

掺杂 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 提高 MOD-YBCO 超导性能的研究*

丁发柱[†] 古宏伟[‡] 张腾 王洪艳 屈飞 彭星煜 周微微

(中国科学院电工研究所, 中国科学院应用超导重点实验室, 北京 100190)

(2013年2月27日收到; 2013年3月18日收到修改稿)

本文通过在前驱液中添加过量钇盐和铈的有机盐, 采用三氟乙酸盐-金属有机沉积法 (TFA-MOD) 在铝酸镧单晶基体上制备了含有纳米氧化钇和纳米铈酸钡的 YBCO 薄膜. 与纯 YBCO 薄膜相比, 掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 膜的临界转变温度几乎保持不变, 为 91 K 左右. 而掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 膜的临界电流密度达到 5.0 MA/cm^2 (77 K, 0T), 是纯 YBCO 膜临界电流密度的 1.5 倍. 薄膜中的 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 可能在 YBCO 内部起到了有效的钉扎磁通作用.

关键词: 钇钡铜氧薄膜, 纳米 Y_2O_3 和纳米 $BaCeO_3$, 磁通钉扎, 三氟乙酸盐-金属有机沉积

PACS: 74.76.Bz, 81.15.Lm

DOI: 10.7498/aps.62.137401

1 引言

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) 高温超导材料具有高临界转变温度 (91 K 左右) 和高不可逆场 (5—7 T, 77 K), 在电力方面如超导电机、超导变压器、超导储能以及超导输电等强电应用领域具有很大优势. 尤其是近年来随着 YBCO 超导带材的迅速发展, 目前国际上至少有四家单位能够制备出长度达 500 m, 临界电流 I_c 超过 300 A/cm 的 YBCO 带材, 提高 YBCO 超导带材的临界电流密度成为亟待解决的关键问题.

在研究 YBCO 超导带材初期, 限制 YBCO 带材临界电流密度一个关键的因素是晶界弱连接. 这些缺陷在早些年对制备超导涂层是很严重的挑战. 经过世界各国众多研究者的努力, 已通过采用不同的织构工艺技术基本解决了 Y 系高温超导涂层中存在的晶间弱连接问题^[1]. 这个问题得到解决后, 决定涂层导体负载超导电流能力的就是磁通钉扎. 在第二类超导体, 如 YBCO 中, 内部磁场以管状结构

的磁通线或磁通涡旋存在, 每根磁通线负载一个磁通量子^[2]. 通过超导体的电流产生洛伦兹力, 这个力使涡旋运动消耗能量并产生电阻. 只有钉扎力把涡旋钉扎后才能维持高的临界电流. 临界电流越高, 作用在涡旋上的洛伦兹力越大. 临界电流密度实质上是洛伦兹力刚开始超过最大钉扎力的临界状态. 钉扎力的起源是材料本身或晶体的缺陷使涡旋能降低导致磁通不能运动. 磁通钉扎力的大小与钉扎中心的尺寸、形状和密度有关. 为了使涂层超导体的临界电流到达最大, 我们必须获得优化磁通钉扎的工艺条件. 自从上世纪 80 年代后期 YBCO 外延薄膜成功制备后, 由于在薄膜内部有大量的固有缺陷, 它们的临界电流密度是 YBCO 单晶的 10—100 倍. YBCO 薄膜的缺陷与临界电流密度的关系非常复杂. 一个缺陷的钉扎力依赖于它的尺寸、形状以及它的成份和与母体的相互作用. 当我们考虑超导体中所有的缺陷时, 情况更加复杂, 因为钉扎不能简单地添加. 总的来说, 增加钉扎中心的密度会提高它的 J_c , 但当缺陷密度超过一个临界值时, YBCO 薄膜的性能会被损坏. 目前的挑战是如何找到最有

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00105)、国家自然科学基金 (批准号: 51002149, 51272250) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dingfazhu@mail.iee.ac.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: guhw@mail.iee.ac.cn

