

Thermodynamics Analysis on BaF₂ Intermediate Phase in Solution-Derived YBCO Superconducting Film Deposition

Hongyuan Lu¹, Feng Feng¹, Wei Wu^{2*}, Xiangsong Zhang¹, Linli Wang¹, Timing Qu³, Shengjun Zhai⁴, Pingfa Feng¹

¹Division of Advanced Manufacturing, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen Guangdong

²Department of Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai

³Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing

⁴Beijing Eastforce Superconducting Technology Co., Ltd., Beijing

Email: luhy14@mails.tsinghua.edu.cn, wei.wu@sjtu.edu.cn

Received: Mar. 19th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

In the YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) high temperature superconducting thin film fabrication via the chemical solution deposition method, BaF₂ is an important intermediate phase during heat treatment. In this paper, BaF₂ thermodynamics stability was analyzed through calculating the standard Gibbs free energy change (ΔG_T) of the reactions related to other intermediate phases within the temperature range of 700 - 1000 K. Two thermodynamics methods, the Gibbs free energy function method and standard formation molar Gibbs free energy method, were utilized to obtain the ΔG_T values. This study confirms the formation priority of BaF₂ relative to other mesophase at high temperatures while the possibility of BaCO₃ formation was found at 700 K.

Keywords

High Temperature Superconducting, Thin Film Deposition, Standard Gibbs Free Energy Change

钇钡铜氧超导膜溶液法沉积过程中氟化钡中间相的热力学分析

卢弘愿¹, 冯峰¹, 吴蔚^{2*}, 张向松¹, 汪林立¹, 瞿体明³, 翟胜军⁴, 冯平法¹

¹清华大学深圳研究生院先进制造学部, 广东 深圳

²上海交通大学电气工程系, 上海

*通讯作者。

文章引用: 卢弘愿, 冯峰, 吴蔚, 张向松, 汪林立, 瞿体明, 翟胜军, 冯平法. 钇钡铜氧超导膜溶液法沉积过程中氟化钡中间相的热力学分析[J]. 材料科学, 2017, 7(2): 232-237. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.72030>

³清华大学机械工程系, 北京

⁴北京原力辰超导技术有限公司, 北京

Email: luhy14@mails.tsinghua.edu.cn, wei.wu@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2017年3月19日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

摘要

在使用化学溶液沉积技术制备钇钡铜氧高温超导薄膜的过程中, 氟化钡是一种重要的热处理中间相。在本文中, 通过对氟化钡向其他中间相转化的化学反应进行标准吉布斯自由能变计算, 对氟化钡的热力学稳定性进行了分析, 考虑的温度范围为700至1000开尔文。计算中使用了物质吉布斯自由能函数法和物质生成标准摩尔吉布斯自由能法两种方法, 计算标准吉布斯自由能变。该研究验证了氟化钡在较高温度下相对于其他中间相的生成优先性, 同时也发现了700开尔文下碳酸钡相生成的可能性。

关键词

高温超导, 薄膜沉积, 标准吉布斯自由能变化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO, RE 代表稀有稀土元素包括钇、钆、钕等)高温超导(HTS)材料在许多领域有重要应用前景[1] [2]。在众多的制备技术中, 化学溶液沉积法(CSD)具有成本低、均匀性好、沉积速率快、可精确控制最终产物成分等优点, 因此在国内外的产业化中都备受重视。含三氟乙酸前驱溶液(TFA)被广泛用于钇钡铜氧(YBCO)高温超导薄膜的制备的金属有机沉积(MOD)路线当中[3] [4]。在 MOD-YBCO 过程中, 前驱溶液涂覆在基底上进行热处理, 热处理过程包括热解、结晶和充氧三个步骤[5] [6]。热解步骤结束后, 有机前驱盐分解为中间相, 中间相随着温度的升高而演化, 之后在结晶步骤中反应生成 YBCO 相。在各类中间相中, BaCO_3 是认为是有毒的, 因为它在结晶温度下很稳定, 会降低最终的 YBCO 薄膜的超导性能, 而 BaF_2 一般被认为是能够抑制 BaCO_3 形成的中间相[6] [7]。而探索中间相的转化机制可以为连续调节氟钡比制备 YBCO 厚膜的研究提供支持。

