

采用快速升温烧结方法生长 TI-1223 超导薄膜的研究

谢清连 苏玲玲 蒋艳玲 唐平英 刘丽芹 岳宏卫 陈名贤 黄国华

Growth of TI-1223 superconducting thin films by rapidly heating-up sintering technology

Xie Qing-Lian Su Ling-Ling Jiang Yan-Ling Tang Ping-Ying Liu Li-Qin Yue Hong-Wei Chen Ming-Xian Huang Guo-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 137401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172753

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172753>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[铁硒基超导研究新进展: 高质量 \(Li,Fe\)OHFeSe 单晶薄膜](#)

New progress on FeSe-based superconductors: high-quality and high-critical-parameter (Li, Fe)OHFeSe thin film

物理学报.2018, 67(12): 127403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.127403>

[SrTiO₃\(001\) 衬底上多层 FeSe 薄膜的分子束外延生长](#)

Molecular beam epitaxy growth of multilayer FeSe thin film on SrTiO₃ (001)

物理学报.2016, 65(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127401>

[硼膜制备工艺、微观结构及其在硼化镁超导约瑟夫森结中的应用](#)

Preparation, microstructure of B film and its applications in MgB₂ superconducting Josephson junction

物理学报.2016, 65(1): 017401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.017401>

[浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程](#)

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217402>

[混合物理化学气相沉积法制备 MgB₂ 单晶纳米晶片的研究](#)

Study on single crystal MgB₂ nanosheets grown by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(23): 237401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237401>

采用快速升温烧结方法生长 Tl-1223 超导薄膜的研究*

谢清连¹⁾ 苏玲玲¹⁾ 蒋艳玲^{1)†} 唐平英¹⁾ 刘丽芹¹⁾
岳宏卫²⁾ 陈名贤^{1)‡} 黄国华¹⁾

1) (广西师范学院物理与电子工程学院, 南宁 530001)

2) (桂林电子科技大学信息与通信学院, 桂林 541004)

(2017年12月27日收到; 2018年4月18日收到修改稿)

报道了在铝酸镧(00 l)衬底上生长 Tl-1223 超导薄膜的快速升温烧结方法以及铊(Tl)源陪烧靶的配比对 Tl-1223 薄膜晶体结构的影响. 扫描电子显微镜观测表明, 采用快速升温烧结方法生长的 Tl-1223 超导薄膜具有致密的晶体结构. X-射线衍射等测试表明, 采用合适配比的陪烧靶在氩气环境下可以制备出纯 c 轴取向的 Tl-1223 超导薄膜, 充氧退火后的薄膜具有较好的电学性能, 其临界转变温度 $T_{c\text{ onset}}$ 达到 116 K, 临界电流密度达到 1.5 MA/cm² (77 K, 0 T). 实验结果表明, 采用这一新的烧结方法制备 Tl 系超导薄膜具有升降温时间和恒温时间短、生产成本低等特点.

关键词: Tl-1223 超导薄膜, 铝酸镧基片, 快速升温烧结方法

PACS: 74.78.-w, 81.05.-t, 74.72.-h, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.67.20172753

1 引言

TlBa₂Ca₂Cu₃O₉ (Tl-1223) 超导体为单一 Tl-O 层的晶体结构, 具有较强的磁通钉扎, 在强磁场下的性能与 YBCO 材料相近似^[1-3], 而且转变温度高(125 K)^[4]、抗潮湿能力强, 是一种可以在液化天然气温区(113 K)实现超导输电的材料, 在弱电和强电领域应用中有着巨大的潜在价值^[5,6].

在 Tl 系材料制备中, 由于 Tl 系各超导相薄膜的成相温度高于 Tl₂O₃ 挥发时的温度, 采用原位生长方法难以制备纯相薄膜, 因此, 制备 Tl-1223 薄膜的传统方法与 Tl 系其他相薄膜的方法基本相同, 一般采用异位生长法, 也称之为两步工艺法^[7,8]. 包括两个步骤: 首先在衬底材料上沉积 Tl-BaCaCuO 或 BaCaCuO 非晶态的先驱膜, 然后将

先驱薄膜与含 Tl 源块材(以下简称“陪烧靶”)一起放在密封的坩埚内, 在氩气或氧气环境下进行高温退火处理, 先驱膜就转化为超导薄膜. 根据先驱膜制备工艺的不同, 又可分为物理方法和化学方法.

在目前的 Tl-1223 薄膜合成研究中, 制备先驱膜的物理方法主要包括脉冲激光沉积、磁控溅射等^[9-11]; 化学方法包括金属有机物化学气相沉积、screen-printing method、ultrasonic spray pyrolysis 等^[12-14]. 这些研究工艺的共同之处有: 1) 先驱膜在退火升温过程均处于含 Tl 气氛中; 2) 传统的烧结设备升温速度低, 通常为 5—10 °C/min, 即 0.08—0.16 °C/s. 采用这些工艺得到的样品一般为混合相薄膜^[15], 其主相为 Tl-1223, 薄膜含有一定比例的 Tl-2212 晶粒、或 Tl-1212 晶粒、或 Tl-2223 晶粒, 或含有以上多种晶粒.