效的钉扎中心并且能够引入到 YBCO 薄膜中. 近年来国际上很多研究机构采用各种途径, 如采用修饰基体^[3-6]、在 YBCO 内引入纳米杂质相^[7-15]和掺杂稀土元素^[16-18]等来提高 YBCO 超导材料的临界电流密度. 2004 年, 文献 [19] 首次在 YBCO 陶瓷靶中直接掺入锆和过量的钡粉末, 采用脉冲激光沉积法 (PLD) 按照制备 YBCO 涂层的工艺条件得到了含有尺寸为 10 nm 的 BaZrO₃ (BZO) 颗粒的涂层, 大大提高了 YBCO 薄膜的临界电流密度. 然而到目前为止, 引入钉扎中心进行 YBCO 薄膜的改性研究主要集中在 PLD 方法制备的 YBCO 薄膜中, 采用化学溶液法的报导较少. 而三氟乙酸盐-金属有机沉积法 (TFA-MOD) 制备 YBCO 薄膜与物理法相比具有成本低、成分容易精确控制等优势, 是目前制备 YBCO 超导涂层的最主流方法之一. 本文采用 TFA-MOD 制备了含有纳米铈酸钡和纳米氧化钇的 YBCO 薄膜, 得到了最佳工艺并研究了微观结构与超导性能的关系.

2 实验过程

实验采用 TFA-MOD 工艺制备掺杂 Y₂O₃ 和 BaCeO₃ 的 YBCO 薄膜. 具体工艺如下: 首先是配制前驱液, 按照金属元素 Y : Ba : Cu = 1.05 : (2+x) : 3 的摩尔比例把 Y(CH₃COO)₃, Ba(CH₃COO)₂ 和 Cu(CH₃COO)₂ 混合 (x 取决于此后加入乙氧丙酮铈的量), 室温溶于含 25% 的三氟乙酸的去离子水溶液中配成溶液. 配制的混合物在 75 °C 用磁力搅拌器搅拌 4 h 提高溶液均匀性, 然后采用真空旋转蒸发仪把溶液蒸发为蓝色的溶胶, 在蓝色的溶胶中加入甲醇经磁力搅拌后再次用真空旋转蒸发仪把溶液蒸发为蓝色的溶胶, 把溶胶溶于适量的甲醇后加入 x mol 的乙氧丙酮铈中制成金属离子总浓度为 1.5 mol/L 的前驱液. 把前驱液用匀胶机涂覆在超声清洗过的 LaAlO₃ 单晶基体 (转速为 3000 r/min, 加速时间为 0.4 s, 匀胶时间是 2 min) 上, 将样品放在石英板上迅速送入管式石英炉里进行低温热分解和高温热处理. 低温热分解在 400 °C 下进行, 其目的是为了使三氟乙酸盐分解, 形成无定型的前驱膜并排出有害的残余物质. 而高温热处理一般在 700—900 °C、湿润的氩气和氧气氛围下进行, 所形成的无定型前驱物形成四方相的 YBCO, 然后在干燥的氧气环境下冷却到 500 °C, 使四方相的 YBCO 吸氧转变为具有超导性能的 YBCO 正交相, 随后样品在氧气氛围下炉冷至室温.

采用场发射扫描电镜 (FESEM, ZEISS) 进行薄膜表面形貌的观察. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X'Pert MRD) 进行结构和成分分析. 超导临界电流密度 (J_c) 用 J_c -scan Leipzig 系统测量. 超导转变温度 (T_c) 用四引线法测试. 膜厚用 Dektak³ ST 台阶仪上测量.

3 结果与讨论

超导性能良好的 YBCO 薄膜应具有良好的结晶性和面内、面外较好的取向性. 基底温度是影响薄膜外延生长的一个主要因素, 因此确定适合的高温烧结温度是制备高质量的外延生长 YBCO 薄膜的一个重要环节. 在 YBCO 薄膜的生长过程中, 高温热处理的温度极大地影响原子的扩散激活能, 从而影响原子是否有足够的能量在基片表面迁移、运动, 到达能量较低的位置, 从而也就影响了最后所得到的薄膜的结晶形态. 为了获得高质量掺杂纳米铈酸钡和纳米氧化钇的 YBCO 薄膜, 我们首先研究了高温热处理温度对 TFA-MOD 法制备掺杂 Y₂O₃/BaCeO₃ 的 YBCO 膜影响. 我们保持前驱液的浓度为 1.5 mol/L, 低温热分解温度为 400 °C, 水汽分压为 190 hPa, 氧分压为 100 Pa 等条件不变的情况下, 分别在高温烧结温度为 800 °C, 810 °C, 820 °C 和 830 °C 下制备的样品, 并对样品进行了分析.

