

Gd 掺杂对无氟金属有机物沉积法制备 $Y_{1-x}Gd_x$ BCO 薄膜的应力调控

陈桢妮 刘胜利 王海云 程杰

Stress mechanism of $Y_{1-x}Gd_x$ BCO thin film with Gd substitution prepared by F-free metal organic deposition method

Chen Zhen-Ni Liu Sheng-Li Wang Hai-Yun Cheng Jie

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 156101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.156101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.156101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一维相位缺陷量子行走的共振传输

[Resonance transmission of one-dimensional quantum walk with phase defects](#)

物理学报.2016, 65(6): 060301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.060301>

Ising 耦合体系中量子傅里叶变换的优化

[Time-optimized quantum QFT gate in an Ising coupling system](#)

物理学报.2015, 64(17): 170301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.170301>

光子两自由度超并行量子计算与超纠缠态操控

[Hyper-parallel photonic quantum computation and manipulation on hyperentangled states](#)

物理学报.2015, 64(16): 160303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.160303>

三维传输量子比特的退相干参数表征

[Decoherence characterization of three-dimensional transmon](#)

物理学报.2014, 63(22): 220305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220305>

表面离子阱的衬底效应模型研究及新型离子阱设计

[Substrate effect on surface-electrode ion trap and hybrid design for ion trap](#)

物理学报.2014, 63(6): 060303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.060303>

Gd掺杂对无氟金属有机物沉积法制备 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜的应力调控*

陈桢妮¹⁾ 刘胜利^{2)3)†} 王海云²⁾ 程杰^{2)‡}

1)(南京邮电大学电子科学与工程学院, 南京 210003)

2)(南京邮电大学理学院, 先进功能陶瓷研究中心, 南京 210003)

3)(南京大学(苏州)高新技术研究所, 苏州 215123)

(2017年5月2日收到; 2017年5月20日收到修改稿)

为了揭示Gd掺杂对克服 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO)薄膜厚度效应的机制, 采用无氟金属有机物沉积法在铝酸镧基底上沉积制备了一系列不同掺杂比例的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜, 并且采用X射线衍射、扫描电子显微镜、Raman光谱仪分析薄膜的生长取向、微观形貌以及晶格振动特征, 系统地研究了Gd掺杂对应力的调控机制. 结果表明: 随着Gd掺杂比例的增加, 晶体的晶格常数变大, 导致膜内的张应力增加, 薄膜的 c 轴取向也随之升高; 但是随着Gd含量的进一步增加, 会使薄膜结构恶化, 性能下降; 当Gd:Y的掺杂比例为1:1时, 薄膜的 c 轴晶粒取向最佳, 可以有效克服厚度效应.

关键词: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Gd掺杂, Raman

PACS: 61.05.cp, 46.50.+a, 52.70.La, 61.05.-a

DOI: 10.7498/aps.66.156101

1 引言

近几年, 第二代高温超导带材受到广泛关注, 成为当前的研究热点. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 涂层导体广泛应用于传输电缆、电动机、发电机、磁能储存系统中, 有较高的临界电流密度 (10^6 — 10^7 A/cm²) 和不可逆场 (7 T) [1]. 但是它的制备方法中高真空沉积法, 如脉冲激光法由于成本高限制了其大规模商业化应用; 而化学溶液沉积 (CSD) 法, 无需高真空设备, 沉积速率高, 更适用于制备YBCO涂层导体, 且不同种类CSD方法获得的薄膜的临界电流密度 (J_c) 值达到了1 MA/cm². 其中金属有机物沉积 (MOD) 法制备成本和材料成本低, 且容易控制成分比例、可添加异质相, 显著改善了超导薄膜的性能, 成为重点研究领域. 传统

的三氟乙酸盐金属有机物沉积 (TFA-MOD) 法应用最为广泛, 在热分解过程中会有大量的HF气体产生, 为了避免膜的开裂, 分解过程中的加热速率要低于1 °C/min, 这将导致分解过程超过20个小时 [2], 而且除氟也是个很大的难题 [3]. 可见, 无氟MOD法更适合于YBCO超导带材的规模化和商业化制备, 具有很好的发展前景.