* 国家自然科学基金(批准号: 51062001, 11264009)、广西自然科学基金(批准号: 2015jjDA10001)、广西教育厅科研基金(批准号: KY2015ZD076)和广西高校新型电功能材料重点实验室开放基金(批准号: DGN201702)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gxjyl@126.com

‡ 通信作者. E-mail: chmx0088@sina.com

为了解决这个问题,人们提出了多步成相方法和元素替代法来制备 Tl-1223 薄膜. 在多步成相方法中^[3,15],首先制备 Tl-2212 薄膜,然后提高烧结温度使之转化为 Tl-2223 超导相,再延长烧结时间或提高烧结温度,使薄膜中的铊挥发,从而使 Tl-2223 超导相转化为 Tl-1223 超导薄膜. 由于薄膜中的铊挥发,采用该方法在第二、三次转化中均出现 Tl-1212 等超导相及其他衍射峰. 在该方法中无铊先驱膜的金属离子摩尔比 Ba : Ca : Cu 约为 2 : 2 : 3, 先驱膜在转化成 Tl-2212 超导相时,明显有富余的 Ca 和 Cu, 它们在 Tl-2212 较长时间的成相过程中易于形成 CaCO₃, BaCuO₂ 等晶粒,或以非晶的形式存在,从而影响后续转化成 Tl-1223 超导相的纯度,降低超导薄膜的性能. 为此,采用元素替代法制备 Tl-1223 薄膜的研究得到了人们的重视^[10,16,17]. 比如,运用 Bi, Pb 元素取代 Tl, Sr 元素以取代 Ba 在晶体中的化学位置,可以减少 Tl-1212 相和 Tl-2212 相在整个 Tl-1223 晶体中的比率,其 T_c 和 J_c 可以分别达到 111 K 和 3.7 MA/cm²^[10]. 然而,这种烧结方法具有烧结温度高、烧结时间长、铊源陪烧靶消耗大、成本高、实验重复性低等缺点.

针对传统烧结方法的不足,本文提出了采用快速升温烧结法在单晶衬底上制备 Tl-1223 超导薄膜的方法,并研究了陪烧靶的配比对 Tl-1223 薄膜的影响.

2 实验

实验中所用的衬底材料是 (00 l) 取向的铝酸镧基片 (LAO), 其尺寸为 10 mm × 5 mm × 0.5 mm.

溅射靶材料用 Tl₂O₃, BaO₂, CaO, CuO 制成^[18], 其金属离子比 Tl : Ba : Ca : Cu = 1.7 : 2.5 : 2 : 3.4. 首先以 Ba, Ca, Cu 的氧化物粉末混合、研磨后,在 O₂ 环境下于 930 °C 灼烧 6 h. 然后把 Tl₂O₃ 和上述材料混合研磨和压片,放入密封坩埚内,一起置于密封的石英管中在氧环境下烧结 3.5 h, 其温度为 860 °C, 冷却后得到溅射靶.

采用射频磁控溅射方法在常温下制备非晶态先驱膜. 其溅射气体为高纯 Ar, 溅射气压为 5 Pa, 溅射功率为 45 W, 通过调节溅射时间来控制先驱膜的厚度. 制得先驱膜的 Tl, Ba, Ca, Cu 的金属离子摩尔比为 1.9 : 2 : 2 : 3.4.

采用固相反应法制备含铊的陪烧靶. 将金

属离子摩尔比为 Ba : Ca : Cu = 2 : 2 : 3 的 BaO₂, CaO 和 CuO 为起始材料混合研磨后,在流氧环境中 930 °C 下恒温 6 h; 冷却后粉碎再研磨,在流氧环境中 930 °C 下恒温相同时间;再次冷却粉碎后加入 Tl₂O₃ 粉,使 Tl 与 Ba 的摩尔比为 Tl : Ba = 0.4—2.2 : 2, 然后混合研磨压片,在流氧环境中 870 °C 下恒温 1.5 h, 得到陪烧靶.

使用银箔或金箔把先驱膜与陪烧靶包裹密封,放入快速热处理设备的密闭石英管内,然后以快速升温的方法进行烧结. 在 Ar 环境下的烧结参数如下: 在 0—350 °C 温区,升温速度 2.5 °C/s (150 °C/min); 在 350—650 °C 温区,升温速度 5 °C/s (300 °C/min); 在 650—820 °C 温区,升温速度 35 °C/s (2100 °C/min); 在烧结温度 790—820 °C 恒温 5—12 min. 恒温结束后,在冷却循环水作用下降至室温,取出样品,得到初级样品. 把初级样品放入快速热处理设备中进行充氧退火处理: 即在设备中通入流氧,以速度 3 °C/s 升温至 350 °C, 然后以 20 °C/s 升温至 600 °C 温区恒温 40 min, 然后降温取出样品,就可得到 Tl-1223 超导薄膜.

