

# 金属有机盐溶液沉积法制备 $Y_2O_3$ 过渡层

岳建设 李祯 于占江

(咸阳师范学院 化学与化工学院 陕西 咸阳 712000)

**摘要:** 用金属有机盐溶液沉积法在 Ni-5W 基带上制备出具有良好晶体取向的  $Y_2O_3$  过渡层。热处理温度对  $Y_2O_3$  过渡层的晶体取向和表面质量的影响很大。随着温度的升高,  $Y_2O_3$  定向生长晶粒增多, 晶粒细小均匀, 表面趋于平整, 粗糙度减小。1 000 °C 热处理后的试样, 其表面粗糙度在 100  $\mu\text{m}$  范围内为 25。在  $Y_2O_3$  过渡层上沉积的 YBCO 超导层表现出良好超导性, 其临界超导温度为 90.2 K。

**关键词:**  $Y_2O_3$ ; 过渡层; 超导涂层; 化学溶液沉积; 晶体生长

**中图分类号:** TQ 133.1<sup>+3</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2016)11-2107-03

## Fabrication of $Y_2O_3$ buffer layer by metal organic solution deposition method

YUE Jian-she LI Zhen YU Zhan-jiang

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** Metal organic solution deposition method was used to fabricate  $Y_2O_3$  buffer layer with good orientation on the Ni-5W tape. The heat treatment temperature has great effect on the orientation and surface quality of  $Y_2O_3$  grains. With increase of temperature, the quantity of orientated grains is increase, the grains is tiny and uniform, the surface of  $Y_2O_3$  is smooth and the roughness of surface decrease the increase of temperature. After heat treatment at 1 000 °C, the surface roughness is 25 in the scope of 100  $\mu\text{m}$ . The YBCO was deposited on the  $Y_2O_3$  buffer layer shows good superconductivity, the critical temperature is 90.2 K.

**Key words:**  $Y_2O_3$ ; buffer layer; superconductor layer; chemical solution deposition; grain growth

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) 是第二代高温超导材料中的典型代表, YBCO 的制备是在金属基带上通过外延生长技术形成一层超导膜层。为了获得良好超导性能的 YBCO 薄膜, YBCO 晶粒需要在金属基带上取向生长, 形成高度取向的织构, 避免晶界间的弱连接现象, 实现 YBCO 高的临界电流密度和临界温度。高性能 YBCO 带材能够在强磁场作用下表现出良好的载流能力, 具有巨大的工业应用价值。但是, YBCO 不能直接生长到金属带材上, 因为金属元素会向 YBCO 超导层中扩散, 破坏超导性能。因此, 需要在 YBCO 与金属基带之间制备一层过渡层, 以有效地阻挡金属元素扩散。为了 YBCO 超导层的取向生长, 过渡层需要首先在具有取向的金属基带 (Ni-5% W 合金, Ni-5W) 上取向生长, 为后续 YBCO 超导薄膜的取向生长提供模板。

目前, 制备外延生长过渡层的技术很多, 有脉冲

激光沉积 (PLD)、金属有机盐溶液沉积 (CSD)、电化学沉积 (ED) 和磁控溅射 (MS) 等<sup>[1-4]</sup>。其中金属有机盐溶液沉积法具有成本低廉、设备简单、溶液的化学成分容易控制、可以制备大面积连续化生产的带材等特点而得到广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。在过去的研究中, 对多种过渡层材料的性能进行了探索, 这些过渡层有简单氧化物  $Ce_2O_3$ 、 $Zr_2O_3$  和  $Y_2O_3$ 、钙钛矿氧化物  $SrTiO_3$  和烧绿石氧化物  $La_2Zr_2O_7$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$  等。为了获得理想的超导特性, 往往制备复合过渡层, 比如  $CeO_2/YSZ/CeO_2$ 、 $CeO_2/YSZ/Y_2O_3$  等, 但是制备复合过渡层显然增加了制备成本, 使得制备工艺变得复杂。因此, 更多的研究集中于制备单层过渡层, 比如 YSZ、 $La_2Zr_2O_7$  和  $LaMnO_3$  等<sup>[8-10]</sup>, 而对于  $Y_2O_3$  单层过渡层的研究较少, 且  $Y_2O_3$  过渡层主要采用物理气相沉积方法<sup>[11-12]</sup>。 $Y_2O_3$  具有良好的化学稳定性和热稳定性, 最为重要的是, 立方结构的  $Y_2O_3$  其晶

收稿日期: 2016-03-10 修改稿日期: 2016-04-13

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目 (15JK1801); 咸阳师范学院专项科研基金 (13XSYK020)

