得到了验证。

5.3 致密织构的 NiO 薄膜上生长 REBiO_3



高纯氩气中制备 NiO 与再烧结后样品的对比 空气中制备 NiO 与再烧结后样品的对比

图 5-20 两种样品与再烧结后的对比照片

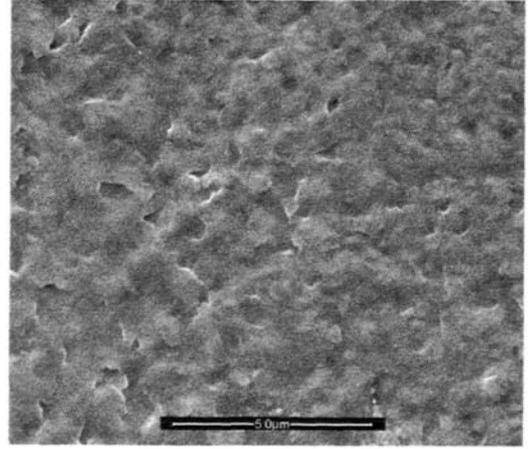
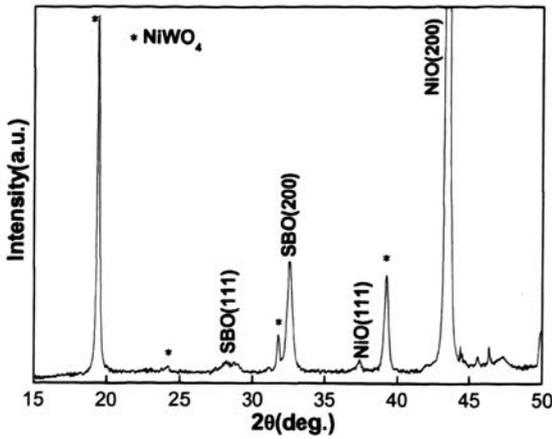
NiO 保护层的致密、完整，对后续 REBiO_3 薄膜的生长起着至关重要的作用。我们将上述两种方法制备的 NiO 样品放入烧结炉内采用 REBiO_3 的制备工艺进行再烧结，目的是研究两种样品的保护膜在后续工艺中保护性，即 NiO 薄膜的致密、完整度。图 5-20 给出了两种样品与再烧结后的对比照片，每组照片的右边为再烧结后的样品。对比发现高纯氩气中的样品再烧结后变化不太明显，而空气中的样品再烧结后有明显继续氧化的趋势，可见高纯氩气中制备的样品保护膜比较致密、完整。

5.3.1 采用第一种方法制备的 NiO 上外延 REBiO_3

选用第一种方法在高纯氩气中 750°C 氧化 30 分钟得到的 NiO 为基底，在其上用 PACSD 方法沉积了 SmBiO_3^2 ，类似于单晶基片上的制备技术。图 5-21 给出了 750°C 制备的 NiO 上外延 SmBiO_3 的 XRD 扫描图谱。显然 $\text{SmBiO}_3(200)$ 的峰要强于其 (111) 的峰，表现了较好的 c 轴织构。图 5-22 给出了 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的 SEM 照片，可以看出表面比较致密、平整。对比于单晶片上制备样品的相应信息如图 4-14、4-17 和 4-18，可以看出两种 REBiO_3 的

² 选用 SmBiO_3 的原因在于其较大的晶格从而与 NiO 的失配较小。

样品都存在比较好的结构性，但后者的平整度有待于提高。鉴于已经在 $\text{REBiO}_3/\text{LAO}$ 外延了结构、平整且性能良好的 YBCO 如图 4-20、4-22 和 4-23，所以在 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 上外延性能良好的 YBCO 薄膜也将成为现实。

图 5-21 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的 XRD 扫描图谱图 5-22 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的 SEM 照片

(NiO 是在 750°C 制备的)

5.3.2 采用第二种方法制备的 NiO 上外延 REBiO_3

图 5-23 描述的是采用双氧水修饰，氧化过程选取不同温度和时间制备的 NiO 上外延 SBO 的 XRD 扫描图谱，即图 5-14 中 700°C 和 900°C 下的样品，可以看出 SBO 的外延效果不太理想。图 5-24 给出了 $\text{SBO}/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的表面形貌。