采用 DX-2700B 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析超导薄膜的晶体结构和物相; 应用 ZEISS EVO18 型扫描电子显微镜 (SEM) 测试薄膜的表面形貌; 采用标准四电极技术测量临界电流密度; 利用 HT-288 型超导特性测量仪测量样品的临界转变温度 (T_c). 测 T_c 时,在样品外侧两个电极通入正反方向交替变化的电流,根据内侧电极间的电压值、电流值,可以得到两条 $R-T$ 曲线,其交点对应的温度即为零电阻温度.

3 结果与讨论

3.1 采用传统烧结方法所制备薄膜的结构

我们采用不同 Tl 含量的陪烧靶和传统的低速升温烧结方法制备 Tl-1223 薄膜,其陪烧靶的配比 Tl : Ba : Ca : Cu 分别为 1.8 : 2 : 2 : 3, 0.8 : 2 : 2 : 3, 0.4 : 2 : 2 : 3 (以下以 Tl 和 Ba 的比值为例进行说明). 烧结参数如下: 在氩气环境中,以 8 °C/min 的速度直接从室温升温至 820 °C, 恒温 20 min, 然后自然降至室温,得到样品. 对样品进行 XRD θ -2 θ 扫描,结果如图 1 所示.

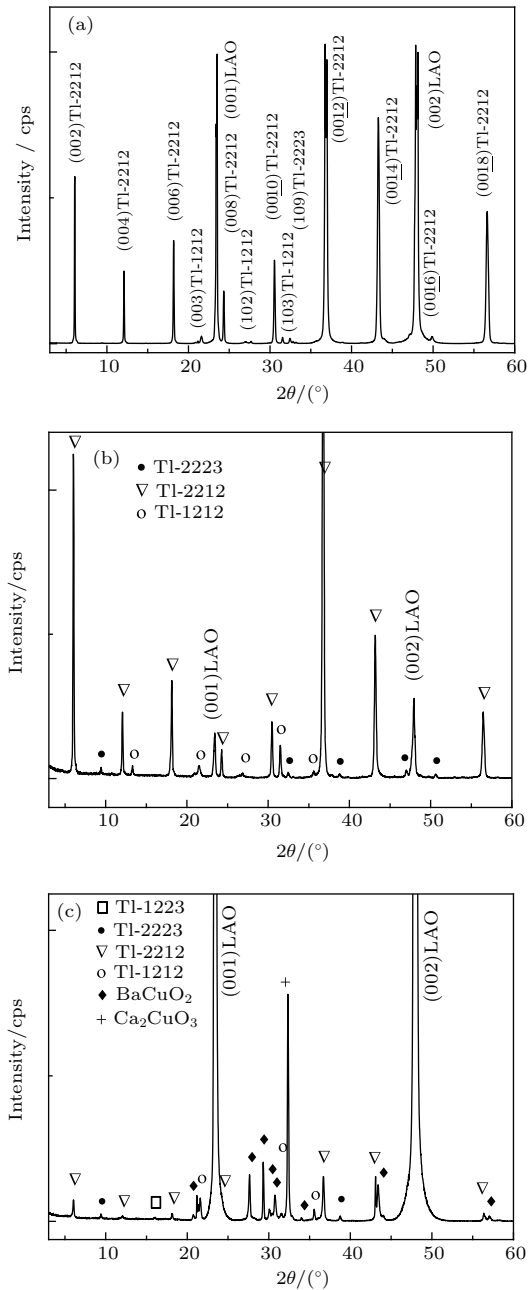


图1 采用不同Tl含量的陪烧靶和传统低速升温烧结方法制备Tl-1223薄膜的XRD图谱: (a) Tl : Ba = 1.8 : 2; (b) Tl : Ba = 0.8 : 2; (c) Tl : Ba = 0.4 : 2
 Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns for Tl-1223 films prepared by the sintering technology at traditional low heating rates and the annealing targets with different Tl content: (a) Tl : Ba = 1.8 : 2; (b) Tl : Ba = 0.8 : 2; (c) Tl : Ba = 0.4 : 2.

从图1(a)可以看出, 当陪烧靶的Tl含量Tl : Ba = 1.8 : 2时, 薄膜的主相为c轴取向Tl-2212晶粒, 在峰位 $2\theta = 21.22^\circ, 27.10^\circ, 31.48^\circ$ 和 32.54° 处出现微弱的衍射峰, 分别对应于Tl-1212的(003), (102), (103)取向晶粒, 以及Tl-2223(109)取向晶粒. 这是由于Tl系有多个成相温度不同的超导

