

# YGdBCO/YBCO+BaHfO<sub>3</sub> 复合超导层的制备<sup>\*</sup>

肖晨飞<sup>1,2</sup>, 金利华<sup>2†</sup>, 柏阳<sup>2</sup>, 李成山<sup>2</sup>, 赵高扬<sup>1</sup>

1. 材料科学与工程学院 西安理工大学, 陕西 西安 710246

2. 超导材料研究所 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016

收稿日期: 2020-05-07; 接收日期: 2020-07-28

**【摘要】** 采用脉冲激光沉积和化学溶液沉积相结合制备超导薄膜. 在物理法制备的 YGdBCO 薄膜上实现化学法 YBCO+BHO 的同质外延生长. 利用 X 射线衍射和扫描电镜对复合薄膜的相组成、织构和形貌进行了表征. 结果表明, 采用化学溶液沉积可以在 YGdBCO 层上制备出高性能的 YBCO+BHO 薄膜. 复合薄膜具有良好表面形貌和锐利织构, 而且复合薄膜在 77 K、1 T 的磁场下  $J_c$  为 0.3 MA/cm<sup>2</sup>, 最大钉扎力达到 3 GN/m<sup>3</sup>.

**关键词:** 钇钡铜氧; 脉冲激光沉积; 化学溶液沉积; 复合薄膜

**PACS:** 7475, 7470V

**DOI:** 10.13380/j.ltpl.2020.03.004

## Preparation of YGdBCO/YBCO+BaHfO<sub>3</sub> Composite Superconducting Layers

XIAO Chengfei<sup>1,2</sup>, JIN Lihua<sup>2†</sup>, BAI Yang<sup>2</sup>, LI Chengshan<sup>2</sup>, ZHAO Gaoyang<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Superconducting Materials Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China

Received date: 2020-05-07; accepted date: 2020-07-28

**【Abstract】** The Superconducting films were fabricated by the combination of pulse laser deposition (PLD) and chemical solution deposition (CSD) methods. The homogeneity growth of YBCO+BaHfO<sub>3</sub> film could be achieved by solution deposition on the surface of PLD-YGdBCO film. The phase composition, texture and microstructure of composite films were characterized by X ray diffraction and scanning electron microscopy. The result showed that the high performance of YGdBCO/YBCO+BHO composite films could be acquired by CSD. The composite films demonstrated homogeneous surface morphology, sharp texture and high critical current density of 0.3 MA/cm<sup>2</sup> at 77 k and 1 T and the maximum flux pinning force of 3 GN/m<sup>3</sup>.

**Keywords:** YBCO; PLD; CSD; Composite Films

**PACS:** 7475, 7470V

**DOI:** 10.13380/j.ltpl.2020.03.004

**Reference method:** XIAO Chengfei, JIN Lihua, BAI Yang, LI Chengshan, ZHAO Gaoyang, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0141 (2020)

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(51777172); 陕西省自然科学基金基础研究项目(2017ZDJC-19)资助的课题.

<sup>†</sup> jinlihua1980@aliyun.com

## 1 引言

第二代高温超导涂层导体在液氮温区高磁场下具有优异的载流性能,成为液氮温区强电应用领域中的研究热点<sup>[1]</sup>.超导层是涂层导体中的核心载流层,目前超导层的主流制备技术主要有金属有机气相沉积(MOCVD),脉冲激光沉积法(PLD)、反应共蒸发(RCE)、化学溶液沉积技术(CSD)等.在众多的制备方法中,PLD已经成为高性能带材制备技术的发展方向;而化学溶液沉积技术具有工艺简单、设备简单、以及引入各向同性钉扎中心的优点,是低成本超导层制备技术发展方向之一<sup>[2-3]</sup>.

近年来研究人员不断改进脉冲激光沉积和化学溶液沉积技术,增加了涂层导体的超导性能.在脉冲激光沉积技术研究方面,Chen等在YBCO中引入复合第二相钉扎,包含BaZrO<sub>3</sub>纳米柱和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米点.这种多维混合的钉扎,增强了各向同性钉扎,极大提高超导层性能<sup>[4]</sup>.Yoshida等通过改进低温生长工艺,可以获得不连续倾斜状的BaHfO<sub>3</sub>纳米柱,得到了具有优异钉扎性能的超导层<sup>[5]</sup>.在化学溶液沉积研究方面,Palmer等通过调节螯合剂稳定前驱液,改善前驱液润湿性,同时优化氟含量,获得了良好性能的低氟前驱液,制备出高性能的超导薄膜<sup>[6]</sup>.同时Cayado等采用20%氟含量的低氟溶液,引入Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或者BaHfO<sub>3</sub>第二相纳米粒子,提升了超导层的磁通钉扎性能<sup>[7,8]</sup>.日本ISTEC研究人员通过在CSD过程中引入中间热处理步骤和降低单次涂敷的厚度,可以进一步降低超导层中第二相的尺寸,提高超导层的磁通钉扎性能<sup>[9]</sup>.在前期的研究中,我们采用无氟/含氟前驱膜等方法,通过氟在界面处的扩散,降低前驱膜中的碳含量,获得具有良好结构的超导层<sup>[10]</sup>.这些研究都促进了对超导层外延生长机制的认识,改善了超导层的外延生长,提高超导层的性能.