在 Clem 的研究[8]中, 使用 ThermocalcTM 软件对钙钛矿系统中 $\text{BaCO}_3/\text{BaF}_2/\text{BaTiO}_3$ 的热力学稳定性进行了计算, 在 $0^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ 温度范围内 BaF_2 被预计具有比 BaCO_3 更强的稳定性。在本研究中, 通过考察可能的中间相转化反应来计算 BaF_2 的稳定性, 并涉及其它的中间相如 YF_3 和 CuO 。为了更进一步了解 BaF_2 相关的反应, 采用两种计算方式来计算标准吉布斯自由能变化(ΔG_T), 考察的温度(T)为 700, 800, 900 和 1000 K, 这些温度均在中间相演化范围内。

2. 分析方法

2.1. 中间相转化反应

为了研究 BaF_2 的热力学稳定性, 氟钡相关相将会作为可能的中间相, 包括 BaO , BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, YF_3

和 CuF_2 。值得注意的是还有 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, Ba-O-F [5] [6]等其它相关中间相。由于这些中间相的热力学数据手册上查不到, 因此本研究中不涉及这些中间相。可能涉及上述中间相的转化反应概括如表 1。一个反应的 ΔG_T 值如果为正数且较大则表明反应不能在标准条件下发生。因此, 列表中 ΔG_T 的计算结果可以被用来解释 BaF_2 转化反应发生的可能性, 并进一步探讨 BaF_2 在中间相演化中的生成优先性。在本研究中, 使用了物质吉布斯自由能函数法和物质生成标准摩尔吉布斯自由能方法两套计算体系。

2.2. 物质吉布斯自由能函数法

叶大伦[9]介绍的物质吉布斯自由能函数法原理是将反应吉布斯自由能变 ΔG_T 的计算变为物质 i (方程式中的化学计量系数 n_i)的吉布斯自由能函数 $\phi_{i,T}$ 以及标准摩尔生成焓 $\Delta H_{i,f,298}$ 的计算, 如公式 1-3 所示。

反应(a)-(g)所涉及的 $\phi_{i,T}$ and $\Delta H_{i,f,298}$ 数据可以在参考文献中找到[9]。值得注意的是(表 2), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 熔点为 681 K, 而手册中的 ϕ_T 只有 298 - 681 K 之间的固态数据, 因此高温度的液态数据我们使用了已有数据的线性外推结果替代, 可能会造成计算结果与真实情况存有一定偏差, 下文中将进行相关的讨论。

$$\Delta H_{298} = \sum (n_i \Delta H_{i,f,298})_{\text{products}} - \sum (n_i \Delta H_{i,f,298})_{\text{reactants}} \quad (1)$$

$$\Delta \phi_T = \sum (n_i \phi_{i,T})_{\text{products}} - \sum (n_i \phi_{i,T})_{\text{reactants}} \quad (2)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta \phi_T \quad (3)$$

2.3. 物质生成标准摩尔吉布斯自由能法

不同温度下的物质生成标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta G_{f,T}$ 也可以很方便的在热力学手册中查到, 计算过程

Table 1. Possible conversion reactions of BaF_2

表 1. 可能发生的 BaF_2 转化反应

序号	反应方程
(a)	$\text{BaF}_2 + \text{CuO} \rightarrow \text{BaO} + \text{CuF}_2$
(b)	$3\text{BaF}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{BaO} + 2\text{YF}_3$
(c)	$3\text{BaF}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{BaCO}_3 + 2\text{YF}_3$
(d)	$\text{BaF}_2 + \text{CuO} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{CuF}_2$
(e)	$3\text{BaF}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{YF}_3$
(f)	$\text{BaF}_2 + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CuF}_2$

Table 2. Gibbs free energy function $\phi_{i,T}$ and standard molar formation enthalpy $\Delta H_{i,f,298}$ in reference [9], the unit is $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

表 2. 相关物质的标准摩尔生成焓 $\Delta H_{i,f,298}$ 和吉布斯自由能函数 $\phi_{i,T}$, 其中 T (单位 K)表示反应的温度, 所有数据均以 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位[9]

物质	$\Delta H_{f,298}$	ϕ_{700}	ϕ_{800}	ϕ_{900}	ϕ_{1000}
BaF_2	-1207084	118.279	124.868	131.210	137.268
CuO	-155854	55.690	59.701	63.604	67.374
BaO	-553543	84.164	88.330	92.343	96.178
CuF_2	-548941	89.147	95.266	101.181	106.866
Y_2O_3	-1905394	130.667	140.105	149.182	157.845
YF_3	-1718369	137.227	145.319	153.068	160.439
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393505	225.440	229.058	232.568	235.946
BaCO_3	-1216289	139.866	148.475	156.898	165.077
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241814	198.413	201.285	204.057	206.716
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	-943492	127.457	135.237	143.017	150.797