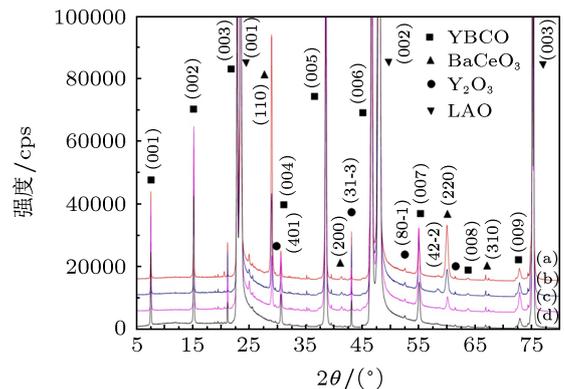


图 1 TFA-MOD 法制备不同温度的 Y₂O₃/BaCeO₃ 掺杂 YBCO 薄膜的 XRD 图谱 (a) 800 °C; (b) 810 °C; (c) 820 °C; (d) 830 °C

图 1 为不同烧结温度制备的掺杂 5 mol% Y₂O₃ 和 8 mol% BaCeO₃ 的 YBCO 薄膜的 XRD 的 θ — 2θ 扫描谱. 从图中可以看出, 所有的样品都有 (001) 取向的 YBCO 相和 LAO 基体相. 并且除了 YBCO 相和 LAO 相外, 在 2θ 为 29.780°, 43.009°, 52.793°, 61.579°, 40.989°, 59.595° 和 67.303° 存在七个强度较弱的衍射峰, 经 JCPDS 卡片检索, 前四个微

弱的衍射峰分别对应 Y_2O_3 的 (401), $(31\bar{3})$, $(80\bar{1})$ 和 $(42\bar{2})$ 晶面, 后三个衍射峰分别对应 $BaCeO_3$ 的 (200), (220) 和 (310) 晶面. 这表明: 一方面在前驱液中加入过量乙酸铈和乙酰丙酮铈可以经过后续

的处理在 YBCO 薄膜中成功掺入 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$, 并且 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 没有择优取向. 另一方面所生成的 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 并没有破坏 YBCO 膜的 c 轴取向.