相, 而Tl-1223的成相温度高于Tl-1212和Tl-2212的成相温度^[19], 采用较低的升温速度使先驱膜在升温过程经历Tl-1212和Tl-2212成相温区的时间较长, 因此, 在升温过程首先形成Tl-1212和Tl-2212等超导相晶粒. 同时, 在这个较高的温度下延长烧结时间, 部分Tl-2212晶粒又可以转化为Tl-2223晶粒; 由于恒温时间短, 这种转化量较少. 图1(b)表明, 当陪烧靶的Tl含量降低到Tl : Ba = 0.8 : 2时, 薄膜仍然是由主相为c轴取向Tl-2212晶粒、微量的Tl-2223和Tl-1212超导相晶粒组成. 进一步降低陪烧靶中的Tl含量, 从图1(c)可以明显地看出Tl-2212衍射峰强度变弱; 同时, 在 $29.32^\circ, 30.80^\circ, 32.32^\circ$ 等峰位处出现了较强的衍射峰, 它们分别对应于BaCuO₂(600), Ba₂CuO₃(301), Ca₂CuO₃(310)等取向生长的晶粒. 这是因为陪烧靶Tl含量低, 在低速升温过程中其提供的Tl源不能补偿先驱膜挥发出去的Tl, 造成先驱膜的Tl含量远低于Tl-1223超导相所需的比例, 因此, 在达到成相温度时形成BaCuO₂, Ca₂CuO₃等晶粒.

3.2 采用快速升温烧结方法制备的薄膜结构、形貌及其性能

在快速升温烧结方法中, 陪烧靶中Tl的含量对Tl系成相有着较大影响. 图2给出了采用不同Tl含量的陪烧靶在相同烧结条件下制备的超导薄膜的XRD图. 烧结条件为: 在氩气环境下, 5 s内从 650°C 升到 820°C , 恒温5 min, 然后在冷却循环水下快速降温.

图2(a)为采用金属离子摩尔比为Tl : Ba : Ca : Cu = 1.8 : 2 : 2 : 3的陪烧靶生长薄膜的XRD图谱. 可以看出, 薄膜主要由(00l)取向生长的Tl-2212晶粒构成, 但是存在着微量的Tl-2223晶粒, 其衍射峰强度只有Tl-2212衍射峰的1/1000. 进一步实验表明, 当陪烧靶的配比Tl : Ba大于2 : 2时, 在同样的烧结条件下, 得到的是纯相Tl-2212薄膜, 这与采用传统的低速升温烧结方法得到的结果不同. 这说明在快速升温烧结方法中, 如果陪烧靶中Tl的含量增高, 则可扩大Tl-2212的成相温区. 图2(b)为采用配比为Tl : Ba = 1 : 2的陪烧靶所制备样品的XRD图谱. 很明显, 薄膜出现Tl-1212, Tl-2212, Tl-1223与Tl-2223四种晶粒的衍射峰, 说明采用这种配比的陪烧靶烧结, 这

四种超导相可以在相同的温度下同时成相. 当陪烧靶中 Tl 和 Ba 的金属离子摩尔比降至 0.8 : 2 时, 薄膜中只有 Tl-1223, Tl-2223 可以同时成相, 如图 2(c) 所示. 把陪烧靶中 Tl 和 Ba 的金属离子摩尔比进一步降低至 0.4 : 2 时, 得到了纯 *c* 轴取向

的 Tl-1223 薄膜 (简称 d 样品), 如图 2(d) 所示. 以上结果表明, 在快速升温烧结方法中 Tl 系各超导相的成相温度与提供氧化铊蒸气分压的陪烧靶的配比密切相关; 而 Tl-1223 成相需要较低的氧化铊蒸气分压.

