

MOCVD 法制备 YBCO 高温超导体 所需前驱盐的制备研究

张 腾, 古宏伟, 丁发柱

(中国科学院电工研究所 应用超导重点实验室, 北京 100190)



古宏伟

摘 要: 通过金属有机源化学气相沉积技术(MOCVD)已可制得 I_c 达 280 A/cm, $I_c \times L$ 为 300 330 A·m 的高性能 YBCO 带材, 表现出巨大的优势和诱人的应用前景。进一步提高前驱盐的挥发性和批次稳定性不但能降低 YBCO 带材的生产成本、也能提高其性能稳定性。本研究报道了 MOCVD 法制备 YBCO 所需 β -二酮中间体 TMHD 及其钇、钡、铜金属有机前驱盐的制备, 通过红外光谱和核磁共振谱对其化学结构予以确认; 同时以金属钡与 TMHD 在正戊烷或正己烷中制备了无水 β -二酮钡盐($Ba[tmhd]_2$), 随后用五乙烯六胺为辅助配体(L)制备了挥发性更好的无水复合配体钡盐($Ba[tmhd]_2 \cdot L$), 并通过热重分析技术比较了各前驱盐的挥发性, 结果表明: 辅助配体五乙烯六胺对提高钡盐挥发性作用显著。

关键词: YBCO; MOCVD; 前驱盐; 2, 2, 6, 6-四甲基-3; 5-庚二酮

中图分类号: TM26⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)12-0052-04

Study on the Precursors for MOCVD of High- T_c Superconductors YBCO

ZHANG Teng, GU Hongwei, DING Fazhu

(Key Laboratory of Applied Superconductivity, Institute of Electrical Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: By metal organic chemical vapor deposition process (MOCVD), the kilometer lengths of $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO) second-generation HTS wires with a minimum critical currents of 280A/cm corresponding to a record $I_c \times \text{length}$ value of 300330 A·mm has been obtained, and MOCVD technique showed great advantage and attractive prospect in YBCO manufacture of high throughput that enables large production capacity. However the conversion efficiency of MOCVD precursor need to be improved for reducing wire cost. In this work, the intermediate 2, 2, 6, 6-tetramethylheptane-3, 5-dionate (tmhd) and corresponding precursors for YBCO, including $Y(tmhd)_3$, $Ba(tmhd)_2$ and $Cu(tmhd)_2$, were synthesized and characterized by infrared spectrum (IR) and 1H nuclear magnetic resonance spectrum (1H NMR). Subsequently high volatile $Ba(tmhd)_2$ (penta) were obtained by using adduct molecule (penta = pentaethlenehexamine). Finally their volatility was investigated by thermogravimetry analysis (TGA).

Key words: YBCO; MOCVD; precursors; 2, 2, 6, 6-tetramethylheptane-3; 5-dionate

1 前 言

以 YBCO 为代表的第二代高温超导体由于具有高的不可逆场、大的电流以及潜在的价格优势而备受广泛关注。在制备 YBCO 涂层导体的众多方法中, 金属有机源化学气相沉积技术(MOCVD)是一种高效、低成本的制备方法, 尤其在制备 YBCO 涂层超导长带材方面具有巨

大的优势和诱人的应用前景^[1]。近年来, 以美国 Superpower 公司为代表的研究团队采用 MOCVD 技术在 IBAD-MgO 基底上制备了高性能 YBCO 千米长带, 并通过掺杂 Zr 元素形成磁通钉扎中心以提高 YBCO 的临界电流密度^[2-4], 截至 2010 年已制得 I_c 达 280 A/cm, $I_c \times L$ 为 300 330 A·m 的高性能 YBCO 带材^[5]。然而, 目前 YBCO 带材的制备成本仍很高(\$ 400/kA·m), 是市场准入价格(< \$ 100/kA·m)以及大规模商品化价格(< \$ 25/kA·m)的 4~15 倍, 因此进一步降低 YBCO 带材价格是当前研究的重要问题之一。

与传统的金属醇盐相比, 由于 β -二酮盐具有更高的

收稿日期: 2011-05-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CBA00105);
国家自然科学基金项目(51002149)资助