为了进一步提高超导层的结构取向和性能,本文采用物理方法和化学方法相结合制备复合超导层.在脉冲激光沉积的Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜上,采用化学溶液沉积制备一层YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+BaHfO<sub>3</sub>超导层,研究超导层的同质外延生长.结果将促进对YBCO超导薄膜的生长机制的认识以及低成本化学溶液沉积技术的发展.

## 2 实验过程

在LaAlO<sub>3</sub>单晶衬底上先后采用脉冲激光沉积和化学溶液沉积制备Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YGdBCO)和YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+5%BaHfO<sub>3</sub>(YBCO+BHO)超导层,得到LAO/YGdBCO/YBCO+BHO样品.

脉冲激光沉积制备(PLD):采用Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>为靶材,使用波长为248 nm的KrF准分子激光,激光束与目标表面的入射角45°,激光能量为200 mJ,重复频率为100 Hz.衬底温度为800 °C,氧气压力为200 mtorr,与靶材距离为30 mm.得到LAO/YGdBCO薄膜.

化学溶液沉积制备(CSD):首先采用三氟乙酸钇、丙酸铜、丙酸钡、乙酰丙酮铅作为前驱体,按照Y:Ba:Cu:Hf=1:2:3:0.05称量溶于乙醇和丙酸,经过搅拌混合均匀后得到前驱液.将前驱液旋涂于YGdBCO薄膜上,得到湿膜.然后,经过热解、晶化和渗氧得到LAO/YGdBCO/YBCO+BHO双层膜.热解:最高温度为400 °C,气氛控制为流动的湿氧气氛.从室温到200 °C之间的升温速度为5 °C/min,从200 °C到400 °C之间的升温速度为1 °C/min.晶化:最高热处理温度800 °C恒温2 h,流通潮湿气氛Ar气,氧分压200 ppm,气体水浴温度25 °C.渗氧:干燥的O<sub>2</sub>气氛下450 °C的渗氧2 h.

采用x-射线衍射仪(岛津XRD-7000S型)分析LAO/YGdBCO/YBCO+BHO样品的相组成,YBCO(103)峰的面内扫描(Phi),YBCO(005)峰的面外扫描(Omega).采用扫描电镜观察表面形貌(JSM6460).采用多功能振动式强磁计(VersaLab-VSM)在77 K温度下测试薄膜的J<sub>c</sub>-B,磁场范围为0~3 T.

## 3 结果与讨论

采用脉冲激光沉积首先在LAO单晶衬底上沉积一层50nm厚的Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YGdBCO)薄膜,然后采用化学溶液沉积在YGdBCO薄膜上制备一层300nm厚的YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+5%BaHfO<sub>3</sub>(YBCO+BHO)薄膜,得到LAO/YGdBCO/YBCO+BHO.图1分别给出了两种薄膜的XRD曲线.从图1a中可以看出,脉冲激光沉积的YGdBCO薄膜具有强的(00l)衍射峰,以及较弱的RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衍射峰,没

有其它杂相峰,表明采用 PLD 技术可以制备出具有良好的 c 轴取向薄膜. 图 1b 中给出了 YGdBCO/YBCO+BHO 双层膜的 XRD, 样品具有锐利的 (001) 衍射峰, 表明采用 CSD 可以在 YGdBCO 超导层上成功获得一层具有 c 轴取向的掺杂钆酸钡的 YBCO 超导层. 进一步对比双层膜的峰相对强度比值 ( $IR = I_{YBCO(002)} / I_{YBCO(001)}$ ), 可以发现双层膜的 IR 值为 1.17, YGdBCO 的 IR 值为 0.18. 较低的 IR 值充分表明了  $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_3O_y$  超导层中 Y 位发生离子替代, 形成的 YBCO 和 GdBCO 的混合物. 较高的 IR 值则体现了典型的 YBCO 的衍射峰, 表明双层膜具有良好的 c 轴取向. 另一方面, 双层膜的 XRD 曲线中出现较弱的  $BaHfO_3$  和  $BaCuO_2$  的衍射峰, 结果表明, 掺入的乙酰丙酮钆在反应中形成了第二相钆酸钡, 同时少量第二相 ( $BaHfO_3$  和  $BaCuO_2$  等) 的形成对 YBCO 的外延生长基本无影响.