如方程(4)所示[11], 相关相的 $\Delta G_{f,T}$ 值引用了参考文献[11], 如表 3 所示。

$$\Delta G_T = \sum (n_i \Delta G_{f,T})_{products} - \sum (n_i \Delta G_{f,T})_{reactants} \quad (4)$$

3. 结果与讨论

3.1. 用两种方法计算的温度依赖的吉布斯自由能变化结果比较

表 1 中的反应的吉布斯自由能变化(ΔG_T)使用上面提到的两种方法进行计算, 得到的结果分别在表 4 和表 5 列出。

将表 4 和表 5 中的 ΔG_T 数据对照在图 1 中进行比较分析, 可以看到, 用两种不同计算方法得到的 ΔG_T 值基本相同, 尤其是反应(a)。在 2.2 部分的讨论中曾提到, 使用物质吉布斯自由能函数法计算包含 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Table 3. Standard formation molar Gibbs free energy $\Delta G_{f,T}$ in reference [11], the unit is $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

表 3. 相关物质的生成标准摩尔吉布斯自由能[11] $\Delta G_{f,T}$, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

物质	$\Delta G_{f,700}$	$\Delta G_{f,800}$	$\Delta G_{f,900}$	$\Delta G_{f,1000}$
BaCO ₃	-1033	-1007	-981	-956
BaF ₂	-1092	-1076	-1060	-1044
BaO	-487	-478	-468	-458
Ba(OH) ₂	-746	-722	-697	-673
Y ₂ O ₃	-1699	-1671	-1643	-1615
YF ₃	-1540	-1516	-1492	-1468
CuO	-92	-83	-75	-66
CuF ₂	-431	-416	-402	-389
CO ₂ (g)	-395	-396	-396	-396
H ₂ O(g)	-209	-204	-198	-193

Table 4. Gibbs free energy change ΔG_T of the reactions in Table 1 calculated using Gibbs free energy function method, the unit is $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

表 4. 使用物质吉布斯自由能函数法, 表 1 中的化学反应在不同温度下的吉布斯自由能变 ΔG_T , 单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

序号	ΔG_{700}	ΔG_{800}	ΔG_{900}	ΔG_{1000}
(a)	261	261	262	262
(b)	400	397	393	390
(c)	-51	-6	39	83
(d)	110	127	144	160
(e)	282	323	363	401
(f)	221	237	252	266

Table 5. Gibbs free energy change ΔG_T of the reactions in Table 1 calculated using standard formation molar Gibbs free energy method, the unit is $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

表 5. 使用物质生成标准摩尔吉布斯自由能法, 表 1 中的化学反应在不同温度下的吉布斯自由能变 ΔG_T , 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

序号	ΔG_{700}	ΔG_{800}	ΔG_{900}	ΔG_{1000}
(a)	266	265	264	263
(b)	145	145	145	145
(c)	-5.55	10.7	26.8	42.7
(d)	116	131	146	161
(e)	94.4	104	113	122
(f)	216	225	233	241

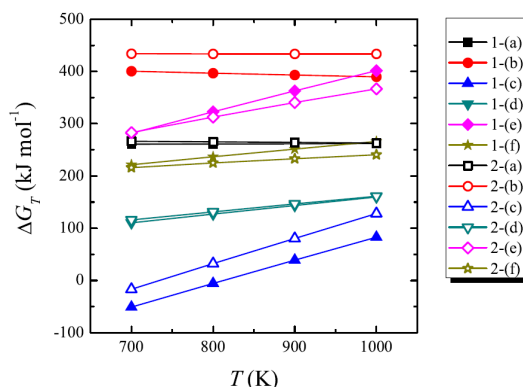


Figure 1. Gibbs free energy change ΔG_T values of the reactions (a)-(f) in Table 1, calculated using Gibbs free energy function method and standard formation molar Gibbs free energy method, which were labeled as 1 and 2 respectively
图 1. 使用物质吉布斯自由能函数法(标记为 1)和使用物质生成标准摩尔吉布斯自由能法(标记为 2)计算, 化学反应 (a)-(f)在不同温度下的吉布斯自由能变 ΔG_T

的反应(本研究中反应(e)和(f))会造成计算结果与真实情况的偏差。然而, 用两种方法对反应(e)和(f)的计算结果是相似的, 如图 1 所示。

除了反应(c)之外, ΔG_T 的值均为正数, 表明这些反应在标准状态下很难向正向进行。对于反应(c), 通过两种方法计算发现 ΔG_T 随着 T 的升高而升高, 700 K 时的 ΔG_T 仍为负值, 但在更高的 900K 和 1000K 时, T 为正值。