通信作者: 古宏伟, 男, 1966 年生, 研究员

挥发性, 更好的稳定性, 更佳的传输性质, 因此已成为 MOCVD 方法的重要前驱体, 因而当前采用 MOCVD 技术制备 YBCO 超导体的前驱盐主要为钇、钡、铜的 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮 (TMHD) 盐 ($Y[tmhd]_3$, $Cu[tmhd]_2$, $Ba[tmhd]_2 \cdot xH_2O$)。然而, 相对于低温高挥发性钇盐和铜盐而言, 钡盐的挥发性差, MOCVD 过程中的转化率仅为 15%^[5], 且不同批次的挥发性也有所差异^[6]。因此, 进一步提高钡盐挥发性和批次稳定性不但能降低 YBCO 带材的生产成本、也能提高其性能稳定性。

本研究首先以 3, 3-二甲基丁酮和 2, 2-二甲基丙酸甲酯为原料, 氢化钠为催化剂, 四氢呋喃为反应溶剂, 制备了高纯度的 TMHD 中间体, 并分别与硝酸钇、无水硫酸铜, 在醇/水混合溶液中制备了钇、铜的 β -二酮金属有机盐: $Y[tmhd]_3$, $Cu[tmhd]_2$ 。同时, 以金属钡 (Ba) 和 TMHD 为原料制备了无水 β -二酮钡盐 ($Ba[tmhd]_2$), 继而采用五乙烯六胺 ($C_{10}H_{28}N_6$) 为辅助配体 (L) 制备了无水复合配体钡盐 ($Ba[tmhd]_2 \cdot L$)。最后, 用红外光谱 (IR)、核磁共振谱 (1H NMR) 确认了中间体及各前驱盐结构, 并且通过热重分析比较了各前驱盐的挥发性。

2 实验

2.1 实验原料

3, 3-二甲基丁酮、2, 2-二甲基丙酸甲酯、氢化钠 (60%, 矿物油分散)、硝酸钇、无水硫酸铜、氯化钡、氢氧化钠、钡、五乙烯六胺、乙醇、氨水、硫酸钠均为化学纯。正己烷、正戊烷、四氢呋喃均经金属钠干燥处理, 重蒸后使用 (二甲苯酮为指示剂)。

2.2 表征方法

IR 采用 Xian Chintek FT-IR 1020 型红外光谱仪 (KBr 压片), 1H NMR 采用 Bruker-400 型核磁共振仪 ($CDCl_3$ 为溶剂、TMS 内标), 热失重性能用德国 ET-ZSCH Simultaneous TG-DTA/DSC-Apparatus STA 449C J Upiter 热重分析仪进行表征 (升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)。

2.3 TMHD, $Y[tmhd]_3$, $Cu[tmhd]_2$ 的合成

用根据文献[7]改进的方法制备了 TMHD, 收率大于 90%, 其化学结构经 IR 和 1H NMR 表征得以证实, IR (cm^{-1}): γ_{C-H} 2967, 2873; γ_{C-H} 1607; δ_{C-H} 和 γ_{C-H} 1462; δ_{C-H} 1364; 1H NMR (10^{-6}): 1.17 (18H, $-CH_3$); 5.72 (1H , $=CH$); 16.16 (1H , $-OH$)。用根据文献[8]改进的方法制备了 $Y[tmhd]_3$, 收率大于 80%, 其化学结构经 IR 和 1H NMR 表征得以证实, IR (cm^{-1}): γ_{C-H} 2958, 2866; $\gamma_{C=O}$ 1597, 1572; γ_{C-C} 1556; $\gamma_{C=O} + \gamma_{C-C} + \delta_{C-H}$ 1508; $\gamma_{M-O} + \gamma_{C-O}$ 1389; $\gamma_{C-C(CH_3)_3} + \delta_{C-H}$ 1290, 1228; γ_{M-O}

611, 490; 1H NMR (10^{-6}): 1.18 (27H, $-CH_3$); 5.73 (3H)。用根据文献[9]改进的方法制备了 $Cu[tmhd]_2$, 收率大于 90%, 其化学结构经 IR 和 1H NMR 表征得以证实, IR (cm^{-1}): γ_{C-H} 2955, 2874; $\gamma_{C=O}$ 1591, 1574; γ_{C-C} 1550; $\gamma_{C=O} + \gamma_{C-C} + \delta_{C-H}$ 1507; $\gamma_{M-O} + \gamma_{C-O}$ 1389; $\gamma_{C-C(CH_3)_3} + \delta_{C-H}$ 1289, 1215; γ_{M-O} 607, 479; 1H NMR (10^{-6}): 1.18 (18H, $-CH_3$); 5.62 (2H)。