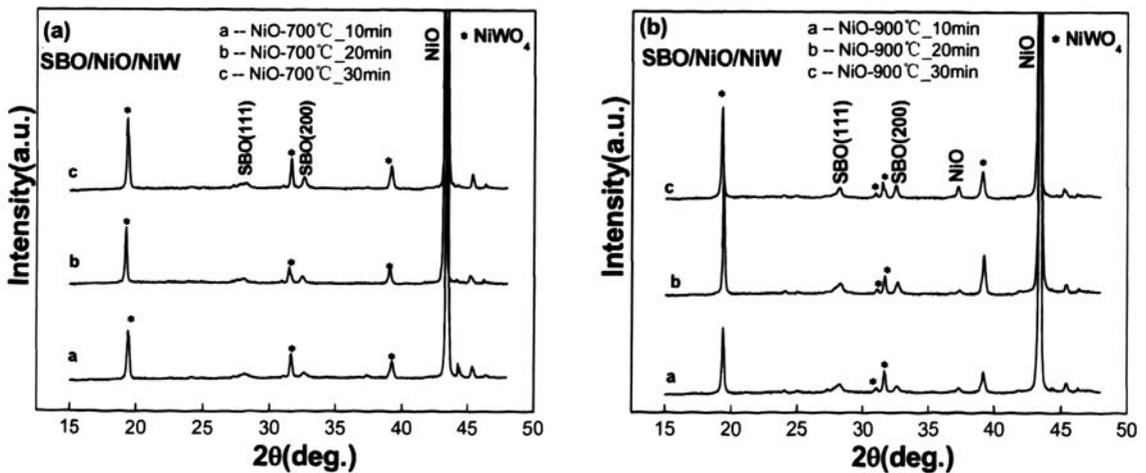
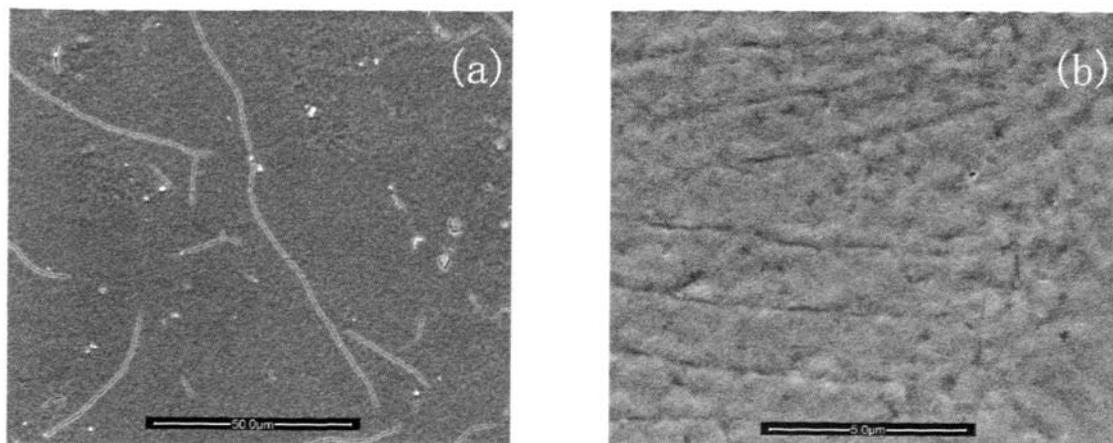
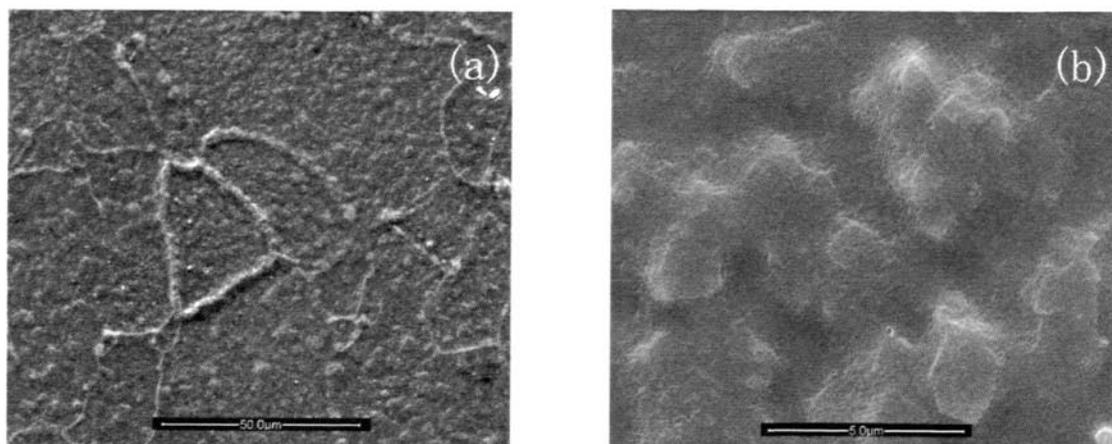


图 5-23 不同温度和时间制备的 NiO 上外延 SBO 的 XRD 扫描图谱:



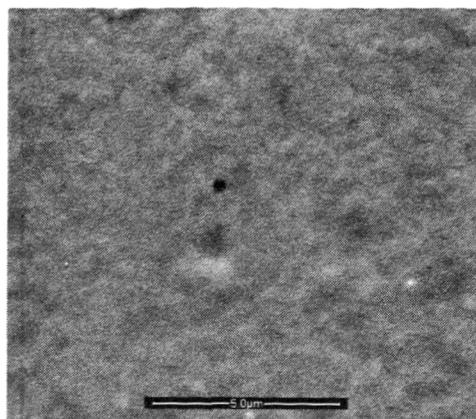
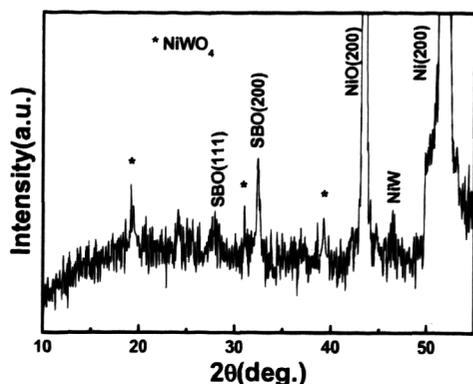
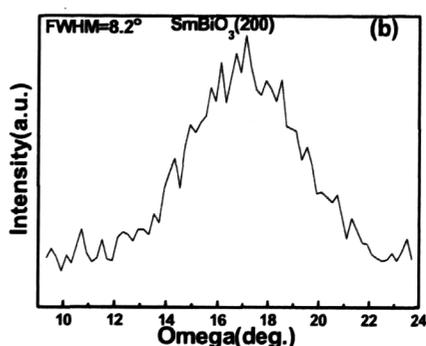
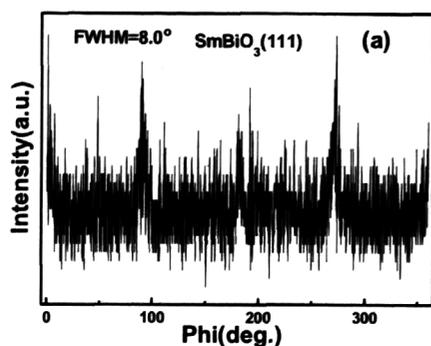
在 700℃氧化的 30 分钟的 NiO 上外延 SBO: (a) ×1000; (b) ×10000