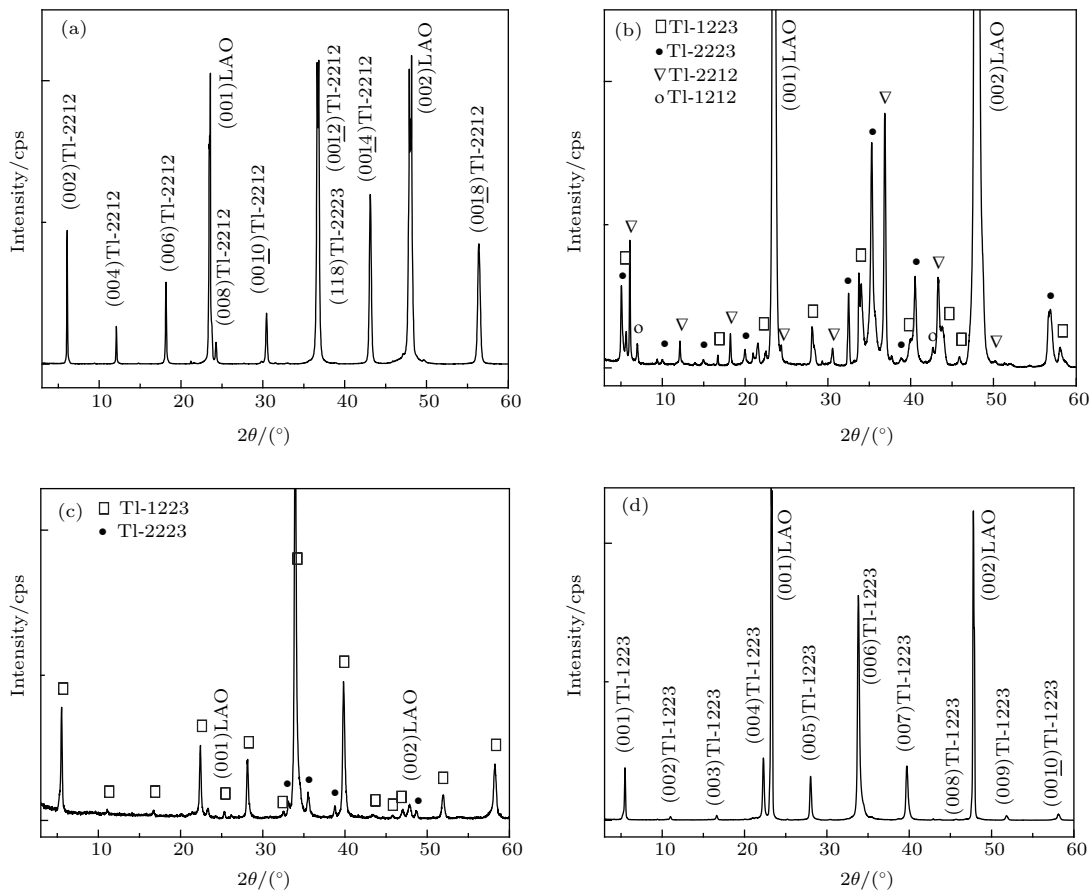


图 2 采用不同 Tl 含量的陪烧靶制备的超导薄膜 (a) Tl : Ba = 1.8 : 2; (b) Tl : Ba = 1 : 2; (c) Tl : Ba = 0.8 : 2; (d) Tl : Ba = 0.4 : 2
 Fig. 2. XRD patterns for Tl-1223 films prepared by annealing targets with different Tl content: (a) Tl : Ba = 1.8 : 2; (b) Tl : Ba = 1 : 2; (c) Tl : Ba = 0.8 : 2; (d) Tl : Ba = 0.4 : 2.

以上实验表明: 在这两种烧结方法中, Tl-1223 的成相机理是不同的. 采用低速升温烧结方法生长 Tl-1223 薄膜, 其部分超导相的成相机理为 2201 → 2212 → 2223 → 1223 → 1234. 这可以从烧结理论得到解释. 根据烧结理论, 在一定温度下在组成先驱膜的颗粒的接触点上开始形核, 升高烧结温度和延长烧结时间, 形核长大成小晶粒, 晶粒间彼此相互接触形成晶界, 进一步提高烧结温度和延长烧结时间, 晶粒继续长大. 文献 [20] 表明, 先驱膜在氩气环境下分别在 720 °C, 750 °C 恒温 5 min 后, 样品 Tl-2212(0012) 衍射峰的强度分别为 843 cps 和 72538 cps, 从 Tl-2212 超导相的晶粒尺寸可以计算出小晶粒分别由 3 个和 30 个以上的晶

胞构成. 这说明形成一个晶胞的时间小于 5 min, 而从 720 °C 升到 790 °C—830 °C (在氩气环境下的 Tl-1223 成相温区), 按照 5—10 °C/min 的升温速度, 需要 7—22 min. 因此, 在制备 Tl-1223 超导薄膜时以较低的升温速度升温, 首先形成 Tl-2212 等超导相, 然后通过高温驱动, 使之转化为 Tl-2223 相, 再次提高烧结温度或延长烧结时间, Tl-2223 最终转化为 Tl-1223 超导相. 这种转化需要消耗较长的烧结时间和陪烧靶材料, 而且转化程度难以控制, 往往得到的是混合相薄膜, 同时制备成本相应急剧增加. 比如文献 [3] 采用延长退火时间的方法, 首先升温至 830 °C 恒温 20 h, 得到的样品主相为 Tl-2212; 当恒温达 30 h, 薄膜主相转化为 Tl-2223;

当恒温达 100 h, 样品主相转化为 Tl-1223. 在文献中每一步恒温得到的薄膜均含有 2212, 2223 等晶粒.

而采用快速升温烧结方法生长 Tl-1223 薄膜, 能够在几秒内通过 Tl-1212, Tl-2212 等低温相的成相温区, 快速到达 Tl-1223 超导相温区, 在此温区恒温先驱膜直接转化为 Tl-1223 超导相, 避免了低温超导相的形成. 这种转化需要陪烧靶提供合适的氧化铊蒸气分压, 过高的氧化铊蒸气分压将抑制 Tl-1223 超导相的生长.