为了获得高临界电流 (I_c), 增加YBCO的厚度是很有必要的. 但是随着厚度的增加, 由于“厚度效应”, 会使临界电流密度大幅度下降. 导致薄膜退化的原因可能有 a 轴晶粒的增多、孔隙度增大、非超导相的形成、化学计量比的改变等. 为了缓解厚度效应, 研究者尝试通过掺杂、改性等多种方式改善YBCO高温超导薄膜在液氮下的性能, 以便运用于实际生产 [4]. 研究发现, 周期性

* 国家自然科学基金 (批准号: 11405089)、江苏省“六大人才高峰”人才项目 (批准号: 2014-XCL-015)、苏州市科技局纳米技术专项基金 (批准号: ZXG201444) 和南京邮电大学自然科学基金 (批准号: NY215124, NY214105) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liusl@njupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chengj@njupt.edu.cn

YBCO/GdBCO 薄膜由于多层间隔的结构可以很好地释放应力, 有利于外延厚膜的 c 轴取向生长, 随着厚度的增加, 临界电流密度无明显下降, 并且 J_c 达到 1 MA/cm^2 [5]; 另一方面, 在 YBCO 厚膜中掺入一定比例的 Gd 可以有效抑制 a 轴晶粒的生长, 缓解厚度效应, 制备得到 $2.8 \text{ }\mu\text{m}$ 厚的 YBCO 膜的 I_c 可达 780 A/cm [6–8]. 可见, 选用离子半径较大的稀土元素 Gd, Sm 等对 Y 元素掺杂可以调节 YBCO 薄膜的应力机制, 调控其 c 轴取向生长. 但是由于薄膜内应力极其复杂, 与掺杂比例等因素密切相关, 所以薄膜内应力随着掺杂比例的演变机制至今缺乏系统研究.

因此, 本文采用聚合物辅助的 MOD 法在单晶基底上制备不同掺杂比例的 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BCO}$ 薄膜, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、Raman 光谱仪分析等表征手段, 详细研究 Gd 的掺杂比例对 YBCO 薄膜内应力的调节机制, 为克服厚度效应提供科学依据.

2 实验

将 Re , Ba, Cu 的化合物按照一定摩尔比 ($n(\text{Re}) : n(\text{Ba}) : n(\text{Cu}) = 1 : 2 : 3.15$) 溶于丙

酸, Re 为 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x$, x 分别为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9. 取一系列的样品, 得到的溶液在磁力搅拌机上加热至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌至充分溶解得到透明均匀的深蓝色溶液. 随后在溶液中加入适量的聚乙烯醇缩丁醛 (PVB), 连续搅拌数小时, 得到均匀的黏稠溶液. 将铝酸镧 (LAO) 基片依次用酒精、去离子水超声清洗干净, 在 $670 \text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥氧气中退火 10 h [3], 然后在浸渍提拉机上进行提拉镀膜, 对得到的薄膜进行热处理.

薄膜的热处理包括低温热解和高温晶化两个过程. 热处理的工艺如图 1 所示. 在低温热解的阶段, 为了防止薄膜吸收水分受到影响, 在干燥的氩气中升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 达到 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后通入潮湿的氧气和氩气, 升温速率变为 $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$. 并且在 $480 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 30 min 后开始降温, 随炉冷却. 在高温结晶阶段, 将管式炉快速升温至 $775 \text{ }^\circ\text{C}$, 通入氧氩混合气体恒温 60 min , 降温至 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 通入干燥氧气并保持 60 min 渗氧后再次降温随炉冷却.

对薄膜的物相和面外取向采用 XRD 仪 ($\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, D8 ADVANCE A25) 进行分析, 表面形貌用 SEM (S-4800, Hitachi) 进行采集, Raman 特征通过 Raman 光谱仪 (LabRam HR800) 进行分析.