在 900℃氧化的 30 分钟的 NiO 上外延 SBO: (a) ×1000; (b) ×10000

图 5-24 SBO/NiO/NiW 的 SEM 照片

我们又在双氧水 1150℃处理 5 分钟得到的 NiO 基片外延了 SBO。图 5-25 给出了 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的 XRD 扫描图谱,图 5-26 给出了 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的织构信息。可以看出 SmBiO_3 存在一定的织构性,但 SmBiO_3 的峰强相对于 NiWO_4 并没有表现出绝对优势,没有高纯氩气中的样品如图 5-21 中所示织构性好,参考 Phi 扫描图谱,发现四个对称的峰强度较弱。图 5-27 所示的 $\text{SmBiO}_3/\text{NiO}/\text{NiW}$ 的 SEM 图片显示, SmBiO_3 表现出较为平整、致密的特点,但在 SmBiO_3 的沉积过程中氧化膜变厚,有过度氧化的趋势,可见 NiO 薄层并不致密,进一步的优化工作正在研究中。

图 5-25 SmBiO₃/NiO/NiW 的 XRD 图谱图 5-26 SmBiO₃/NiO/NiW 的 SEM 照片图 5-27 SmBiO₃/NiO/NiW 的组织信息

小结

自氧化外延的 NiO 薄层,除了具备良好的结构性外,致密性是决定后续薄膜外延生长的又一极为重要的因素。研究表明,降低氧化速率有利于薄膜的致密化生长,高纯氩气中活性的氧分子比较少, NiW 的氧化速率比较低,制备的 NiO 薄膜致密度高。在自氧化外延的 NiW 基带上外延了双轴织构、表面良好的 REBiO₃ 缓冲层,这说明 REBiO₃ 材料可以在 NiW 基带上外延生长。鉴于已经在 REBiO₃/LAO 外延了织构、平整且性能良好的 YBCO 超导层,所以在 SmBiO₃/NiO/NiW 上外延性能良好的 YBCO 薄膜也将成为现实。

结 论

本论文研究了具有自主知识产权的新型缓冲层 REBiO_3 的性质, 以及低温、低成本的化学溶液沉积制备技术, 为涂层导体的发展提供了一条简单、低成本的路径。

目前常用的缓冲层材料比如 CeO_2 等利用化学溶液沉积的制备技术的成本较高, 主要原因在于: 其一, 这些材料的外延生长温区一般高于 900°C , 较高的温度增加了操作和设备的成本, 不利于降低缓冲层的性价比; 其二, 传统材料的化学法制备一般选用金属的有机醇盐为原料, 这些有机盐不但价格昂贵, 而且极不稳定。因此, 寻找一种具有较低制备温度的新型缓冲层材料, 同时开发一种低成本的化学溶液沉积技术将对涂层导体的实用化产生积极的影响。

本论文对我们实验小组提出的颇具潜质的缓冲层材料 REBiO_3 进行了系统的研究。

首先对材料的晶体结构、电性质、磁性质和抗腐蚀性等方面进行了表征, 表明此类材料符合作为缓冲层的条件, 我们还发现 YBiO_3 中的Y和Bi可以进行部分的自取代, 即可以生成 $\text{Y}_{1.2}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_3$ 到 $\text{Y}_{0.8}\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$, 这为调节 REBiO_3 的晶格提供了新的途径。

接下来的薄膜化学法制备工艺, 我们大致分两步来进行研究, 第一步选用晶格相似的单晶片为基底, 建立缓冲层的模型系统, 摸索制备工艺, 第二步借鉴上述模型的工艺在Ni基带上外延此缓冲层, 实验逐步细化。我们在单晶片上取得了良好的实验结果, 利用高分子辅助化学溶液沉积方法(PACSD)制得了双轴织构良好表面致密平整的 $\text{YBiO}_3/\text{LaAlO}_3$, 其(111)方向的Phi扫描的半峰宽仅为 0.5° , 而(200)方向的Omega扫描的半峰宽仅为 0.4° , (111)方向的极图扫描也显示了很好的立方到立方的外延织构。利用无氟MOD方法在 $\text{YBiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 沉积了超导层, 零场下77K的临界电流密度大于 $3\text{MA}/\text{cm}^2$, 转变温度90K。另外, 我们对 REBiO_3 在单晶片上的生长进行了细致的研究, 比较了不同热力学参数对 DyBiO_3 的晶体结构、织构和微结构的影响。最后采用无水PACSD法制备了传统缓冲层 CeO_2 , 并通过掺杂提高了它的临界厚度。