作者简介: 岳建设 (1980-), 男, 甘肃兰州人, 咸阳师范学院讲师, 博士, 主要从事功能材料的研究。电话: 13484631231, E-mail: yuejs0204@163.com

格常数为 1.06 nm, Y-Y 间距为 0.375 nm, 与 YBCO 错配度仅为 2%, 保证了 YBCO 能够在  $Y_2O_3$  膜层上很好地取向生长, 从而制备高性能的超导薄膜。

本文采用成本较低的金属有机盐溶液沉积法, 在 Ni-5W 金属基带上实现了  $Y_2O_3$  过渡层的外延生长, 在  $Y_2O_3$  上采用相同的方法沉积 YBCO 超导薄膜, 并对其超导性能进行了检测。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

醋酸钇, 化学纯; 甲醇, 分析纯; Ni-5W 金属基带, 德国 Evico 公司。

D/Max-34 型 X 射线衍射仪; JSM-7000F 型扫描电子显微镜; CSPM4000 型原子力显微镜; VersalLab-VSM 综合物性测量系统。

### 1.2 材料制备

前驱体材料醋酸钇置入甲醇溶剂中, 在 60 °C 下搅拌 24 h, 形成澄清的溶液。采用提拉法在经过丙酮清洗过的 Ni-5W 金属基带上进行提拉镀膜, 提拉速率为 2 mm/s。将镀膜后的  $Y_2O_3$  前驱体薄膜于 200 °C 下烘干 30 min, 保证有机溶剂的充分挥发。然后置于  $N_2$  95% 和  $H_2$  5% 混合气氛保护炉中进行热处理。为了保证  $Y_2O_3$  充分结晶性, 分别于 900, 950, 1 000 °C 下热处理 2 h。选择织构较好的  $Y_2O_3$  过渡层在其上使用化学溶液沉积法镀一层 YBCO 膜, 经过 750 °C 热处理 2 h 后, 测试其超导性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Y_2O_3$ 过渡层的结构

$Y_2O_3$  前驱体涂层分别经过 900, 950, 1 000 °C 温度热处理 2 h 后的 XRD 见图 1。

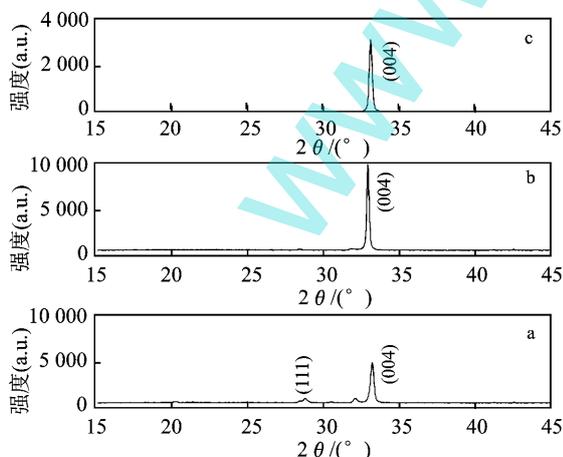


图 1 不同温度下烧结  $Y_2O_3$  过渡层的 XRD  
Fig. 1 XRD analysis of  $Y_2O_3$  buffer layer sintered at different temperature  
a. 900 °C; b. 950 °C; c. 1 000 °C

由图 1 可知, 烧结温度对  $Y_2O_3$  过渡层的晶体生长方向影响很大, 经过 950 °C 烧结后,  $Y_2O_3$  过渡层

的主要晶向是 (004), 说明金属 Ni-5W 基带的取向很好地传输给  $Y_2O_3$  过渡层, 但是, 除了 (004) 主峰外, 在低温烧结后还出现了少量的杂峰。随着烧结温度的提高,  $Y_2O_3$  的峰值逐渐的变成单一主峰, 当热处理温度升高至 1 000 °C 时, 杂峰完全消失。通过对 (004) 主峰的峰值强度和所有峰值强度之和对比 ( $(004) / ((004) + (111) + (310))$ ), 可以得出 (004) 晶向的晶粒所占百分比。结果显示, 900 °C 热处理后 (004) 晶向晶粒占全部晶粒的 90%, 950 °C 热处理后 (004) 晶向晶粒占全部晶粒的 96%, 经过 1 000 °C 高温处理后, 几乎可以完全获得 (004) 晶向的晶粒 (99.5%)。