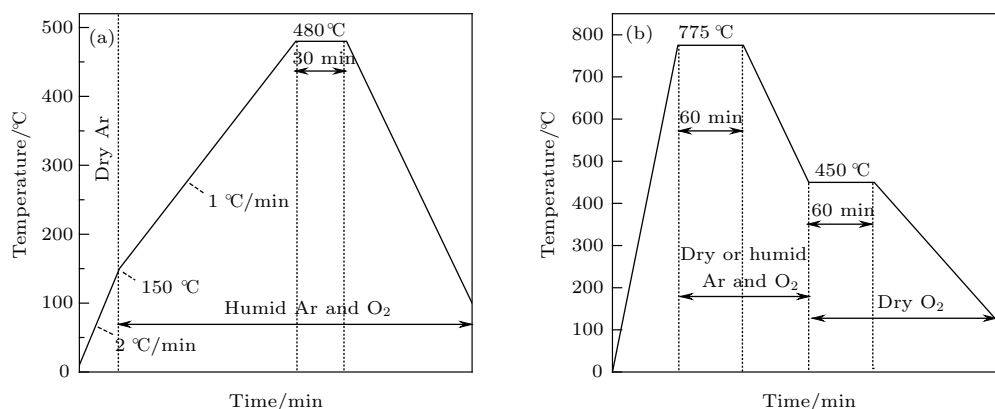


图 1 MOD 法制备 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BCO}$ 薄膜的热处理工艺曲线 (a) 低温热解; (b) 高温晶化

Fig. 1. The heat treatment profiles for $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BCO}$ superconducting thin film fabrication: (a) Thermal decomposition at low temperature; (b) crystallization at high temperature.

3 结果与讨论

3.1 薄膜晶体结构 XRD

为了研究薄膜的生长取向, 我们对样品进行了 XRD、(005) 峰的 ω 扫描、线扫等测试. 图 2 是在相

同制备工艺条件下不同掺杂比例的 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BCO}$ 薄膜样品的 XRD 图. 从图 2 可以看出, 经过退火后的样品有很强的 (00l) 峰, 表明制备的样品都有较好的 c 轴取向. 在 32.5° 附近有个 CuO 的杂相, 这是由于 Ba 盐的缺失而引起的 [7]. 随着 Gd 掺杂比例的升高, YBCO 薄膜的 c 轴取向逐渐增强, 同

时峰的强度随之升高,在掺杂比例为0.5时达到最好,但是当Gd的掺杂含量 x 超过0.5后,这些峰的衍射强度出现较为明显的下降趋势.而且通过比较发现,随着掺杂比例的升高,这些峰都发生了微弱的左移,说明离子半径较大的 Gd^{3+} 替代了离子半径较小的 Y^{3+} ,使得晶体的晶面间距增大、压应力减弱、张应力增加而导致的^[9-12].并且当掺杂比例Gd:Y为1:1时峰强最强,表明1:1的掺杂效果可能最佳,这一结论将进一步通过实验证实.

为了进一步探究掺杂对晶体的晶面间距的影响,我们通过线扫计算了 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 晶体的晶格常数.表1是不同Gd含量的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 晶体的晶格常数,可以看出,随着Gd含量的增加,晶格常数 a , b , c 有变大的趋势,这是由于 Gd^{3+} 的离子半径比 Y^{3+} 的离子半径大所致^[13].

薄膜的表面微观形貌对性能也有重要的影响,这里我们对样品进行了电子显微镜扫描.为了研究YBCO薄膜的面外取向性,我们对YBCO薄膜的(005)峰进行 ω 扫描,如图3(a)所示.随着Gd含量的增加,峰强随之升高;当 $x = 0.5$ 时,峰强达到最大值;当Gd的含量继续增大时,峰强明显减弱.图3(b)所示为 ω 扫描的(005)峰强随Gd掺杂量的变化,当 $x = 0.5$ 时,峰强为最大值,表明此时薄膜的结晶度最好.图3(c)为 ω 扫描衍射峰的半高全宽(FWHM)值随Gd掺杂含量 x 的演变折线

图.可以看出,随着Gd掺杂含量的升高,衍射峰的FWHM减小,表明膜内的应力得到调整,面外取向性得到明显的改善,掺杂含量达到0.5时,FWHM的值最小,表明面外取向达到最佳.当掺杂含量大于0.5时,FWHM又随之变大,这可能是因为掺杂含量过多,导致薄膜内部的张应力过大,从而使面外取向性变差^[14,15].说明Gd掺杂比例为 $x = 0.5$ 时,面外取向最佳,与之前的结果相符合.