之后, 我们在自氧化外延的NiW基带上外延得到了织构性和表面良好的 SmBiO_3 , 意为构造 $\text{YBCO}(\text{MOD})/\text{REBiO}_3(\text{MOD})/\text{NiO}(\text{SOE})/\text{NiW}$ 结构。NiW基带自氧化外延之前要先进行表面的去W处理, 我们选用了三种腐蚀和表面修饰液, 并对前两种作了细致的研究, 同时发现高纯氩气中热氧化制得的NiO

薄层更为致密、完整。

涂层导体的制备技术是其实用化的关键。本论文对化学溶液沉积制备涂层导体用新型缓冲层 REBiO_3 进行了初步探索,摸索了一套此类缓冲层的热处理工艺,并在单晶片和NiW基带上制备出了高品质的 REBiO_3 缓冲层薄膜。然而, NiW基带上的 REBiO_3 薄膜制备重复性不高,工艺有必要进一步细化。

致 谢

首先感谢导师蒲明华教授,感谢蒲老师教导我如何将材料和物理相结合,通过实验现象抓住问题本质;在科研上对我的指导,让我在学习工作中有非常明确的目标;感谢蒲老师在论文写作和投稿上的指导;最后感谢蒲老师三年来在工作和生活上的关心和照顾。

感谢赵勇教授在科研工作上的指导,感谢赵老师在工作中的关心和帮助。

感谢李果师兄对我第一次实验的认真指导和研究工作的合作,感谢您提出的大量的富于指导性的建议以及在论文撰写和投稿上的帮助,最后感谢您三年来在生活和工作上的关心和照顾。

感谢王文涛同学在超导层的研究工作上与我的合作,感谢您与我进行的大量卓有成效的讨论,感谢你在生活中对我的帮助。

感谢张欣同学和武伟同学在工作后期与我的合作,谢谢你们的帮助。

感谢张红老师和雷鸣老师在我论文后期的工作中与我的合作,感谢你们在论文答辩过程中的帮助,谢谢你们提出的有益建议。

感谢孙铁增老师对我生活的关心和帮助。

感谢杨焯同学对本论文样品的磁测量和电测量所作的大量的工作及所提的建议。

感谢羊新胜老师对本论文样品的电测量和介电测量的帮助。

感谢北京大学物理学院的张酣教授、张雄健同学与本课题组的合作,感谢张老师对课题进展提出的富有启发性的建议,感谢你们对样品的织构进行的表征工作。

感谢材料学院姜崇喜副教授在扫描电镜实验中的帮助,感谢沈茹老师在XRD衍射实验中的帮助,感谢钱林茂教授、龚磊同学在AFM测试中的帮助,对你们给予的意见和建议作者表示深深的谢意。

感谢我的家人和朋友,感谢我的父母姐弟对我生活的关心和科研工作的大力支持,感谢张英一直以来对我的关心、支持和鼓励。

本论文感谢国家自然科学基金面上项目(项目号:50672078)“涂层导体用新型过渡层探索与无氟MOD制备机理研究”的资助。

参考文献

- [1] H.K.Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperature. Phys.Lab.Univ.Leiden.1911, 120b: 122b.
- [2] W.Meissner and R.Ochsenfeld. Einneuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. Naturwiss.1933, 21: 787.
- [3] J.G.Bednorz and K.A.Muller. Possible high T_c . superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z phys B.1986, 64: 198.
- [4] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, R.L.Meng, P.H.Hor, L.Gao, Z.J. Huang, Q.W. Y and C.W.Chu. Superconductivity at 93K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound. Phys.Rev.Lett.1987, 58: 908.
- [5] 赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘锦湘, 陈赓华, 李山林, 郭树权, 何业冶. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性. 科学通报.1987, 32: 177.
- [6] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. Jpn.J.Appl.Phys. 1988, 27: L209.
- [7] Z.Z.Sheng and A.M.Hermann. Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba- Cu-O system. Nature.1988, 332: 55.
- [8] A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo and H.R.Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. Nature.1993, 363: 56.
- [9] J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani and J.Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. Nature.2001, 410: 63.
- [10] 周午纵, 梁维耀, 《高温超导基础研究》, 上海科学技术出版社,1999.
- [11] D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart and F.K.LeGoues. Orientation dependence of grain-boundary critical currents in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bicrystals. Phys.Rev.Lett. 1988, 61: 219.
- [12] H.Hilgenkamp and J.Mannhart. Grain boundaries in high- T_c superconductors. Rev.Mod.Phys.2002, 74: 485.
- [13] D.P.Norton, A.Goyal, J.D.Budai, D.K.Christen, D.M.Kroeger, E.D.Specht, Q.He, B.Saffian, M.Paranthaman, C.E.Klabunde, D.F.Lee, B.C.Sales and F.A.List. Epitaxial YBCO on biaxially textured nicke (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density. Science.1996, 274:

755.