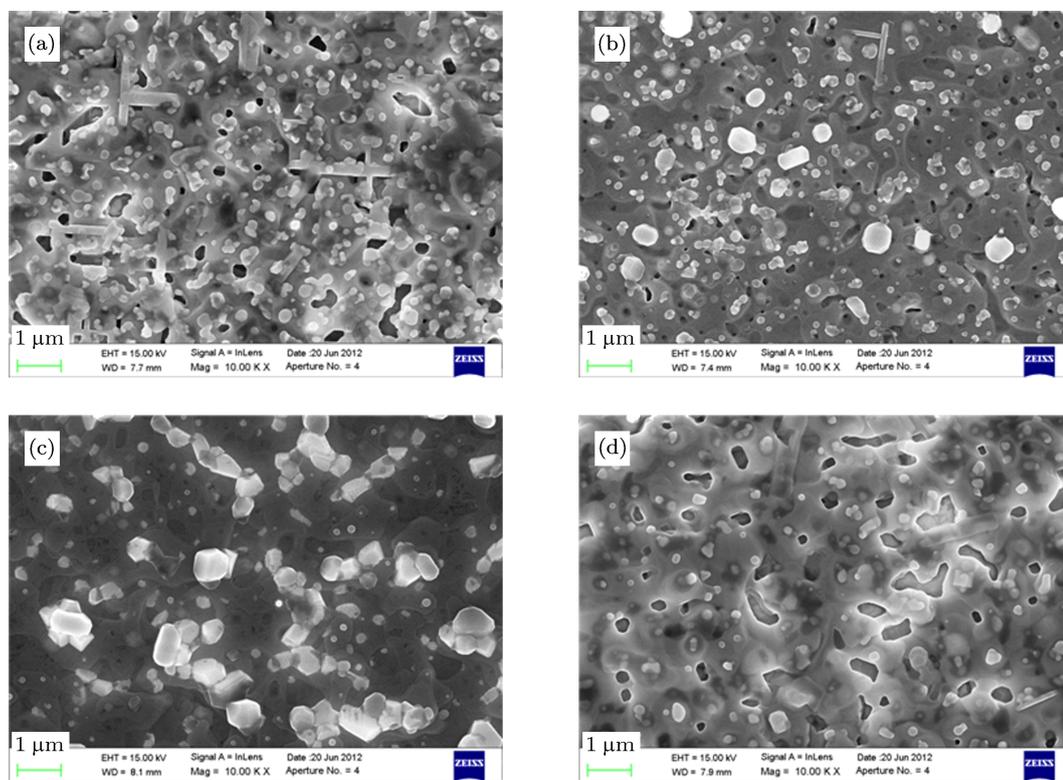


图2 TFA-MOD 法制备不同温度的 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 掺杂 YBCO 薄膜的 FESEM 图片 (a) 800 °C; (b) 810 °C; (c) 820 °C; (d) 830 °C

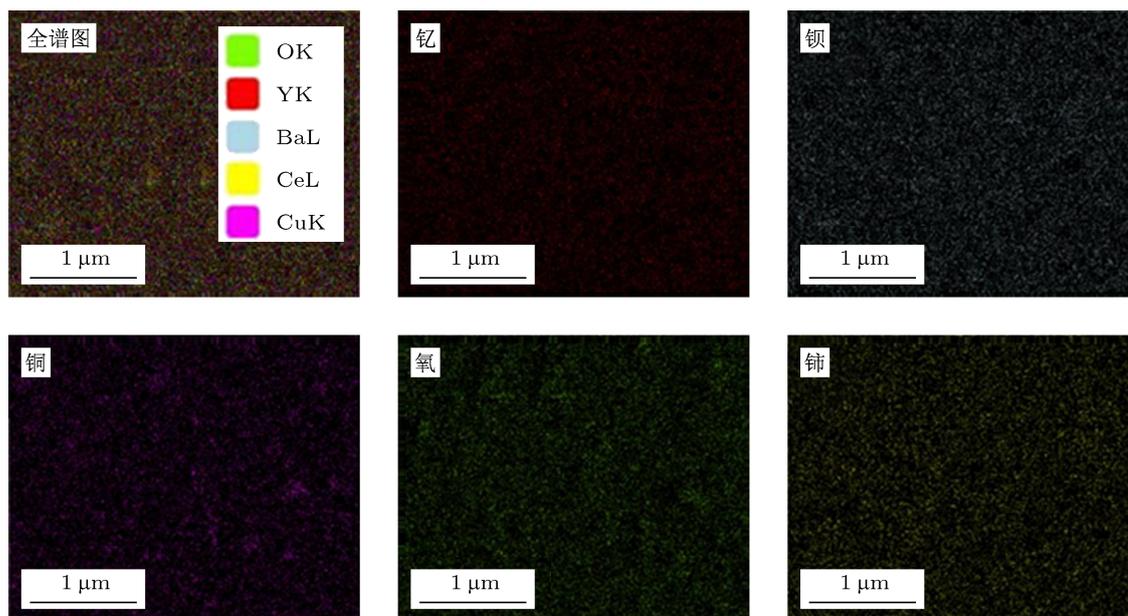


图3 820 °C 条件下制备的 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 掺杂 YBCO 薄膜的 EDS 面分布图

图 2 是不同烧结温度制备的掺杂 5 mol% Y_2O_3 和 8 mol% $BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜表面形貌的 FE-SEM 照片. 从图中可以看出, YBCO 薄膜表面形貌随烧结温度的变化而变化. 在烧结温度较低时, 制备的 YBCO 薄膜表面粗糙并且有少量针状颗粒, 这些针状颗粒为 YBCO 薄膜的 a/b 轴晶粒, 如图 2(a) 所示. 随着烧结温度增大到 820 °C 时, YBCO 薄膜表面有很少的孔洞, 并且表面平整致密. 当烧结温度进一步增大时 YBCO 薄膜出现大量空洞. 这是由于温度过高时, 尽管制备的 YBCO 薄膜完全呈 c 轴取向, 但由于对前驱物凝胶膜的热处理过程中, 整个凝胶膜内部的反应不是同时进行 (反应首先在界面处开始), 因此 c 轴晶粒的长度不完全一致, 会出现空洞, 如图 2(d) 所示. 此外, 我们从图中可以清楚

地看到所有样品表面都比较均匀地分布着尺度为几十纳米的颗粒, 为了弄清楚样品的成分, 我们对样品进行了 EDS 分析.