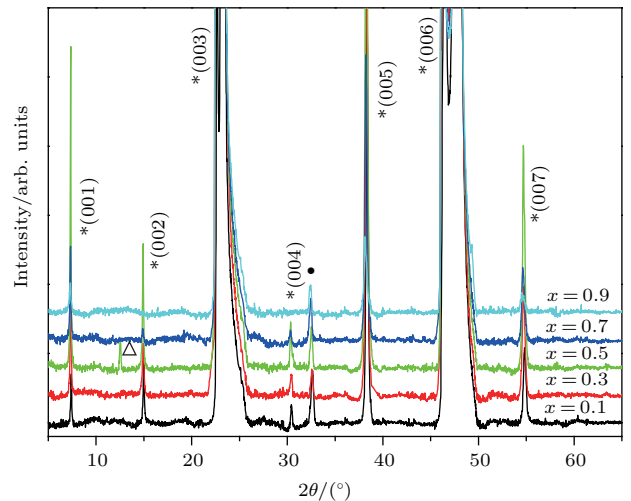


图2 (网刊彩色) 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的XRD图(Δ 为 BaC_2O_4 ; $\bullet$ 为CuO)

Fig. 2. (color online) θ - 2θ scanning pattern of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ samples with different content of substitution (the triangle shape represents BaC_2O_4 case; the circle dot represents CuO case).

表1 不同Gd含量的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 晶体的晶格常数

Table 1. Lattice constants of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ samples with different content of substitution.

晶格常数	$x = 0$	$x = 0.1$	$x = 0.3$	$x = 0.5$	$x = 0.7$	$x = 0.9$
$a/\text{\AA}$	3.8177	3.8171	3.8182	3.8201	3.8229	3.8281
$b/\text{\AA}$	3.8836	3.8841	3.8843	3.8849	3.8886	3.8938
$c/\text{\AA}$	11.6872	11.6859	11.6919	11.6948	11.7031	11.7186

3.2 薄膜SEM表面形貌

图4是在相同制备工艺条件下不同掺杂比例的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的SEM表面形貌.通过SEM的截面扫描,得知所有薄膜的厚度均在0.5 μm 左右,表面光滑致密,晶粒之间的连接性较

好,主要是平板型的 c 轴晶粒构成,有少量的 a 轴晶粒,与图2的XRD结果相一致.但是随着Gd含量的增加,表面会有颗粒的析出,与前4个样品的SEM图相比较,图4(e)中明显的颗粒可能为富铜聚合物^[16].

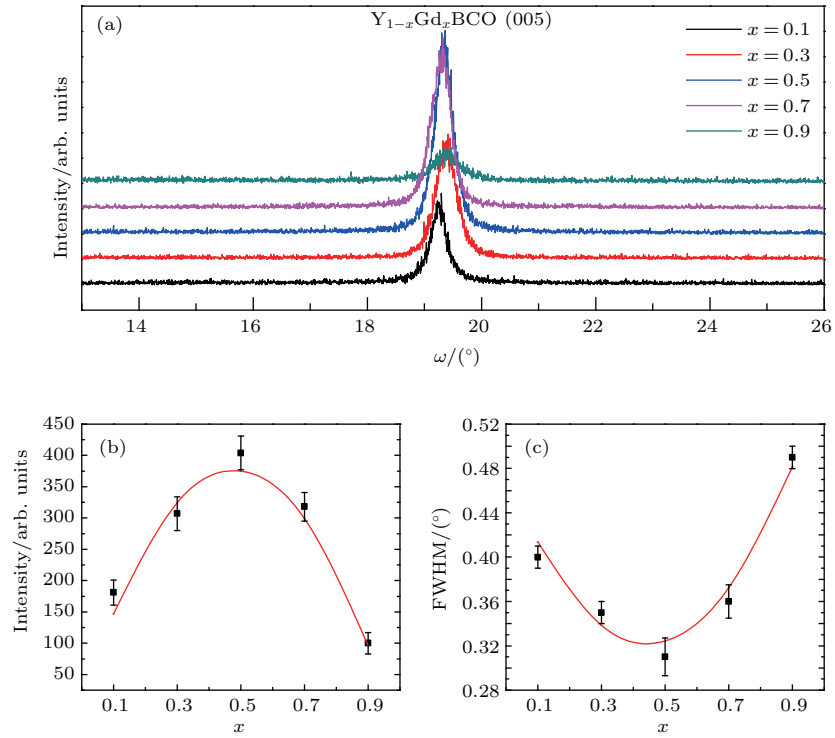


图3 (网刊彩色) ω 扫描 (a) 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 ω 扫描衍射图; (b) 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 ω 扫描 (005) 峰强曲线图; (c) $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 FWHM 值随掺杂含量 x 的演变
Fig. 3. (color online) ω scanning: (a) ω scanning pattern of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ samples with different content of substitution; (b) relationships between intensity of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ (005) and content of substitution; (c) the dependence of FWHM of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ (005) on content of substitution.