2.4 $Ba[tmhd]_2$ 及 $Ba[tmhd]_2 \cdot L$ 的合成

以金属钡和 TMHD 为原料、干燥正戊烷或正己烷为反应溶剂。首先, 将金属钡和反应溶剂按约 1 g: 100 mL 的比例加入到装有冷凝管、干燥管和氮气进气导管的玻璃三口瓶中, 通氮气 20 min 后, 将 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酮和反应溶剂按 1 g: 10 mL 的比例混合均匀, 然后通过常压滴液漏斗缓慢滴加入三口瓶中, 在无水无氧的密闭条件下于 $0 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下反应, 直至金属钡完全消失。随后, 依次经砂芯漏斗真空过滤, 旋转蒸发器减压蒸馏除溶剂, 真空烘箱 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得到白色粉末状无水 β -二酮钡前驱盐 ($Ba[tmhd]_2$), 收率大于 90%。

将等物质的量的白色粉末状 $Ba[tmhd]_2$ 和五乙烯六胺 ($C_{10}H_{28}N_6$) 辅助配体 L 按约 1: 50 (g/mL) 的比例分别溶解于干燥四氢呋喃中, 随后在装有冷凝管、干燥管和氮气进气导管的玻璃三口瓶中, 在无水无氧的密闭条件下, 于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下混合搅拌反应 24 h 后, 依次经旋转蒸发器减压蒸馏除溶剂, 真空烘箱 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得到无色透明粘稠状的, 高挥发性复合配体钡前驱盐 $Ba[tmhd]_2 \cdot L$, 收率大于 95%。

3 结果与讨论

β -二酮中间体 (TMHD) 和钇、铜的 β -二酮盐 ($Y[tmhd]_3$, $Cu[tmhd]_2$) 参照文献[7-9]均可获得高纯度和高收率的产品, 但参照文献[9-11]在醇/水混合溶剂中制备的含水 β -二酮钡盐 ($Ba[tmhd]_2 \cdot xH_2O$) 由于原料无机钡盐在醇/水混合溶剂中的溶解度低, 且在含水体系中, 因而所得钡前驱盐的产率低, 产物含结晶水且性能不稳定。虽然采用正己烷反复重结晶可获得性能稳定的 $Ba[tmhd]_2 \cdot xH_2O$, 但反复重结晶过程使产品收率极低。因而, 本研究首先采用 Ba 为原料直接与 TMHD 反应制备无水 β -二酮钡前驱盐 $Ba[tmhd]_2$, 随后以 $C_{10}H_{28}N_6$ 为辅助配体制备复合配体 $Ba[tmhd]_2 \cdot L$ 以期提高 $Ba[tmhd]_2$ 的挥发性。

通过红外光谱分析了 $Ba[tmhd]_2$ 和 $Ba[tmhd]_2 \cdot L$ 的化学结构 (图 1), 结果表明, 3447 cm^{-1} 和 3250 cm^{-1} 附近振动峰分别对应于氨基 ($-NH_2$) 和亚氨基 ($-NH$) 中 N-H 的伸缩振动峰; $2950 \sim 2874\text{ cm}^{-1}$ 附近振动峰对应

于(亚)甲基($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)中 C-H 的伸缩振动峰; $1\,602 \sim 1\,438\text{ cm}^{-1}$ 附近振动峰对应于 $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ 中 C-O, C-C, C-H 的伸缩振动峰; $1\,389\text{ cm}^{-1}$ 附近振动峰对应于 Ba-O, C-O 的伸缩振动峰; $1\,289 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近振动峰对应于 C-C, C-H 的弯曲振动峰; $595, 478\text{ cm}^{-1}$ 附近振动峰对应于 Ba-O 的伸缩振动峰。含有 TMHD 和辅助配体 $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6$ 的金属有机钡盐结构得以确认。

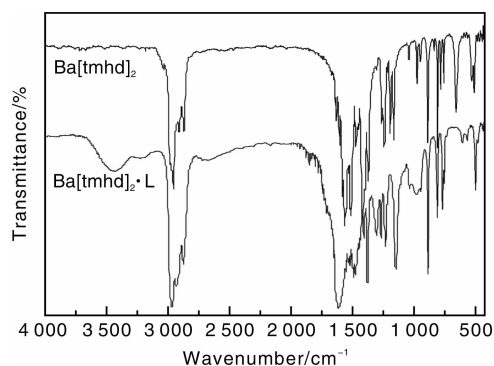


图 1 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 和 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ 的红外光谱分析(辅助配体 L 为 $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6$)

Fig. 1 Infrared spectroscopy of $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ and $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ (auxiliary material L is $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6$)