干燥后的  $Y_2O_3$  凝胶膜是以非晶态的形式存在, 经过低温烧结后, 膜中的有机物逐渐的挥发, 产生 Y-O-Y (Metal-O-Metal) 的单体。这种单体依然属于不定型态。经过高温热处理后, 不定型的  $Y_2O_3$  开始结晶, 并且按照 Ni-5W 基带的晶体结构进行生长。随着烧结温度的升高, 原子扩散加剧, 使得  $Y_2O_3$  可以充分移动, 并且按照金属模板提供的排列方式进行排列, 因为只有在固定的晶向上排列, 自由能最低, 因此, 模板起到了形核作用。所以, 随着烧结温度的升高, (004) 取向的  $Y_2O_3$  晶体越多。

### 2.2 $Y_2O_3$ 过渡层的微观形貌

对取向较好的 1 000 °C 热处理的样品和 900 °C 热处理的样品进行微观形貌分析见图 2。图 2a 和图 2b 是经过 1 000 °C 热处理试样的表面 SEM, 图 (b) 是 (a) 的放大图。经过 900 °C 低温处理过的试样表面 SEM 图见图 2c 和图 2d。

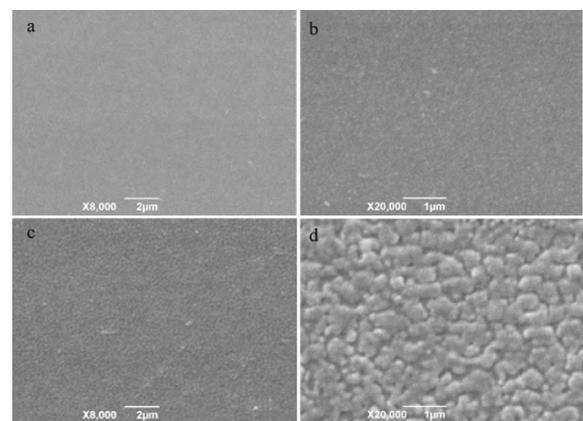


图 2  $Y_2O_3$  过渡层的 SEM 图  
Fig. 2 SEM of  $Y_2O_3$  buffer layer  
a. b. 1 000 °C 2 h; c. d. 900 °C 2 h

由图 2 (a) 和 (b) 可以清晰看出, 经过 1 000 °C 高温烧结后,  $Y_2O_3$  能够很好地按照 Ni-5W 模板进行生长, 表面平整, 由于晶粒的取向度较好, 没有过大的晶粒出现, 晶粒细小均匀, 表现出很好的类单晶形貌。由图 2 (c) 和 (d) 可知, 由于低温烧结, 沿着模

板晶粒生长的取向性不好,导致某些部位出现粗大的晶粒,且晶粒大小不一,可以观察到明显的晶界。

### 2.3 $Y_2O_3$ 过渡层表面的粗糙度

对 900 °C 和 1 000 °C 热处理后的两个试样的表面进行原子力显微镜观察,见图 3。图 3 左侧是表面 AFM 扫描图,右侧是立体结构图。

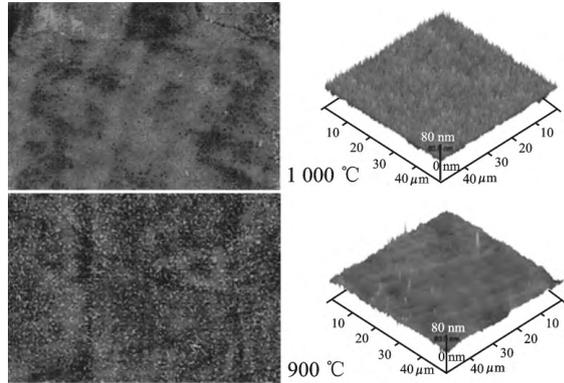


图 3 不同热处理温度下制备的  $Y_2O_3$  过渡层 AFM 图像和三维示意图(扫描范围  $50 \times 50 \mu\text{m}$ )  
Fig. 3 The AFM image and 3-D image of buffer layers sintered at different temperature (scan scope of  $50 \times 50 \mu\text{m}$ )

由图 3 可知,经过 1 000 °C 高温烧结后的  $Y_2O_3$  过渡层表面平整,没有过分突出的晶粒,而 900 °C 低温烧结后的  $Y_2O_3$  过渡层表面相对凹凸不平,有个别突出生长的晶粒出现。对两个试样在不同扫描范围内的粗糙度进行统计,结果见表 1。

表 1  $Y_2O_3$  过渡层在不同范围内的粗糙度  
Table 1 The roughness of  $Y_2O_3$  measured at different scope

热处理温度 / °C	RMS( $50 \mu\text{m}$ ) / nm	RMS( $100 \mu\text{m}$ ) / nm
1 000	6.5	25
900	9.2	53