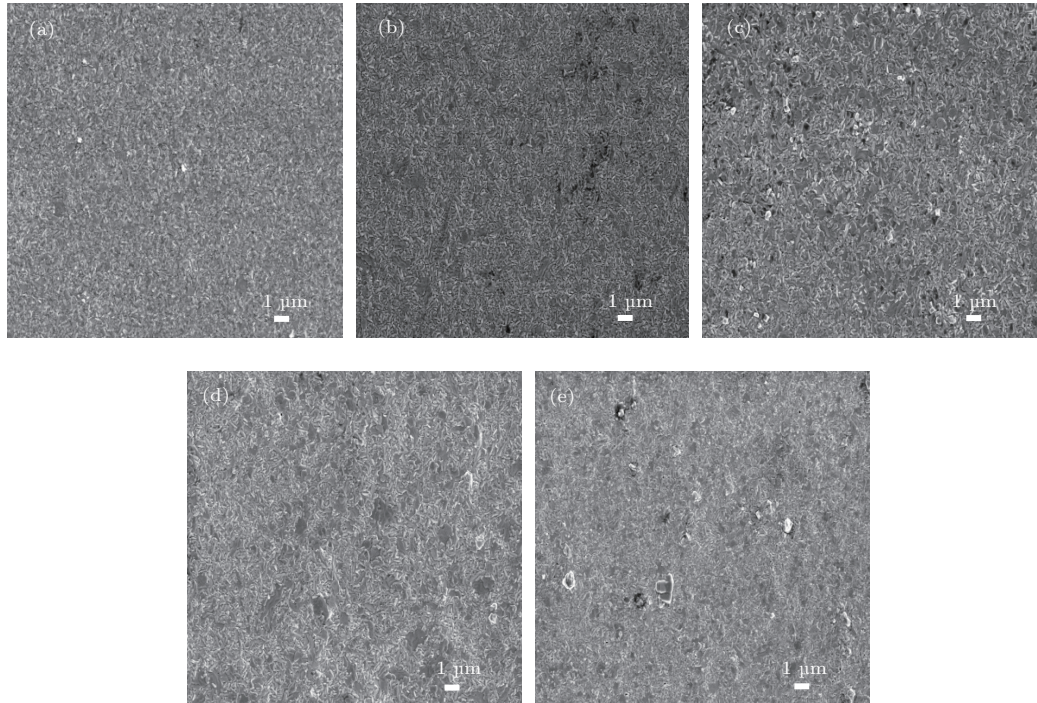


图4 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCOBCO$ 薄膜样品的 SEM 表面形貌 (a) $x = 0.1$; (b) $x = 0.3$; (c) $x = 0.5$; (d) $x = 0.7$; (e) $x = 0.9$

Fig. 4. SEM images of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ samples with different content of substitution: (a) $x = 0.1$; (b) $x = 0.3$; (c) $x = 0.5$; (d) $x = 0.7$; (e) $x = 0.9$.

3.3 薄膜的 Raman 特征

为了探索掺杂对薄膜的生长取向的影响, 我们通过 Raman 测试来研究晶体的晶格振动. 图 5(a) 是在相同制备工艺条件下不同掺杂比例的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 Raman 图谱. 图中 336 cm^{-1} 处的 O(2)/O(3) 模式和 501 cm^{-1} 处的 O(4) 模式表明 YBCO 薄膜中 c 轴晶粒和 a 轴晶粒都存在 [5,11,12]. 当 $x = 0.9$ 时, 图 5(a) 中 450 cm^{-1} 处有一个微弱的 Raman 峰是 O(2) 原子沿着 Z 方向的位移, 即 A_g 模 [17]. 随着 Gd 含量的增加, c 轴晶粒的取向相对于其他比例有增强的趋势, a 轴晶粒的取向有减弱的趋势; 当 $x = 0.5$ 时, O(2)/O(3) 模式的 Raman 峰达到最大值, 表明 c 轴取向达到最

佳; 当 Gd 含量进一步增加时, c 轴取向开始减弱.