通过 TGA 比较分析了 $\text{Y}[\text{tmhd}]_3$, $\text{Cu}[\text{tmhd}]_2$ 和 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 的挥发性能(图 2), 结果表明, 由于 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 所含结晶水常导致有机钡盐在升温过程中团聚, 因而呈多阶段失重, 挥发过程不稳定, 且挥发程度低^[6]。本研究所得无水 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 在 $185 \sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ 内呈单阶段失重过程, 说明所得钡盐在受热过程中无团聚现象出现, 热稳定性好。虽然其在整个单阶段过程中失重率达 67%, 但在 MOCVD 制备 YBCO 的工艺温度 $270\text{ }^\circ\text{C}$, 氩气流(100 ml/min)保护下连续 10 h 也仅能挥发 30%。因此, 相对于低温高挥发性钇盐和铜盐而言, 无水 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 的挥发性低, 进一步提高钡盐挥发性是亟待解决的又一问题。

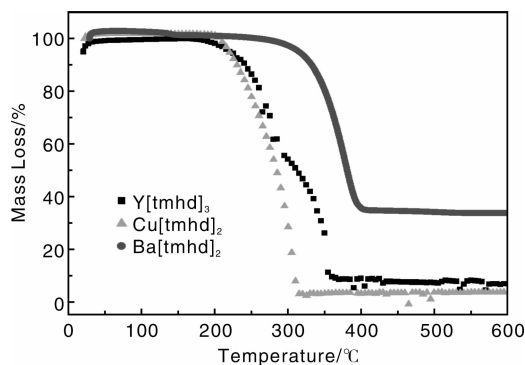


图 2 $\text{Y}[\text{tmhd}]_3$, $\text{Cu}[\text{tmhd}]_2$, $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 的热重分析曲线

Fig. 2 TGA curves of $\text{Y}[\text{tmhd}]_3$, $\text{Cu}[\text{tmhd}]_2$, and $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$

为了解决挥发性低的问题, 以多胺基化合物五乙烯六胺为辅助配体, 与无水 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 在室温下反应得到了透明粘稠状复合配体钡前驱盐 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$, 收率大于 90%。比较 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 和 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ 的 TGA 曲线可见(如图 3), 2 种金属有机钡盐在 $185 \sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ 内的热失重虽然接近, 但含氮有机化合物辅助配体 L 保护的复合配体金属钡盐 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ 更容易挥发, 在 MOCVD 工艺温度 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 时的挥发失重是改性前 $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ 盐挥发失重的 10 倍, 辅助配体显著提高了有机金属钡盐的挥发性。

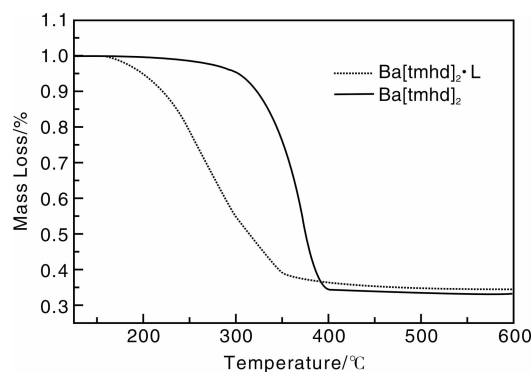


图 3 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ 和 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ 的热重分析曲线(辅助配体 L 为 $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6$)

Fig. 3 TGA curves of $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$ and $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ (auxiliary material L is $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6$)

4 结 论

细致考察了 MOCVD 法制备 YBCO 所需 β -二酮中间体 TMHD 及其钇、钡、铜金属有机前驱盐的制备。采用金属钡与 TMHD 制备了无水 β -二酮钡盐 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2$, 热重分析表明无水钡盐在 $185 \sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ 内呈单阶段失重, 比常用的含水 β -二酮钡盐($\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)具有更高的稳定性。同时, 以多胺基化合物五乙烯六胺作为辅助配体能制备挥发性更高的复合配体金属钡盐 $\text{Ba}[\text{tmhd}]_2 \cdot \text{L}$ 。

参考文献 References

- [1] Selvamanickam V, Chen Y M, Xiong X M, *et al.* High Performance 2G Wires: From R&D to Pilot-Scale Manufacturing [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, 19(3): 3 225–3 230.
- [2] Aytug T, Paranthaman M, Specht E D, *et al.* Enhanced Flux Pinning in MOCVD-YBCO Films through Zr Additions: Systematic Feasibility Studies [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 014 005.
- [3] AMaroni V, Kropf A J, Aytug T, *et al.* Raman and X-Ray Ab-