我们对经过快速升温烧结后的初级样品 d 的临界温度进行测试, 如图 3 (a) 所示. 由图可知, Tl-1223 薄膜的临界转变温度 $T_{c\text{onset}}$ 只有 103 K (曲线正向部分是由正向电流计算得到的电阻, 其负向部分是由反向电流计算得到的电阻, 两曲线的交点处温度为零电阻温度), 这是由于在高温氩气下烧结, 造成薄膜中出现氧缺失, 从而临界转变温度较低. 因此, 为了提高薄膜的临界转变温度, 需要把样品放入石英管中进行氧环境下的热处理 (充氧退火), 其退火条件如实验部分所述. 图 3 (b) 给出了

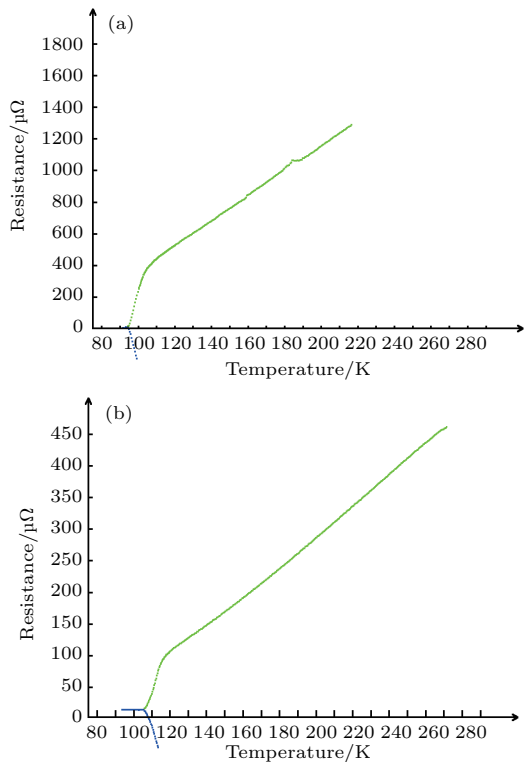


图 3 样品 d 在充氧退火前后的 $R-T$ 曲线 (a) 充氧退火前; (b) 充氧退火后

Fig. 3. $R-T$ curves of the sample d: (a) Before annealed in oxygen environment; (b) after annealed in oxygen environment.

样品 d 充氧退火后的 $R-T$ 曲线. 可以看出, 充氧退火后的临界转变温度 $T_{c\text{onset}}$ 达到 116 K, 其 $T_{c\text{offset}}$ 为 105.5 K. 通过四点法测得样品的临界电流密度为 1.5 MA/cm^2 (77 K, 0 T).

图 4 为样品经过充氧退火后 (005) 衍射峰的摇摆曲线, 峰形对称, 半高宽为 0.66° , 说明采用快速升温烧结方法制备的 Tl-1223 薄膜的结构完整, 各晶胞的 c 轴取向一致性较好.

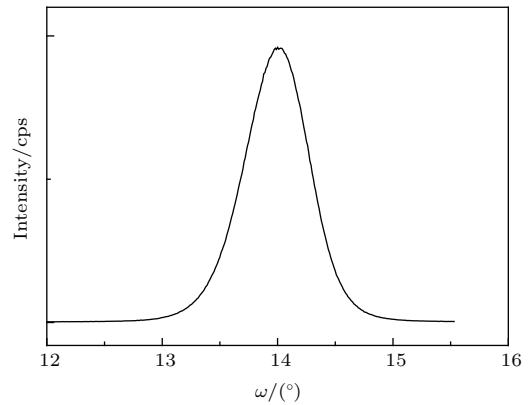


图 4 样品 d 的 (005) 衍射峰的摇摆曲线

Fig. 4. The rocking curve from (005) peak of Tl-1223 film of sample d.

图 5 为样品 d 经过充氧退火后的 Tl-1223(105) 衍射面和 LAO(102) 面的 ϕ 扫描图. 可以看出, Tl-1223 薄膜在 360° 角范围内出现了四个间隔相差 90° 的完整衍射峰, 衍射峰的半高宽仅 0.83° , 说明薄膜面内高度织构. 此外, Tl-1223 薄膜与衬底的四个衍射峰的峰位分别相同, 说明 Tl-1223 薄膜是外延生长的.

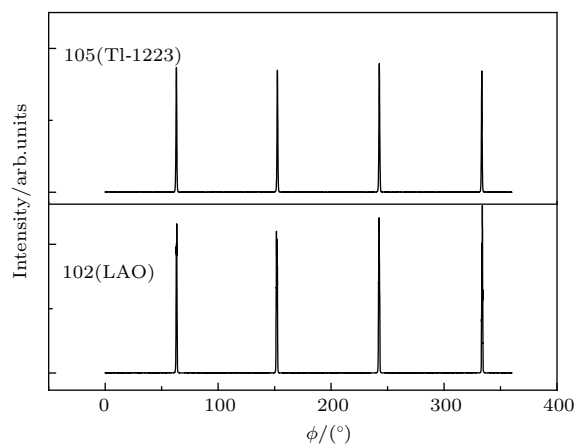


图 5 样品 d 的 ϕ 扫描图

Fig. 5. ϕ -scan pattern of the sample d.