图 5(b) 是不同掺杂比例的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 O(2)/O(3) 的 Raman 位移折线图. O(2)/O(3) 模式的 Raman 光谱显示 YBCO 的理想正交结构的声子模式的 Raman 峰大约在 335 cm^{-1} 处. 在 $x < 0.5$ 时, O(2)/O(3) 的 Raman 峰处于蓝移状态, 说明薄膜一直受到的是压应力的影响 [18,19]; 在 $x > 0.5$ 时, Raman 峰在红移状态, 这是由于张应力增强导致的. 所以, 随着 Gd 掺杂比例的升高, O(2)/O(3) 声子模式总体来说发生了明显的红移, 并且当掺杂比例为 1 : 1 时, Raman 峰最接近 335 cm^{-1} , 这是由于膜内的张应力增加、压应力减小的缘故 [6,13], YBCO 的斜方晶结构的应力调整到适合的状态, 成为自由站立的膜.

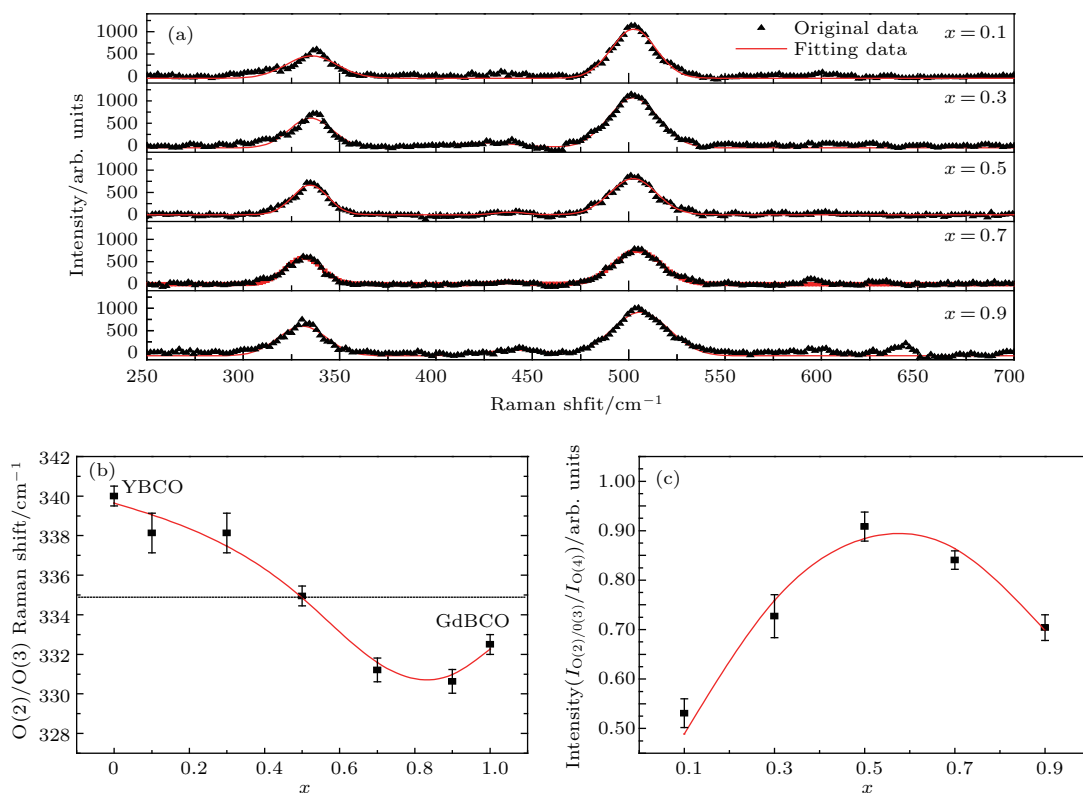


图 5 (网刊彩色) Raman 光谱 (a) 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 Raman 图谱; (b) 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 O(2)/O(3) 的 Raman 位移折线图; (c) 掺杂比例不同的 $Y_{1-x}Gd_xBCO$ 薄膜样品的 $I_{O(2)/O(3)}/I_{O(4)}$ 折线图

Fig. 5. (color online) Raman spectroscopy: (a) Raman spectra of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ samples with different content of substitution; (b) relationships between O(2)/O(3) mode Raman shift and content of substitution; (c) the dependence of intensity of $I_{O(2)/O(3)}/I_{O(4)}$ on content of substitution.