- sorption Spectroscopy Characterization of Zr-Doped MOCVD $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 014 020.
- [4] Selvamanickam V, Guevara A, Zhang Y, *et al.* Enhanced and Uniform in-Field Performance in Long (Gd, Y)-Ba-Cu-O Tapes with Zirconium Doping Fabricated by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 014 014.
- [5] Selvamanickam V, Kesgin I, Guevara A, *et al.* Progress in Research and Development of IBAD-MOCVD Based Superconducting Wires [R]. Washington D C: Applied Superconductivity Conference, 2010.
- [6] Fang Jijun (方继军). *Growth of YBCO Thin/Thick Films by Photo-Assisted Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) and Characteristic Studies of These YBCO Films* (采用光辅助 MOCVD 方法生长 YBCO 薄膜和厚度及其特性研究) [D]. Changchun: Ji Lin University, 2009.
- [7] Li Zhicheng (李志成), Zhu Yanxin (朱延新). 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮的合成研究 [J]. *Chemistry & Bioengineering* (化学与生物工程), 2007, 24: 24–26.
- [8] Luten H A, Rees Jr W S, Goedken V L. Preparation and Structural Characterization of, and Chemical Vapor Deposition Studies with Certain Yttrium Tris(β -Diketonate) Compounds [J]. *Chem Vapor Deposition*, 1996, 2: 149–161.
- [9] Hammond G S, Nonthebel D C, Wu C H S. Chelates of β -Diketonates. V. Preparation and Properties of Chelates Containing Sterically Hindered Ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 1963(2): 73–76.
- [10] Watson I M, Atwood M P, Haq S. Investigations of Barium β -Diketonate Complexes Used in Chemical Vapour Deposition of High- T_c Oxide Films [J]. *Supercond Sci Technol*, 1994, 7: 627–680.
- [11] Turnipseed S B, Barkley R M, Sievers R E. Synthesis and Characterization of Alkaline-Earth-Metal β -Diketonate Complexes Used as Precursors for Chemical Vapor Deposition of Thin-Film Superconductors [J]. *Inorganic Chemistry*, 1991, 30: 1 164–1 170.

美借助传统冶炼技术制造磁敏感合金

据美国物理学家组织网近日报道,美国科学家将现代材料科学和古老的冶炼技术结合,研制出一种新的钴铁合金,其具有很好的磁致伸缩性,不需要使用稀土元素且容易生产,有望用来制造由磁场控制的传感器和微机械设备。

新钴铁合金具有巨大的磁致伸缩性。铁磁性物质在外磁场作用下,其尺寸会伸长或缩短,去掉外磁场后,又恢复原来的长度,这种现象被称为磁致伸缩效应。具有强磁致伸缩性的铁磁体的用途非常广泛,比如可用来制造灵敏的磁场探测器以及微机械设备(主要用于制造硅片上的微米传感器和微机电)中纤巧的传动器等,而且磁致伸缩性设备不需要电线且能由外部磁场进行控制。

为了发现最好的金属混合比例以及处理工序,马里兰大学的科学家竹内一郎领导的科研团队制造出数百个细小的测试悬臂梁,它们是 10 mm 长且看起来像跳水板的硅束。研究人员用一薄层合金将其包裹起来,并在整个悬臂梁阵列中慢慢改变钴和铁的比率。整个过程用到了两种不同的热处理方法:先将合金加热到最高温度,然后突然在水中淬火。淬火是一种传统的冶金技术,能将材料的微结构凝固于特定的状态。

美国国家标准与技术研究院(NIST)和斯坦福同步辐射光源(SSRL)的测量表明,新钴铁合金能在 0.01 特斯拉的磁场中展示出巨大的磁致伸缩效应。新合金拥有精巧的异质的纳米尺度结构,在这种结构内,富含钴的晶体嵌入贯穿于不同的富含铁的晶体结构内。竹内一郎表示,新合金的磁致伸缩效应比现有最好的磁致伸缩材料——由稀土元素组成的铽镓铁合金差一点,但其优势在于不使用稀土元素。

NIST 的材料学家威尔·奥斯本表示,与普通压电微设备相比,磁致伸缩设备因便于在更微小的层面上进行操作而吸引了越来越多科学家的注意。压电晶体通常是氧化物,它们易碎、常由铅制成且很难制造;而最新的磁致伸缩合金由金属制成,且更容易与目前的设备制造方法兼容,它们是制造下一代微机械设备的理想材料。

(来源:科技日报)