由表 1 可知,经过 1 000 °C 高温热处理后的  $Y_2O_3$  过渡层其表面粗糙度远 < 900 °C 低温热处理后的  $Y_2O_3$  过渡层。高温热处理过程中  $Y_2O_3$  原子扩散半径足够大,且能够按照金属基带晶粒排列模板进行生长,对于所有的原子的堆积,其几率相同,导致膜表面平整,粗糙度低。而低温热处理过程中,由于温度相对较低,  $Y_2O_3$  原子的扩散半径相对较小,原子扩散不充分,各个晶粒生长的几率有差异,使得在局部区域内晶粒的生长速率不一致,这种情况下,很容易产生偏移模板方向的晶粒生长,从而出现其他方向的晶粒(见图 1)。

### 2.4 $Y_2O_3$ 过渡层上的 YBCO 超导膜的超导性

在 1000 °C 热处理后的试样上沉积 YBCO 涂层,并对其临界温度进行了检测,测试温度范围为 65 ~ 77 K,结果见图 4。

由图 4 可知, YBCO 表现出超导性能,临界温度

达到 90.2 K,临界温度转变范围非常窄,为 7.6 K。这表明  $Y_2O_3$  过渡层能够很好地起到模板作用和阻挡层作用。

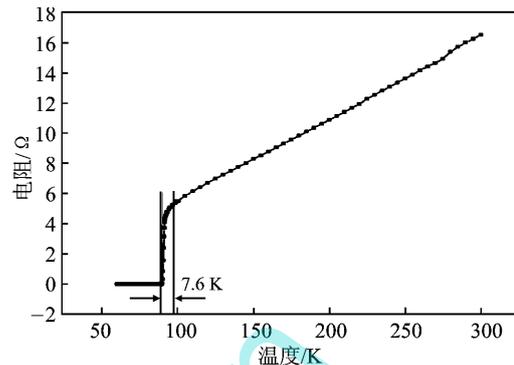


图 4 YBCO 超导薄膜的临界温度  
Fig. 4 The  $T_c$  of YBCO superconductor film

## 3 结论

使用化学溶液沉积法制备的  $Y_2O_3$  过渡层的晶粒取向生长与热处理温度息息相关,随着热处理温度的提高,取向生长晶粒增多,热处理温度 1 000 °C 时,能够获得取向良好的  $Y_2O_3$  过渡层。制备的  $Y_2O_3$  过渡层能够很好地沿着 Ni-5W 基带进行取向生长,表面晶粒大小均匀,平整度较好,在  $100 \mu\text{m}$  范围内具有的粗糙度为 25。在此  $Y_2O_3$  过渡层上制备一层 YBCO 超导薄膜,其临界温度为 90.2 K。

### 参考文献:

- [1] 桑丽娜,刘志勇,鲁玉明,等. 电化学法涂层导体  $CeO_2$  缓冲层外延生长研究[J]. 低温与超导, 2013, 41(3): 38-43.
- [2] 谢清连,游峰,黄国华,等.  $CeO_2$  缓冲层热处理对 Ti-2212 薄膜超导特性的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(5): 1146-1153.
- [3] Wang Y, Li C S, Jin L H, et al. Epitaxy of buffer layer and superconducting performance development of YBCO on bi-layer buffers coated on Ni5W by all CSD [J]. J Alloy Compounds, 2015, 644(25): 554-561.
- [4] Xiao S Z, Feng F, Shi K, et al. Resputtering effect during MgO buffer layer deposition by magnetron sputting for superconducting coated conductors [J]. J Vac Sci Technol, 2015, 33: 41-48.
- [5] Bhuiyan M S, Paranthaman M, Sathyamurthy S, et al. MOD approach for the growth of epitaxial  $CeO_2$  buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors [J]. Supercond Sci Technol, 2003, 16: 1305-1309.
- [6] Chirayil T G, Paranthaman M, Beach D B, et al. Epitaxial growth of  $La_2Zr_2O_7$  thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high  $T_c$  superconducting tapes [J]. Physica C, 2000, 366: 63-69. (下转第 2114 页)

示,过硫酸盐-骨架构建体协同调理污泥后,污泥絮体中出现刚性晶格结构的骨架构建体,大量骨架构建体内嵌在污泥絮体中,有利于改善污泥的高可压缩性,并且污泥絮体有所增大,更利于污泥脱水效率的提高。

### 3 结论

(1) 硫酸亚铁投加量固定,投加 SPS 对污泥进行调理时,污泥比阻显著降低,但脱水污泥含水率变化不大;当 SPS 投加量固定,硫酸亚铁投加量改变时,脱水污泥含水率变化明显。生石灰和粉煤灰调理可以提高污泥的脱水性能,改善脱水效果,使污泥比阻和脱水污泥含水率显著降低。