不同的沉积方式和沉积参数都可能产生不同的薄膜应力, 但是基本上所有的薄膜应力和晶体取向都有着良好的对应关系. 从图 5(c) 可以看到, $I_{O(2)/O(3)}/I_{O(4)}$ 随着 Gd 掺入含量的升高而升高, c

轴晶粒取向也随之升高, 并且在掺杂比例为 1 : 1 时达到最大值, 说明此时的 c 轴取向最好. 但是当 Gd 掺杂的含量大于 0.5 时, $I_{O(2)/O(3)}/I_{O(4)}$ 又开始下降, c 轴晶粒取向减弱. 这可能是由于掺入了离

子半径较大的Gd,使得晶体的晶格常数增大,薄膜和基底之间的晶格失配度变大,膜内压应力减小,使晶粒的生长速率增加,从而促进了薄膜的 c 轴取向生长^[14,20].以上结果表明掺杂比例为1:1时, c 轴晶粒的取向性最佳,这与XRD的结果相一致.事实上,文献[6]已报道Gd掺杂YBCO薄膜,当 $x=0.5$ 时,2.8 μm 的厚膜在77 K自场下 I_c 达到780 A/cm,可以有效克服厚度效应.

4 结 论

本文采用无氟MOD法在(LAO)基底上沉积制备了一系列不同掺杂比例的 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BCO}$ 薄膜,研究了Gd掺杂对YBCO薄膜生长取向及应力机制的影响.结果表明,适量Gd的掺杂使晶格常数增大,导致膜内的张应力增加,压应力得到松弛,从而调整薄膜和基底之间的应力,提高 c 轴晶粒取向.而过量的Gd掺入,增加薄膜和基底之间的晶格失配度,反而会使结构恶化,影响膜的性能.并且当掺杂比例为1:1时,薄膜性能处于最佳状态,掺杂效果最佳,可以有效地克服厚度效应.

参考文献

- [1] Wang W T, Wang Z, Pu M H, Wang M J, Zhang X 2015 *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** 3249
- [2] Zhao X H, Zhang P, Wang Y B, Xiong J, Tao B W 2013 *Adv. Cond. Matters Phys.* **12** 532181
- [3] Huang R X, Feng F, Wu W, Xue Y R, Zhang Y Y, Shi K, Qu T M, Zhao Y J, Wang X H, Zhang X W, Han Z H 2013 *Supercond. Sci. Technol.* **26** 115010
- [4] Wang X D 2013 *Guangzhou Chemical Industry* **41** 37 (in Chinese) [王醒东 2013 广州化工 **41** 37]
- [5] Lin J X, Yang W T, Gu Z H, Shu G Q, Li M J, Sang L, Guo Y Q, Liu Z Y, Cai C B 2015 *Supercond. Sci. Technol.* **28** 045001
- [6] Liu L, Li Y, Xiao G, Wu X J 2015 *Supercond. Nov. Magn.* **28** 403
- [7] Wang S S, Zhang Z L, Wang L, Gao L K, Liu J 2017 *Physica C* **534** 68
- [8] Wang H Y, Ding F Z, Gu H W, Zhang H L, Dong Z B 2017 *Rare Met.* **36** 37
- [9] Li Y M, Liu Z Y, Fang Q, Guo Y Q, Lu Y M, Bai C Y, Cai C B 2016 *Physica C* **531** 14
- [10] Wang Y, Zhou L, Li C S, Yu Z M, Li J S, Jin L H, Wang P F, Lu Y F 2012 *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** 811
- [11] Venkataraman K, Baurceanu R, Maroni V A 2005 *Appl. Spectrosc.* **59** 639
- [12] Sun M J, Yang W T, Liu Z Y, Bai C Y, Guo Y Q, Lu Y M, Cai C B 2015 *Mater. Res. Express* **2** 096001
- [13] Rui R S, Liu Z Y, Bai C Y, Guo Y Q, Jin X Y, Cai C B 2014 *J. Inorg. Mater.* **29** 1167 (in Chinese) [芮润生, 刘志勇, 白传易, 郭艳群, 金晓艳, 蔡传兵 2014 无机材料学报 **29** 1167]
- [14] Yang F, Liu Z Y, Bai C Y, Lu Y M, Guo Y Q, Cai C B 2016 *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** 1969
- [15] Moon H, Shin H Y, Jin H J, Jo W, Yoon S 2015 *Prog. Supercond. Cryogenics* **17** 25
- [16] Ding F Z, Gu H W, Wang H Y, Zhang H L, Zhang T, Qu F, Dong Z B, Zhou W W 2015 *Chin. Phys. B* **24** 057401
- [17] Bian W B, Chen Y Q, Li M J, Zhao G Y, Niu J F 2015 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **75** 574
- [18] Li M J, Yang W T, Shu G Q, Bai C Y, Lu Y M, Guo Y Q, Liu Z Y, Cai C B 2015 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **25** 6601804
- [19] Tang X, Zhao Y, Wu W, Grivel J C 2015 *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **26** 1806
- [20] Shu G Q, Li M J, Boubeche M, Liu Z Y, Bai C Y, Cai C B 2014 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **24** 7500303