- [14] U.S.D.O.E Program. Coated conductor technology development roadmap. www.ornl.gov/sci/htsc/documents/pdf/CCRoadmap8-23.PDF. 2001
- [15] J.Eickemeyer, D.Selbmann, R.Opitz, B.d. Boer, B.Holzapfel, L.Schultz and U.Miller. Nickel–refractory metal substrate tapes with high cube texture stability. *Supercond. Sci. Technol.* 2001, 14: 152.
- [16] J.M.Phillips. Substrate selection for high-temperature superconducting thin films. *J.App.Phys.* 1996, 79: 1829.
- [17] M.S.Bhuiyan, M.Paranthaman and K.Salama. Solution-derived textured oxide thin films-a review. *Supercond.Sci.Technol.* 2006, 19: R1.
- [18] K.Matsumoto, S.Kim, K.Yamagiwa, Y.Koike, I.Hirabayashi, T. Watanabe, N.Uno and M.Ikeda. High critical current density YBCO surface-oxidized metallic substrates. *Physica C.* 2000, 335: 39.
- [19] M.S.Bhuiyan, M.Paranthaman, S.Sathyamurthy, T.Aytug, S.Kang, D.F.Lee, A. Goyal, E.A.Payzant and K.Salama. MOD approach for the growth of epitaxial CeO₂ buffer layers on biaxially textured Ni–W substrates for YBCO coated conductors. *Supercond.Sci.Technol.* 2003, 16: 1305.
- [20] S.Engel, K.Knoth, R.Huhne, L.Schultz and B.Holzapfel. An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured CeO₂ cap layers on La₂Zr₂O₇-buffered long lengths of biaxially textured Ni–W substrates for YBCO-coated conductors. *Supercond.Sci.Technol.* 2005, 18: 1385.
- [21] Y.Akin, Z.Aslanoglu, E.Celik, L.Arda, W.Sigmund and Y.S.Hascicek. Textured growth of multi-layered buffer layers on Ni Tape by Sol-Gel Process. *IEEE Trans.Appl.Supercond.* 2003, 13: 2673.
- [22] M.Jin, S.Han, T.Sung and K.No. Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO₂ buffer layer for YBCO HTS films. *Physica C.* 2000, 334: 243.
- [23] Y.Akin. Development of buffer layers by chemical solution deposition for YBCO coated conductors. PhD Thesis. 2003.
- [24] H.Okuyucu, L.Arda, Y.Akin, Z.K.Heida, Z.Aslanoglu and Y.S.Hascicek. Development of 100% lattice match buffer layers on RABiTS Ni tapes by

- sol-gel method. IEEE Trans.Appl. Supercond. 2003, 13: 2680.
- [25] X.B.Zhu, S.M.Liu, H.R.Hao, X.H.Li, W.H.Song and Y.P.Sun. Chemical solution deposition preparation $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ buffer layers for YBCO coated conductors. Physica C.2005, 418: 59.
- [26] X.B.Zhu, S.M.Liu, H.R.Hao, L.Chen, W.H.Song and Y.P.Sun. Preparation of SrTiO_3 buffer layers on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ seed layers buffered Ni tapes by chemical solution deposition. Physica C. 2004, 411:143.
- [27] M.P.Siegal, P.G.Clem, J.T.Dawley, R.J.Ong, M.A.Rodriguez and D.L.Overmyer. All solution-chemistry approach for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ coated conductors. Appl.Phys.Lett. 2002, 80: 2710.
- [28] Q.X.Jia, S.R.Foltyn, P.N.Arendt, J.R.Groves, T.G.Holesinger, M.E.Hawley and P.Lu. Role of SrRuO_3 buffer layers on the superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films grown on polycrystalline metal alloy using a biaxially oriented MgO template. Appl. Phys. Lett.2002, 81: 4571.
- [29] T.Aytug, M.Paranthaman, S.Kang, H.Y.Zhai, K.J.Leonard, C.E.Vallet, S.Sathyamurthy, H.M.Christen, A.Goyal and D.K.Christen. LaMnO_3 : A single oxide buffer layer for high- J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors. IEEE Trans. Appl. Supercond.2003, 13: 2661.
- [30] T.Aytug, M.Paranthaman, H.Y.Zhai, H.M.Christen, S.Sathyamurthy and D.K.Christen. Single buffer layers of LaMnO_3 or $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ for the development of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors: a comparative study. J.Mater. Res.2002, 17: 2193.
- [31] K.Venkataraman, E.Hellstrom and M.Paranthaman. Growth of Lanthanum Manganate buffer layers for coated conductors via a metal-organic decomposition process. IEEE Trans.Appl. Supercond.2005, 15: 3005.
- [32] M.W.Rupich, W.Palm, W.Zhang, E.Siegal, S.Annavarapu, L.Fritzemeier, M.D.Teplitsky, C.Thieme and M.Paranthaman. Growth and characterization of oxide buffer layers for YBCO coated conductors. IEEE Trans.Appl.Supercond. 1999, 9: 1527.
- [33] M.Paranthaman, S.S.Shoup, D.B.Beach, R.K.Williams and E.D.Specht. Growth of BaZrO_3 films on single crystal oxide substrates using sol-gel alkoxide precursors. Mater.Res. Bull .1997, 32 1697.