图 3 是是烧结温度 820 °C 制备的掺杂 5 mol% Y_2O_3 和 8 mol% $BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜 EDS 图谱. 从样品的面扫描图中可以得知, 制备的 YBCO 薄膜中确实含有 Ce 元素, 也再次证明了通过在前驱液中添加乙酰丙酮铈可以在制备掺杂 Ce 的 YBCO 复合薄膜. 并且 Ce 元素与 Y, Ba 和 O 元素在 YBCO 薄膜内分布都很均匀. 通过对 YBCO 膜表面颗粒的点分析得知尺度为几十纳米的为富 Y 和富 Ce 相, 而尺度为几百纳米的为富 Cu 相. 结合 XRD 分析结果, 这些纳米颗粒为 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$.

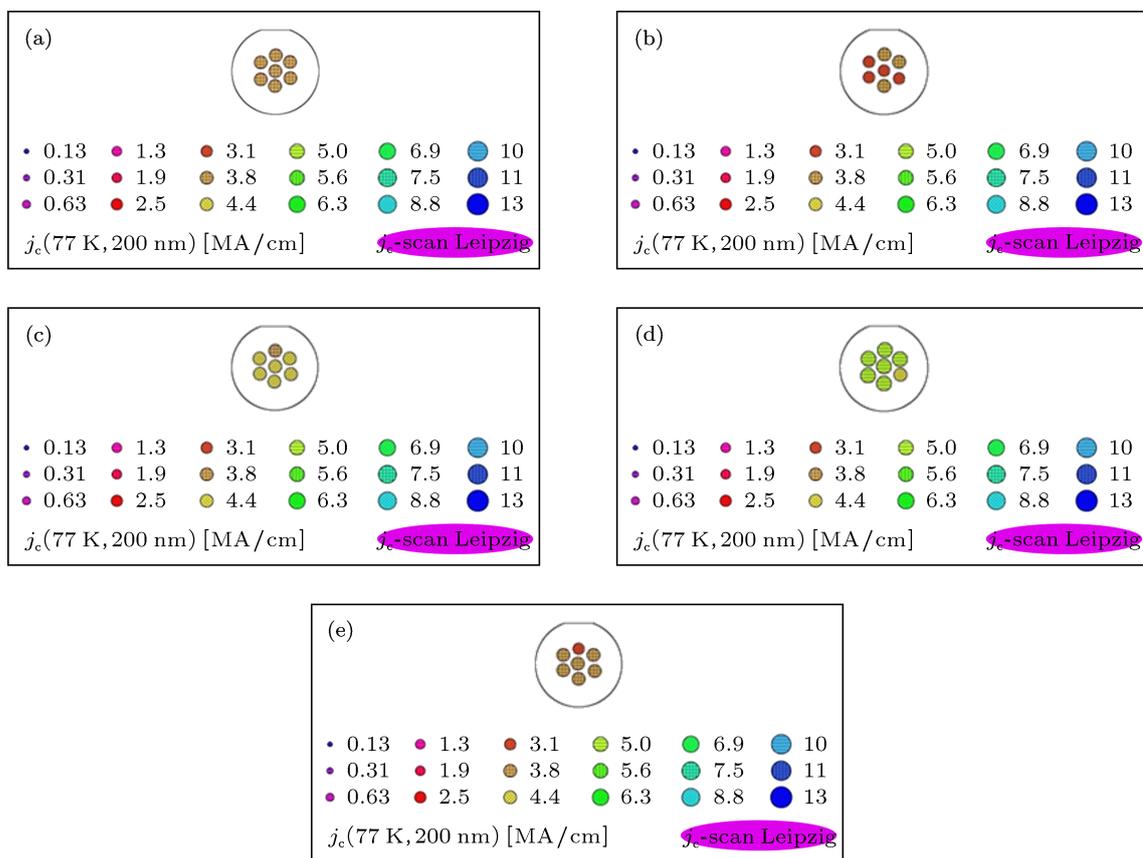


图 4 纯 YBCO 薄膜和不同温度制备的掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜的临界电流密度