Stress mechanism of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ thin film with Gd substitution prepared by F-free metal organic deposition method*

Chen Zhen-Ni¹⁾ Liu Sheng-Li^{2)3)†} Wang Hai-Yun²⁾ Cheng Jie^{2)‡}

1) (School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China)

2) (Center of Advance Functional Ceramics, College of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, China)

3) (Institute of (Suzhou) High-tech, Nanjing University, Suzhou 215123, China)

(Received 2 May 2017; revised manuscript received 20 May 2017)

Abstract

Recently, the second-generation $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) high temperature superconducting materials have attracted much attention and become a hot research point. The YBCO coated conductors are widely used in transmission cables, motors, generators and magnetic energy storage systems due to their high critical current densities and high irreversible fields. To obtain high critical current, it is necessary to increase the thickness of YBCO film. However, as the thickness increases, the cracking of the film appears and the a -axis grains form, which causes the critical current density to decrease drastically, hence the critical current declines, i.e., the so called “thickness effect” appears. In order to overcome the “thickness effect”, a great many of efforts have been devoted to it. It is realized gradually that the growth orientation of the c -axis can be controlled by the stress of film, which can be achieved through the substitution of Y by Gd and Sm each with a larger ionic radius. However, the systematical study of the evolution of the stress mechanism with the substitution ratio is still lacking due to the extreme complexity of the stress manipulation. Therefore, a series of $Y_{1-x}Gd_xBCO$ thin films with different substitution ratios is deposited on lanthanum aluminate substrates by the fluorine-free metal organic deposition method in order to reveal the evolution of the stress mechanism with Gd substitution. The growth orientations, microstructures and lattice vibration characteristics of the films are analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The results show that the lattice constant of the film increases and the orientation of the c -axis changes with the Gd substitution ratio for x increasing to a value less than 0.5, and the blue shift of the O(2)/O(3) mode of the Raman spectrum decreases with increasing x . For $x = 0.5$, the blue shift of the O(2)/O(3) mode vanishes, indicating the free standing film with optimal c -axis orientation. However, with the further increase of Gd content, the film structure is deteriorated, and the performance is degraded as well. The red shift of the O(2)/O(3) mode occurs and the frequency decreases with increasing x . Our results indicate that the stress mechanism can be manipulated by controlling the content of various ionic radii in $Y_{1-x}Gd_xBCO$ films. The free standing film with optimal c -axis orientation can be obtained through adopting an appropriate substitution ratio, i.e., the ratio of Y : Gd equaling 1 : 1. These results suggest that manipulation of the stress mechanism is a promising method to overcome the “thickness effect” effectively.

Keywords: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Gd substitution, Raman

PACS: 61.05.cp, 46.50.+a, 52.70.La, 61.05.-a

DOI: 10.7498/aps.66.156101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11405089), the “Six Talent Peak” Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. 2014-XCL-015), the Nanotechnology Foundation of Suzhou Bureau of Science and Technology, China (Grant No. ZXG201444), and the Natural Science Foundation of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant Nos. NY215124, NY214105).

† Corresponding author. E-mail: liusl@njupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chengj@njupt.edu.cn