- [34] A.Takechi, K.Matsumoto and K.Osamura. Oxide buffer layer with perovskite structure for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors prepared by metal-organic deposition method. *IEEE Trans.Appl. Supercond.*2003, 13: 2551.
- [35] T.G.Chirayil, M.Paranthaman, D.B.Beach, D.F.Lee, A.Goyal, R.K.Williams, X.Cui, D.M.Kroeger, R.Feenstra, D.T.Verebelyi and D.K.Christen. Epitaxial growth of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes. *Physica C.*2000, 336: 63.
- [36] S.Sathyamurthy, M.Paranthaman, H.Y.Zhai, S.Kang, H.M.Christen, C.Cantoni, A.Goyal and P.M.Martin. Solution processing of lanthanum zirconate films as single buffer layers for high I_c YBCO coated conductors. *IEEE Trans.Appl. Supercond.*2003, 13: 2658.
- [37] Y.X.Zhou, X.Zhang, H.Fang, P.T.Putman and K.Salama. Development of single solution buffer layers on textured Ni substrate for HTS coated conductors. *IEEE Trans.Appl. Supercond.*2005, 15: 2711.
- [38] 姚连增. 晶体生长基础. 中国科学技术大学出版社.1995.
- [39] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术. 科学出版社.1997.
- [40] 邓永瑞. 固态相变. 冶金工业出版社.1996.
- [41] R.Beck and W.Doring. EHLER GRUPPENTHEORETISCHE UNTERSUCHUNG DER ELEKTRONENBANDER IM DIAMANTGITTE ANNALEN DER PHYSIK.1935, 24: 31.
- [42] J.B.Zeldovich.Evidence of eutectic crystallization and transient nucleation in $\text{Al}_{89}\text{La}_6\text{Ni}_5$ amorphous alloy.*Acta Physicochim (URSS).*1943, 18: 1.
- [43] J.Fukushima, K.Kodaira and T.Matsushita. Preparation of ferroelectric thin PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds. *J.Mater.Sci.* 1984, 19: 595.
- [44] K.D.Budd, S.K.Dey and D.A.Payne. Sol-gel processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 , PZT and PLZT thin films *Brit. Ceram. Soc. Proc.*1985, 36: 107.
- [45] R.W.Schwartz, T.Schneller and R.Waser. Chemical solution deposition of electronic oxide films. *C. R. Chimie.*2004, 7: 433.
- [46] Y.Takahashi, Y.Aoki, T.Hasegawa, T.Watanabe, T.Maeda, T.Honjo and Y.Shiohara. In-plane textured oxide buffer layer for the TFA-MOD method on Ni tapes using MOD process. *Physica C.*2003, 392-396: 887.

-
- [47] M.Jain, P.Shukla, Y.Li, M.F. Hundley, H.Y.Wang, S.R. Foltyn, A.K. Burrell, T.M. McCleskey and Q.X. Jia. Magnetoresistance in polymer-assisted deposited Sr- and Ca-doped lanthanum manganite films. *Adv. Mater.* .2006, 18: 2695.
- [48] H.Kozuka, M.Kajimura, T.Hirano and K.Katayama. Crack-Free, Thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2000, 19: 205.
- [49] H.Kozuka and A.Higuchi. Single-layer submicron-thick BaTiO₃ coatings from poly(vinylpyrrolidone)-containing sols: Gel-to-ceramic film conversion, densification, and dielectric properties. 2001. *J. Mater. Res.*, 16: 3116.
- [50] H.Kozuka and S.Takenaka. Single-step deposition of gel-derived lead Zirconate Titanate films: critical thickness and gel film to ceramic film conversion. *J. Am. Ceram. Soc.*2002, 85: 2696.
- [51] Q.X.Jia, T.M.Mccleskey, A.K.Burrell, Y.Lin, G.E.Collis, H.Wang, D.Q.Li and S.R.Foltyn. Polymer-assisted deposition of metal-oxide films. *Nature Materials.*2004, 3: 529.
- [52] P.Shukla, E.M. Minogue, T.M. McCleskey, Q.X.Jia, Y.Lin, P.Luc and A.K.Burrell. Conformal coating of nanoscale features of microporous Anodisc TM membranes with zirconium and titanium oxides. *Chem.Commun.* 2006, 847.
- [53] S.Morlens, L.Ortega, B.Rousseau, S.Phoka, J.L.Deschanvre, P.Chaudouet and P.Odier. Use of cerium ethylhexanoate solutions for preparation of CeO₂ buffer layers by spin coating. *Materials Science and Engineering B.*2003, 104: 185.
- [54] D.E.Wesolowski, M.Yoshizumi and M.J.Cima. Understanding the MOD process between decomposition and YBCO formation. *IEEE Trans.Appl.Supercond.* 2007, 17: 3351.
- [55] S.S.Wang, L.Qiu, L.Wang, P.Du, S.Chen and Z.Han. YBCO film growth on CeO₂-buffered YSZ substrate by the full-solution method. *Supercond. Sci. Technol.*2005, 18: 1271.
-