3.2. 氟化钡与碳酸钡的转化反应

700 K (约 427°C)时, ΔG_T 值为负是导致在低温淬火处理低氟含量前驱溶液制备的实验样品中有 BaCO_3 存在的原因。在我们之前的研究中[6], 发现使用氟含量为传统 TFA-MOD 法 10.3%的低氟溶液时, 利用衰减全反射傅立叶变换红外光谱可以在 400°C 检测到 BaCO_3 的存在。在金利华等人的研究中[12], 使用氟含量为 7.7%的前驱溶液, X 射线衍射测量也可在 400°C 和 500°C 检测到 BaCO_3 相存在。

此外, 在上述两项研究中[6] [12], 在较高的温度下没有检测到 BaCO_3 。这种现象可能归因于两个方面。首先, 反应(c)的 ΔG_T 随 T 升高而升高, 在更高的温度下变为正值, 导致反应(c)向相反方向进行, 使 BaCO_3 转化为 BaF_2 。其次, 在 MOD 热处理中炉管中一直通入含氧气流[6], 会使二氧化碳不断从薄膜中排除出去, 这也会导致 BaCO_3 向 BaF_2 转化的反应进行。

4. 结论

在本研究中, 使用吉布斯自由能函数法和标准摩尔生成吉布斯自由能法两种方法, 计算温度范围为 700 K 到 1000 K 的吉布斯自由能变化 ΔG_T , 来分析 BaF_2 可能的转化反应。采用两种方法计算的 ΔG_T 值整体是相似的。研究发现 BaF_2 转化为 BaCO_3 的反应的 ΔG_T 在 700 K 为负数, 而在更高温度下为正数, 这与低氟前驱溶液的 MOD-YBCO 研究一致。本研究可以在较高的温度下验证 BaF_2 的相稳定性并有助于探讨 MOD-YBCO 工艺热处理的中间相的演变过程。

参考文献 (References)

- [1] Holesinger, T.G., Civale, L., Maiorov, B., *et al.* (2008) Progress in Nanoengineered Microstructures for Tunable High-Current, High-Temperature Superconducting Wires. *Advanced Materials*, **20**, 391-407.
<https://doi.org/10.1002/adma.200700919>

- [2] Hu, R., Dong, H., Li, J., *et al.* (2008) Study on Microstructure Characterization of YBCO Bulk Prepared by Directional Seeded Infiltration-Growth. *Rare Metal Materials & Engineering*, **37**, 854-858. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(09\)60022-9](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(09)60022-9)
- [3] Jin, L.H., Lu, Y.F., Feng, J.Q., *et al.* (2013) Development of Modified TFA-MOD Approach for GdBa₂Cu₃O_y Film Growth. *Materials Letters*, **94**, 23-26. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.022>
- [4] Zhao, X., Gao, C., Xia, Y., *et al.* (2011) Preparation of YBCO Coated Con-Ductors on RABiTS Substrate with Advanced TFA-MOD Method. *Rare Metal Materials & Engineering*, **40**, 342-345.
- [5] Huang, R., Feng, F., Wu, W., *et al.* (2013) A Water-Free Metal Organic Depo-Sition Method for Yba₂Cu₃O_{7-δ} Thin Film Fabrication. *Superconductor Science & Technology*, **26**, 115010-115016. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/11/115010>
- [6] Wu, W., Feng, F., Zhao, Y., *et al.* (2014) A Low-Fluorine Solution with a 2:1 F/Ba Mole Ratio for the Fabrication of YBCO Films. *Superconductor Science & Technology*, **27**, 105-112. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/27/5/055006>
- [7] Li, M., Yang, W., Shu, G., *et al.* (2015) Controlled-Growth of Yba₂Cu₃O_{7-δ} Film Using Modified Low-Fluorine Chemical Solution Deposition. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **25**, 1-4.
- [8] Goyal, A. (2005) Second-Generation HTS Conductors. Kluwer Academic Publishers, Boston, 179-194. <https://doi.org/10.1007/b106635>
- [9] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 1-1209.
- [10] Klotz, I.M. and Rosenberg, R.M. (2008) Chemical Thermodynamic: Basic Concepts and Methods. 7th Edition, Wiley, Hoboken, 1-110. <https://doi.org/10.1002/9780470285237.ch1>
- [11] Barin, I. (1995) Thermochemical Data of Pure Substances. 3rd Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1-1885. <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
- [12] Jin, L.H., Li, C.S., Feng, J.Q., *et al.* (2016) Optimization of Fluorine Content in TFA-MOD Precursor Solutions for YBCO Film Growth. *Superconductor Science & Technology*, **29**, Article ID: 015001. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/1/015001>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org