图6给出了经过充氧退火后的样品 Tl-1223 薄膜的扫描电镜图. 很明显, Tl-1223 薄膜表面形貌平整, 为层状结构; 同时, 薄膜表面有少量小坑, 原子力显微镜测试表明小坑没有贯穿整个薄膜. 这些小坑是先驱薄膜中的 Tl_2O_3 在高温下挥发出去而形成.

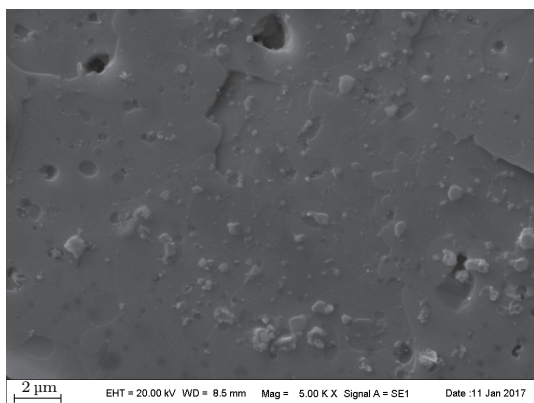


图6 样品 d 的 SEM 扫描图

Fig. 6. SEM image of Tl-1223 film of the sample d.

快速升温烧结方法是一种制备 Tl 系高温超导薄膜的新方法, 我们目前制备的薄膜参数还不高, 还有许多的工艺需要优化. 比如, 如何减少、缩小薄膜表面的小孔, 甚至完全消除这些小孔; 如何在相对低温下提高晶粒的大小等问题, 针对这些问题的研究工作正在开展之中.

4 小结

快速升温烧结方法是解决多物相体系材料合成问题的一种重要的新方法, 在 Tl 系超导薄膜的制备中引入该工艺, 能够快速越过 Tl-1212, Tl-2212 等低温相的成相温区, 直接到达 Tl-1223 超导相温区, 从而制备出纯相薄膜. 该工艺具有升降温时间和恒温时间短 (快速升温烧结方法中单个样品的制备时间约 2.5—3 h, 而传统烧结工艺单个样品的制备时间约 2—5 d)、生产成本低的优点. 在采用快速升温烧结过程中, 提供氧化铊蒸气分压的陪烧靶的配比是制备纯 c 轴取向 Tl-1223 薄膜的关键环节, 陪烧靶中 Tl 和 Ba 的金属离子摩尔比过高, 不利于纯相 Tl-1223 薄膜的 c 轴生长.

参考文献

- [1] Fiegelman M V, Geshkenbein V G, Larkin A I 1990 *Physica C* **167** 177
- [2] Jergel M, Conde Gallardo A, Falcony Guajardo C, Strbik V 1996 *Supercond. Sci. Technol.* **9** 427
- [3] Nabatame T, Saito Y, Aihara K, Kamo T, Matsuda S P 1996 *Supercond. Sci. Technol.* **9** 17
- [4] Crisana A, Iyo A, Tanaka Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 506
- [5] Profulla C K 2014 *Int. J. Engineer. Innovat. Res.* **3** 850
- [6] Gao X X, Xie W, Wang Z, Zhao X J, He M, Zhang X, Yan S L, Ji L 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 1665
- [7] Xie Q L, Wang Z, Huang G H, Wang X H, You F, Ji L, Zhao X J, Fang L, Yan S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7958 (in Chinese) [谢清连, 王争, 黄国华, 王向红, 游峰, 季鲁, 赵新杰, 方兰, 阎少林 2009 物理学报 **58** 7958]
- [8] Xie Q L, You F, Meng Q H, Ji L, Zhou T G, Zhao X J, Fang L, Yan S L 2010 *J. Synth. Cryst.* **39** 1539 (in Chinese) [谢清连, 游峰, 蒙庆华, 季鲁, 周铁戈, 赵新杰, 方兰, 阎少林 2010 人工晶体学报 **39** 1539]
- [9] Sundaresan A, Asada H, Crisan A, Nie J C, Kito H, Iyo A, Tanaka Y, Kusunoki M, Ohshima S 2003 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** 2913
- [10] Ji L, Yan S L, Xie Q L, You S T, Zhou T G, He M, Zuo T, Zhang X, Li J L, Zhao X J, Fang L 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 1173
- [11] Badica P, Sundaresan A, Crisan A, Nie J C, Hirai M, Fujiwara S, Kito H, Ihara H 2003 *Physica C* **383** 482
- [12] Xuan H N, Beauquis S, Gales P, Chadouet P, Jimenez C, Weiss F, Decroux M, Therasse M, Strbik V, Polak M, Chromi S K 2006 *J. Phys.: Conference Series* **43** 281
- [13] Prazuch J, Konig W T, Gritzner G, Przybylski K 2000 *Physica C* **331** 227
- [14] Phok S, Galez Ph, Jorda J L, Supardi Z, Barros D D, Odier P, Sin A, Weiss F 2002 *Physica C* **372–376** 876
- [15] Bramley A P, Connor J D O, Grovenor C R M 1999 *Supercond. Sci. Technol.* **12** R57
- [16] Shakil A, Nawazish A K, Mumtaz M, Khurram A A 2015 *Radiat. Phys. Chem.* **112** 145
- [17] Abou Aly A I, Ibrahim I H, Awad R, El-Harizy A, Khalaf A 2010 *J. Supercond. Nov. Magn.* **23** 1325
- [18] You F, Ji L, Wang Z, Xie Q L, Zhao X J, Yue H W, Fang L, Yan S L 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 065002
- [19] Siegal M P, Overmyer D L, Venturini E L, Newcomer P P, Dunn R, Dominguez F, Padilla R R, Sokolowski S S 1997 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** 1881
- [20] Zhao X J, Ji L, Chen E, Zuo T, Zhou T G, Chen S, Yan S L, Fang L, Zuo X 2005 *Chin. J. Low Temperature Phys.* **27** 629 (in Chinese) [赵新杰, 季鲁, 陈恩, 左涛, 周铁戈, 陈思, 阎少林, 方兰, 左旭 2005 低温物理学报 **27** 629]