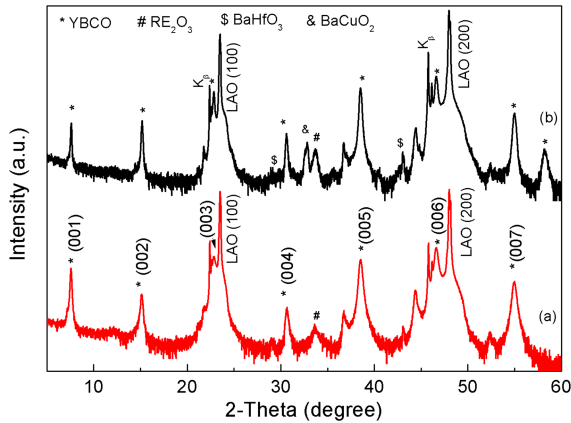


图 1 薄膜的 XRD 曲线 (a) YGdBCO, (b) YGdBCO/YBCO+BHO

图 2 给出了与 XRD 曲线相对应的 YGdBCO 和 YGdBCO/YBCO+BHO 的 SEM 图谱. 从图中可以看出, YGdBCO 薄膜的表面非常光滑、致密, 基本看不到晶粒, 这是典型的脉冲激光沉积制备的薄膜的表面形貌 (图 2a). YGdBCO/YBCO+BHO 涂层表面出现了蜿蜒状的晶粒, 以及少量空洞, 表面变得更加粗糙, 这是典型的化学溶液沉积制备的 YBCO 薄膜的形貌 (图 2b). 同时双层膜的表面没有 a 轴晶出现, 表明位于上层的 YBCO 薄膜成功在 YGdBCO 表面上实现同质外延生长, 具有良好的 c 轴织构. 下层的薄膜界面形貌为上层薄膜的生长提供了良好的基础, 而且化学溶液沉积过程的反应没有对下层超

导层产生不良影响.

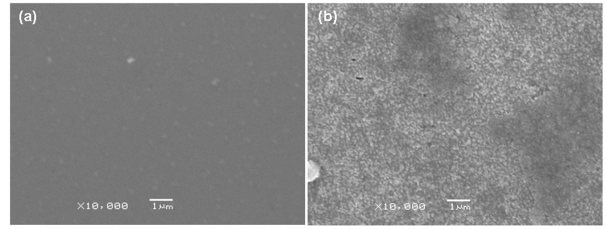


图 2 样品的 SEM 图谱 (a) YGdBCO, (b) YGdBCO/YBCO+BHO

为了进一步认识双层膜的织构, 测试了 YGdBCO/YBCO+BHO 的面内外扫描曲线. 图 3 给出了 YBCO 薄膜 (005) 峰的面外扫描曲线 (Omega) 和 (103) 衍射峰的面内扫描曲线 (Phi). 面内扫描曲线具有四个相隔  $90^\circ$  的衍射峰, 表明双层膜是双轴外延生长. 面外扫描曲线的半高宽为  $0.61^\circ$ , 面内扫描曲线的平均半高宽为  $1.65^\circ$ . 结果表明双层膜具有锐利的双轴织构.

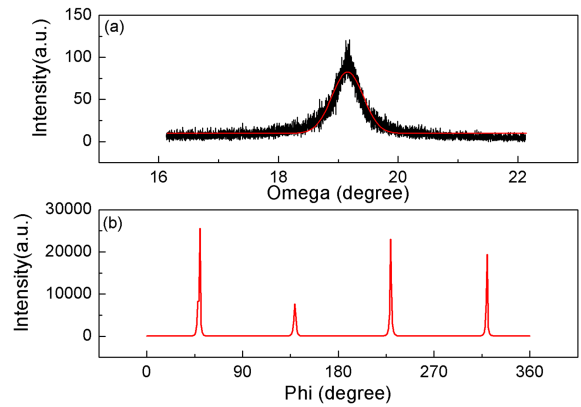


图 3 YGdBCO/YBCO+BHO 的面外扫描曲线 (a) 和面内扫描曲线 (b)

图 4 给出了 YGdBCO/YBCO+BHO 双层膜在 77 K 下、平行于 c 轴方向的外磁场下的临界电流密度 ( $J_c$ ). 双层膜在自场下的临界电流密度为  $\sim 2.2 \text{ MA/cm}^2$ . 随着磁场的增加, 样品的  $J_c$  逐渐降低. 与化学溶液沉积制备的 YBCO 相比, 双层膜中的第二相钆酸钡表现出优异的磁通钉扎性能, 样品的  $J_c$  降低趋势变缓, 在 1T 的磁场下  $J_c$  为  $\sim 0.3 \text{ MA/cm}^2$ , 最大钉扎力达到  $\sim 3 \text{ GN/m}^3$ .