(2) 在 SPS 投加量 120 mg/g,硫酸亚铁量 30 mg/g,石灰量 400 mg/g,粉煤灰量 300 mg/g 时,调理污泥脱水效果最佳,脱水污泥含水率 54.3%。

(3) 活化过硫酸盐-骨架构建体复配可以实现污泥深度脱水,处理后的污泥含水率和有机质具有不同程度的降低,有利于脱水污泥进行后续的处理处置。

### 参考文献:

- [1] Tyagi V K, Lo S L. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? [J]. *Renew Sust Energ Rev* 2013, 25: 708-728.
- [2] Erden G, Filibeli A. Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion [J]. *Desalination* 2010, 251(1): 58-63.
- [3] Zhang W, Yang P, Yang X, et al. Insights into the respective role of acidification and oxidation for enhancing anaerobic digested sludge dewatering performance with Fenton process [J]. *Bioresource Technol* 2015, 181: 247-253.
- [4] 刘鹏, 刘欢, 姚洪, 等. 芬顿试剂及骨架构建体对污泥脱水性能的影响 [J]. *环境科学与技术* 2013, 36(10): 146-151.
- [5] Shi Y F, Yang J K, Mao W, et al. Influence of  $Fe^{2+}$ -sodium persulfate on extracellular polymeric substances and dewaterability of sewage sludge [J]. *Desalin Water Treat*, 2015, 53(10): 2655-2663.
- [6] Zall J, Galil N, Rehman M. Skeleton builders for conditioning oily sludge [J]. *Journal WPCF*, 1987, 59(7): 699-706.
- [7] 刘欢, 杨家宽, 时亚飞, 等. 不同调理方案下污泥脱水性能评价指标的相关性研究 [J]. *环境科学* 2011, 32(11): 3394-3399.
- [8] 杨家宽, 何姝, 王荣, 等. 多联式污泥比阻测定装置: 中国 201020573496.9 [P]. 2011-05-11.
- [9] Zhen G, Lu X, Zhao Y, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of  $Fe(II)$ -activated persulfate oxidation [J]. *Bioresource Technology* 2012, 116: 259-265.
- [10] Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH  $Fe(II)$  and oxidant dosage [J]. *Chemical Engineering Journal* 2010, 162(1): 257-265.
- [11] 李亚林. 基于骨架构建体污泥固化填埋及长期稳定性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [12] 刘强, 陈晓欢, 傅金祥, 等. 粉煤灰与生石灰复合调理剂对市政污泥深度脱水性能的影响 [J]. *环境工程学报* 2015, 9(7): 3468-3472.
- [13] 周健, 柴宏祥, 龙腾锐. 活性污泥胞外聚合物 EPS 的影响因素研究 [J]. *给水排水* 2005, 31(8): 19-22.
- [14] 杨斌, 杨家宽, 唐毅, 等. 粉煤灰和生石灰对生活污水污泥脱水影响研究 [J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(4): 98-100.
- [15] 姚萌, 程国淡, 谢小青, 等. 城市污水厂污泥化学调理深度脱水机理 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2787-2792.
- [7] Jin L H, Feng J Q, Yu Z M, et al. Evolution of precursor in the epitaxial  $CeO_2$  films grown by chemical solution deposition [J]. *J Euro Ceram Soc* 2015, 35(3): 927-934.
- [8] Schmidt H, Hradil K, Hosler W, et al. Epitaxial  $YBa_2Cu_3O_x$  thin films on sapphire using a Y-stabilized  $ZrO_2$  buffer layer [J]. *Appl Phys Lett* 1991, 59: 222-224.
- [9] Aytug T, Paranthanman M, Kang S, et al.  $LaMnO_3$ : a single oxide buffer layer for high- $J_c$   $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  coated conductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2003, 13(2): 2661-2664.
- [10] Fan F, Lu Y M, Lin Z Y, et al. Reel-to-reel deposition of reactively sputtered  $LaZrO$  buffer layers on textured NiW tapes for  $YBaCuO$  coated conductors [J]. *J Supercond Nov Magn* 2012, 25(4): 773-777.
- [11] Ichinose A, Yang C Y, Larbalestier D C, et al. Growth conditions and microstructure of  $Y_2O_3$  buffer layers on cube-textured Ni [J]. *Physica C*, 1999, 324: 113-122.
- [12] Ichinose A, Kikuchi A, Tachikawa K, et al. Deposition of  $Y_2O_3$  buffer layers on biaxially-textured metal substrates [J]. *Physica C*, 1998, 302: 51-56.

(上接第 2109 页)