Growth of Tl-1223 superconducting thin films by rapidly heating-up sintering technology*

Xie Qing-Lian¹⁾ Su Ling-Ling¹⁾ Jiang Yan-Ling^{1)†} Tang Ping-Ying¹⁾ Liu Li-Qin¹⁾
Yue Hong-Wei²⁾ Chen Ming-Xian^{1)‡} Huang Guo-Hua¹⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

2) (School of Information and Communication, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(Received 27 December 2017; revised manuscript received 18 April 2018)

Abstract

Owing to high critical temperature (125 K) and high upper critical field, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Tl-1223) superconductor is a kind of superconducting power transmission material working at liquefied natural gas temperature, and it has a great potential application value in the strong and weak electric field. In this work, the Tl-1223 superconducting films are fabricated by rapidly heating-up sintering technology (RHST) on (00 l) lanthanum aluminate substrates. The Tl-Ba-Ca-Cu-O target is used as a sputtering source to deposit the precursor films by the radio-frequency magnetron sputtering technique. The Tl-contained pellets, named annealing targets, are fabricated by the solid-state reaction of stoichiometric quantities of Tl_2O_3 , BaO_2 , CaO and CuO powders with an initial cation ratio of $\text{Tl} : \text{Ba} : \text{Ca} : \text{Cu} = 0.4\text{--}1.8 : 2 : 2 : 3$. The amorphous precursors together with the annealing target providing Tl source are sealed in a silver foil and annealed at 820 °C for 5 min in argon atmosphere, then converted into Tl-1223 superconducting phase. The heating rates are set at 2.5 °C/s from room temperature to 350 °C, 5 °C/s from 350 °C to 650 °C, and 35 °C/s from 650 °C to 820 °C, respectively. The prepared films are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. In the conventional low heating rate process, all of the precursor films sintered together with the annealing targets containing different Tl content are first converted into Tl-2212 superconducting phase. That is because the sample residence time in the phase transition temperature range of Tl-2212 is longer, while the phase-formed temperature of Tl-2212 is lower than that of Tl-1223. In the RHST, when the metal ion molar ratio of Tl to Ba in the annealing target is 1.8 : 2, the main phase of the film is (00 l)-oriented Tl-2212. In addition, the film also contains a small number of Tl-2223 grains. On reducing the ratio to 1 : 2, the film is composed of Tl-1212, Tl-2212, Tl-1223 and Tl-2223 grains. As the ratio decreases to 0.8 : 2, the film contains the (00 l)-oriented Tl-1223 grains and traces of Tl-2223 grains. With the ratio decreasing to 0.4 : 2, purely c -axis oriented Tl-1223 film is obtained. The critical transition temperature $T_{\text{c onset}}$ of the as-grown film is only 103 K. The film annealed again in oxygen gas has a dense crystal structure and excellent electrical properties. The $T_{\text{c onset}}$ of the sample is about 116 K, and the critical current density J_c is about 1.5 MA/cm² (77 K, 0 T). The experimental results show that the new sintering process to grow Tl-based films has several advantages such as the short processing cycles, less raw-material consumption, and low production cost.

Keywords: Tl-1223 superconducting thin film, lanthanum aluminate substrate, rapid heating-up sintering technology

PACS: 74.78.-w, 81.05.-t, 74.72.-h, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.67.20172753

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51062001, 11264009), the Natural Science Foundation of Guangxi, China (Grant No. 2015jjDA10001), the Scientific Research Foundation of the Education Department of Guangxi, China (Grant No. KY2015ZD076), and the Open Project of Key Laboratory of New Electric Functional Materials of Guangxi Colleges and Universities, China (Grant No. DGN201702).

† Corresponding author. E-mail: gxjyl@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: chmx0088@sina.com