图 4 是最佳工艺制备的纯 MOD-YBCO 膜和不同温度制备的掺杂 5 mol% Y_2O_3 和 8 mol% $BaCeO_3$ 的 MOD-YBCO 薄膜的临界电流密度 (77 K, 0 T) 分布图 (台阶仪测 YBCO 膜厚为 200 nm). 从图中可以看出, 纯 YBCO 薄膜的的临界电流密度约为

3.8 MA/cm², 而 820 °C 条件下制备的掺杂 5 mol% Y_2O_3 和 8 mol% $BaCeO_3$ 的 MOD-YBCO 薄膜的临界电流密度约为 5.0 MA/cm², 明显高于纯 YBCO 薄膜的临界电流密度, 可以推断在 YBCO 薄膜中生成的 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 可以提高它的磁通钉扎

的作用. 并且从图中还可以看出高温烧结温度对 MOD 法制备的掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜的性能有较大影响. 在烧结温度低于 $800^\circ C$, 所制备的 YBCO 薄膜表面有很多空洞, 不连续, 并且有 a 轴晶粒, 从而导致它临界电流密度较小. 而烧结温度在 $810\text{--}820^\circ C$ 所制备的 YBCO 薄膜完全呈 c 轴取向, 无 a 轴取向的晶粒存在, YBCO 薄膜的表面无裂纹存在, 表面平整, 临界电流密度达到最大值.

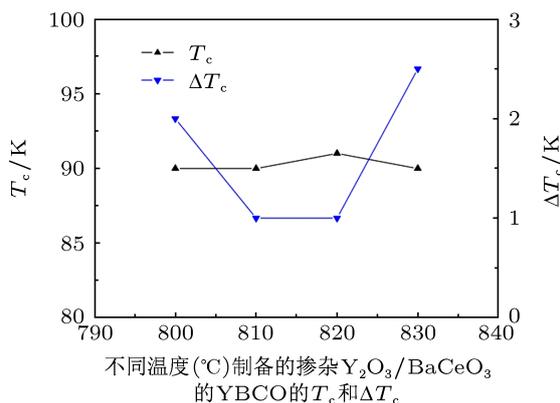


图5 不同温度制备的掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜的临界转变温度和转变宽度

图5 是不同温度制备的掺杂 5 mol% Y_2O_3 和 8 mol% $BaCeO_3$ 的 MOD-YBCO 薄膜的超导转变

温度和转变宽度的变化曲线. 从图中可以看出, 温度为 $800^\circ C$, $810^\circ C$, $820^\circ C$ 和 $830^\circ C$ 制备掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜的所对应的临界转变温度分别为 90 K, 90 K, 91 K 和 90 K, 与纯 YBCO 薄膜的临界转变温度相近, 并且 $810^\circ C$ 和 $820^\circ C$ 制备的样品超导转变宽度小于 1 K, 表明制备的掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜具有良好的超导电性. 然而当烧结温度达到 $830^\circ C$ 所制备的 YBCO 薄膜虽然超导转变温度保持不变, 但超导转变宽度为 2.5 K, 说明超导电性变差.

4 结论

通过前驱液中添加过量钇盐和乙铈丙酮铈, 采用 TFA-MOD 法成功制备了含有纳米 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜. 高温烧结温度对 MOD 法制备的掺杂 $Y_2O_3/BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜超导转变温度影响较小, 为 90—91 K, 但对其临界电流密度有较大影响. 在高温烧结温度为 $820^\circ C$ 制备的掺杂 5 mol% Y_2O_3 和 8 mol% $BaCeO_3$ 的 YBCO 薄膜临界电流密度达到最大 $5.0 MA/cm^2$, 样品中所生成的纳米 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 可能起到了磁通钉扎的作用从而提高了 YBCO 薄膜的临界电流密度.