-
- [56] H.Okuyucu, E.Celik, M.K.Ramazanoglu, Y.Akin, I.H.Mutlu, W.Sigmund, J.E.Crow and Y.S.Hascicek. Textured buffer layers for YBCO coated conductors by continuous sol-gel processing. IEEE Trans.Appl. Supercond.2001, 11: 2889.
- [57] E.Celik and Y.S.Hascicek. Texturing influence of process parameters in sol/gel Tb_2O_3 buffer layers on Ni tapes for YBCO coated conductors. Materials Science and Engineering B.2002, 96: 300.
- [58] E.Celik and Y.S.Hascicek. Growth of Nd_2O_3 buffer layers on Ni tapes by reel-to-reel sol-gel process for YBCO coated conductors. Materials Science and Engineering B.2004, 1406: 1.
- [59] E.Celik, Y.Akin, W.Sigmund and Y.S.Hascicek. Sol-gel Tb_2O_3 buffer layers on Ni tapes for YBCO coated conductors. IEEE Trans.Appl. Supercond.2003, 13: 2669.
- [60] H.Okuyucu, L.Arda, Z.K.Heida, M.I.El.Kawni, J.C.Tolliver, P.N.Barnes, Z.Aslanoglu, Y.Akin and Y.S.Hascicek. Y-and Yb-123 coated conductor development by PLD and Sol-Gel on $(Gd_{1-x}Er_x)_2O_3$ buffered Ni tapes. IEEE Trans.Appl.Supercond.2003, 13: 2677.
- [61] Z.Liu, S.F.Wang, Y.L.Zhou, S.Q.Zhao, K.J.Jin, Z.H.Chen, H.B.Lu and G.Z.Yang. Preparation of Y_2O_3 buffer layer on $LaAlO_3$ substrate by TFA-MOD method. Journal of Superconductivity.2005, DOI: 10.1007/s10948.
- [62] Y.X.Zhou, S.Bhuiyan, S.Scruggs, H.Fang, M.Mironova and K.Salama. Strontium titanate buffer layers deposited on rolled Ni substrates with metal organic deposition. Supercond.Sci. Technol.2003, 16: 901.
- [63] S.Sathyamurthy and K.Salama. Chemical solution deposition of highly oriented strontium titanate buffer layers for coated conductors. Supercond.Sci.Technol. 2000, 13: L1.
- [64] S.Sathyamurthy and K.Salama. Application of metal-organic decomposition techniques for the deposition of buffer layers and Y123 for coated-conductor fabrication. Physica C. 2000, 329: 58.
- [65] X.B.Zhu, L.Chen, S.M.Liu, W.H.Song, Y.P.Sun, K.Shi, Z.Y.Sun, S.Chen and Z.Han. Effect of seed layers on the preparation of $SrTiO_3$ buffer layers on Ni
-

- tapes via sol-gel method. *Physica C*.2004, 415: 57.
- [66] X.B.Zhu, S.M.Liu, H.R.Hao, P.Tong, C.X.Wang, W.H.Song, Y.P.Sun, K.Shi, Z.Y.Sun, S.Chen and Z.Han. Growth of SrTiO_3 thin films on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.3, 0.5$) seed layers on Ni (200) substrates using spin coating technique. *Scripta Materialia*.2004, 51: 659.
- [67] S.Sathyamurthy, M.Paranthaman and H.Y.Zhai. Lanthanum zirconate: a single buffer layer processed by solution deposition for coated conductor fabrication. *J.Mater.Res*.2002, 17: 2181.
- [68] S.Sathyamurthy, M.Paranthaman, M.S.Bhuiyan, E.A.Payzant, D.F.Lee, A.Goyal, X.Li, T.Kodenkandath, U.Schoop and M.Rupich. Solution deposition approach to high J_c coated conductor fabrication. *IEEE Trans.Appl. Supercond*.2005, 15: 2974.
- [69] L.Molina, K.Knoth, S.Engel, B.Holzapfel and O.Eibl. Chemically deposited $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers for YBCO coated conductors: film growth and microstructure. *Supercond.Sci.Technol*.2006,19: 1200.
- [70] K.Knoth, R.Huhne, S.Oswald, L.Schultz and B.Holzapfel. Detailed investigations on $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition. *Acta Materialia*.2007, 55: 517.
- [71] M.S.Bhuiyan, M.Paranthaman, A.Goyal, L.Heatherly and D.B.Beach. Deposition of rare earth tantalate buffers on textured Ni-W substrates for YBCO coated conductor using chemical solution deposition approach. *J.Mater.Res*. 2006, 21: 767.
- [72] M.S.Bhuiyan, M.Paranthaman, S.Sathyamurthy, A.Goyal and K.Salama. Growth of rare-earth niobate-based pyrochlores on textured Ni-W substrates with ionic radii dependency. *J.Mater.Res*.2005, 20: 904.
- [73] M.W. Rupich, W. Zhang, X. Li, T. Kodenkandath, D.T. Verebelyi, U. Schoop, C. Thieme, M. Teplitsky, J. Lynch, N. Nguyen, E. Siegal, J. Scudiere, V. Maroni, K. Venkataraman, D. Miller and T.G. Holesinger. 2G in AMSC. *Physica C*.2004, 412-414 877.
- [74] T.Izumi, Y.Yamada and Y.Shiohara. All Japan efforts on R&D of HTS coated conductors for future applications. *Physica C*.2003, 392-396: 9.
- [75] M.Paranthaman, A.Goyal, F.A.List, E.D.Specht, D.F.Lee, P.M.Martin, Q.He,