综合以上分析结果, 采用化学溶液沉积可以在 YGdBCO 超导层上实现同质外延生长 YBCO 薄膜, 获得基本无杂相和具有良好表面形貌和锐利织

构的超导层.同时采用化学法引入第二相钨酸钡,薄膜表现出优异的磁通钉扎性能.

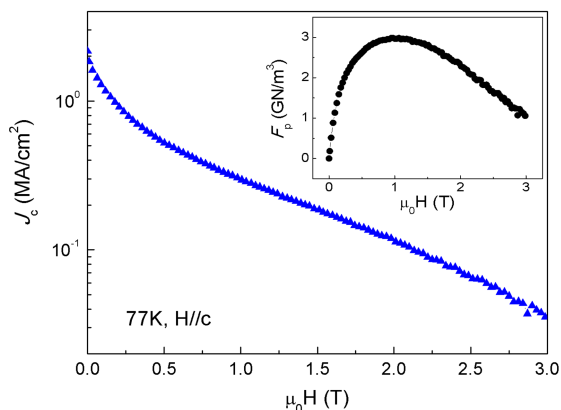


图4 YGdBCO/YBCO+BHO的 $J_c$ -B和 $F_p$ -B曲线

## 4 结 论

采用脉冲激光沉积法和化学溶液沉积相结合成功制备出 YGdBCO/YBCO+BHO 双层膜.厚度 50 nm 的 YGdBCO 超导层上外延生长 300 nm 的 YBCO+5% BaHfO<sub>3</sub> 的超导层具有良好的形貌和锐利的双轴织构,面外扫描半高宽为 0.61°,面内扫描平均半高宽为 1.65°.同时引入的钨酸钡表现出优异的磁通钉扎性能,双层膜具有良好的临界电流密度,在 77 K、1 T 的磁场下  $J_c$  为 0.3 MA/cm<sup>2</sup>,最大钉扎力达到 3 GN/m<sup>3</sup>.

## 参 考 文 献

- [1] Foltyn S. R. Cival L. Macmanus-Driscoll J. L. Jia Q. X. Miorov B. Wang H. Maley M., *Nature Materials*, **6** (2007) 631
- [2] Chepikov V. Mineev N. Degtyarenko P. Lee S. Petrykin V. Ovcharov A. Vasiliev A., *Supercond. Sci. Technol.*, **30** (2017) 124001
- [3] Obradors X. Puig T., *Supercond. Sci. Technol.*, **27** (2014) 044003
- [4] Chen S. Sebastian M. Gautam B. Wilt J. Chen Y. Sun L. Xing Z. Haugan T. Wu J., *Supercond. Sci. Technol.*, **30** (2017) 0
- [5] Yoshida Y. Miura S. Tsuchiya Y. Ichino Y. Awaji S. Matsu-moto K. Ichinose A., *Supercond. Sci. Technol.*, **30** (2017) 104002
- [6] Palmer X. Pop C. Eloussifi H. Villarejo B. Roura P. Farjas J. Calleja A. Palau A. Obradors X. Puig T. Ricart S., *Supercond. Sci. Technol.*, **29** (2016) 024002
- [7] Cayado P. Erbe M. Kauffmann-Weiss S. Bühler C. Jung A. Hänisch J. Holzapfel B., *Supercond. Sci. Technol.*, **30** (2017) 094007
- [8] Cayado P. Mundet B. Eloussifi H. Vallés F. Coll M. Ricart S. Gázquez J. Palau A. Roura P. Farjas J. Puig T. Obradors X., *Supercond. Sci. Technol.*, **30** (2017) 125010
- [9] Izumi T. Nakaoka K., *Supercond. Sci. Technol.*, **31** (2018) 034008
- [10] Jin L. H. Bai Y. Li C. S. Wang Y. Feng J. Q. Lei L. Zhao G. Y. Gao L. Zhang P. X., *Materials Letters*, **250** (2019) 34