- [1] Dimos D, Chaudhari P, Mannhart J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 4038
- [2] Larkin A I, Ovchinnikov, Yu N 1979 *J. Low Temp. Phys.* **34** 409
- [3] Crisan A, Fujiwara S, Nie J C, Sundaresan A, Ihara H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4547
- [4] Sparing M, Backen E, Freudenberg T, Hühnel R, Rellinghaus B, Schultz L, Holzapfel B 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** S239
- [5] Gutierrez J, Puig T, Gibert M, Moreno C, Roma N, Pomar A, Obradors X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 172513
- [6] Vanpoucke D, Cottenier S, Speybroeck V V, Bultinck P, Driessche I V 2012 *Appl. Surf. Sci.* **260** 32
- [7] Maiorov B, Bailly S A, Zhou H, Ugurlu O, Kennison J A, Dowden P C, Holesinger T G, Foltyn S R, Civalo L 2009 *Nature Mater.* **8** 398
- [8] Engel S, Thersleff T, Hühne R, Schultz L, Holzapfel B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102505
- [9] Samoilenkov S V, Boytsova O V, Amelichev V A, Kaul A R 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 055003
- [10] Varanasi C V, Burke J, Brunke L, Wang H, Sumption M, Barnes P N 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 063909
- [11] Ding F Z, Gu H W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8142 (in Chinese) [丁发柱, 古宏伟 2010 物理学报 **59** 8142]
- [12] Ding F Z, Gu H W, Zhang T, Dai S T, Xiao L Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027402
- [13] Ding F, Gu H, Zhang T, Wang H, Qu F, Dai S, Peng X, Cao J 2012 *J. Alloys Compd.* **513** 277
- [14] Hanisch J, Cai C, Hühne R, Schultz L, Holzapfel B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122508
- [15] Kiessling A, Hänisch J, Thersleff T, Reich E, Weigand M, Hühne R, Sparing M, Holzapfel B, Durrell J H, Schultz L 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 055018
- [16] Ishii Y, Shimoyama J, Tazaki Y, Nakashima T, Horii S, Kishio K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 202514
- [17] Song X, Chen Z, Kim S, Matthew F D, Larbalestier D, Reeves J, Xie Y, Selvamanickam V 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212508
- [18] Develos-Bagarinao K, Yamasaki H 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 065017
- [19] Haugan T, Barnes P N, Wheeler R, Meisenkothen F, Sumption M 2004 *Nature* **430** 867

Enhanced flux pinning in MOD-YBCO films with co-doping of BaCeO₃ and Y₂O₃ nanoparticles*

Ding Fa-Zhu[†] Gu Hong-Wei[‡] Zhang Teng Wang Hong-Yan Qu Fei
Peng Xing-Yu Zhou Wei-Wei

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

(Received 27 February 2013; revised manuscript received 18 March 2013)

Abstract

Enhancing the critical-current density of YBCO films is essential to gain a deeper understanding of the vortex pinning mechanisms and enable commercial applications of high-temperature superconductivity. Combined BaCeO₃ and Y₂O₃ nanoparticles have been achieved to be co-doped in YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) films by metalorganic deposition using trifluoroacetates (TFA-MOD). The formation of integrated nanoparticles increases the critical current density (J_c) of Y₂O₃/BaCeO₃ doped-YBCO films while keeping the critical transition temperature (T_c) close to that in the pure YBCO films. YBCO film containing BaCeO₃ and Y₂O₃ showed T_c value of 91 K and J_c value of 5 MA/cm² at self-field (0 T, 77 K). The strongly enhanced flux pinning over a wide range of magnetic field may be attributed to the combined BaCeO₃ and Y₂O₃ created by optimized TFA-MOD conditions.

Keywords: YBCO films, BaCeO₃/Y₂O₃doping, flux pinning, TFA-MOD

PACS: 74.76.Bz, 81.15.Lm

DOI: 10.7498/aps.62.137401

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00105), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002149, 51272250).

[†] Corresponding author. E-mail: dingfazhu@mail.iee.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: guhw@mail.iee.ac.cn