- D.K.Christen, D.P.Norton, J.D.Budai and D.M.Kroeger. Growth of biaxially textured buffer layers on rolled-Ni substrates *Physica C*.1997, 275: 266.
- [76] J.Xiong, Y.Chen, Y.Qiu, B.W.Tao, W.F.Qin, X.M.Cui, J.L.Tang and Y.R.Li. A novel process for CeO_2 single buffer layer on biaxially textured metal substrates in YBCO coated conductors. *Supercond. Sci. Technol.*2006, 19: 1068.
- [77] J.M.Zeng, A.Ignatiev, Y.X.Zhou and K.Salama. A single oxide buffer layer on a cube-textured Ni substrate for the development of YBCO coated conductors by photo-assisted MOCVD. *Supercond. Sci. Technol.*2006, 19: 772.
- [78] T.Aytug, B.W.Kang, C.Cantoni, E.D.Specht, M.Paranthaman, A.Goyal, D.K.Christen, D.T.Verebelyi, J.Z.Wu, R.E.Ericson, C.L.Thomas, C-Y.Yang and S.E.Babcock. Growth and characterization of conductive LaNiO_3 multilayers on textured Ni $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors. *J. Mater. Res.*2001, 16: 2661.
- [79] M.H.Pu, G.Li, X.H.Du, Y.B.Zhang, H.M.Zhou, R.P.Sun, Z.Q.Wang and Y.Zhao. A new series of potential buffer layers for REBCO coated conductor. *Materials Science Forum*. 2007, 546-549:1881.
- [80] Y. Zhao, M.H. Pu, G. Li, X.H. Du, H.M. Zhou, Y.B. Zhang, X.S. Yang, Y. Wang, R.P. Sun, C.H. Cheng. Development of a new series of buffer layers for REBCO coated conductors. *Physica C*. 2007, 463-465: 574-579
- [81] 郑伟范, 蒲明华, 阚香, 张彦兵, 赵勇. SmBaCu 超导块材纳米粉合成工艺研究. *低温物理学报*.2005, 27: 893.
- [82] 李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- [83] A.T.Formhold. *Theory of Metal Oxidation*.Vol.1, Fundamentals, North-Holland pub., Amsterdam, New York, Oxford, 1976
- [84] V. Subramanya Sarma, J. Eickemeyer, L. Schultz, B. Holzapfel. Recrystallisation texture and magnetisation behaviour of some FCC Ni-W alloys. *Scripta Materialia*, 2004, 50: 953.
- [85] B.Worz, A.Heinrich and B.Stritzker. Epitaxial NiO buffer layer by chemical enhanced surface oxidation epitaxy on Ni-5%W RABiTS for YBCO coated conductors. *Physica C*.2005, 418: 107.

攻读硕士期间发表的论文和科研成果

发表论文:

- [1] 孙瑞萍, 李果, 蒲明华, 王文涛, 张欣, 武伟, 杨焯, 赵勇, 化学溶液沉积制备涂层导体 $\text{Eu}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85-x}$ 单一缓冲层, 稀有金属材料与工程, 已接受
- [2] 孙瑞萍, 李果, 蒲明华, 王文涛, 赵勇, 涂层导体 DyBiO_3 (DBO)缓冲层的低温制备, 稀有金属材料与工程, 已接受
- [3] Guo Li, Minghua Pu, Ruiping Sun, Wentao Wang, Xin Zhang, Wei Wu, Ye Yang, Yong Zhao, Sm-doped CeO_2 single buffer layer for YBCO coated conductors by polymer assisted chemical solution deposition (PACSD) method, Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.073
- [4] Guo Li, Minghua Pu, Ruiping Sun, Wentao Wang, Xin Zhang, Hong Zhang, Ye Yang, Han Zhang, Yong Zhao, Growth and properties of REBiO_3 new buffer materials for coated conductor, Physica C, accepted
- [5] Guo Li, Minghua Pu, Xiaohua Du, Ruiping Sun, H. Zhang, Yong Zhao, Deposition of potential $\text{Y}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ buffer layers for YBCO coated conductor, Physica C 463-465 (2007) 589;
- [6] Minghua Pu, Guo Li, Xiaohua Du, Yanbing Zhang, Huaming Zhou, Ruiping Sun, Zuqiang Wang, Yong Zhao, A new Series of Potential Buffer Layers for REBCO Coated Conductor, Materials Science Forum, 546-549 (2007) 1881
- [7] Wentao Wang, Guo Li, Minghua Pu, Huaming Zhou, Yanbing Zhang, Ruiping Sun, Han Zhang, Ye Yang, Yong Zhao, Chemical solution deposition of YBCO thin film by different polymer additives, Physica C, accepted
- [8] Yong Zhao, Minghua Pu, Guo Li, Xiaohua Du, Yanbing Zhang, Xincheng Yang, Huaming Zhou, Yu Wang, Ruiping Sun, Development of a new series of buffer layers for REBCO coated conductors, Physica C 463-465 (2007) 574-579

中国发明专利:

- [1] 李果, 蒲明华, 杜晓华, 孙瑞萍, 赵勇, 一种制备高温超导涂层导体的缓冲层的方法, 申请号: 200610022014.9; 公开号: CN1959866

- [2] 李果, 蒲明华, 周华明, 王文涛, 孙瑞萍, 赵勇, 一种无氟的化学溶剂沉积制备钇钡铜氧高温超导涂层导体的方法, 申请号: 200610022016.8; 公开号: CN1931786;
-