

H⁺离子辐照 Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 超导层中的缺陷演化*

但敏¹⁾ 陈伦江¹⁾ 贺岩斌¹⁾ 吕兴旺¹⁾ 万俊豪¹⁾ 张虹¹⁾ 张珂嘉¹⁾

杨莹¹⁾ 金凡亚^{1)†}

1) (核工业西南物理研究院, 成都 610207)

摘 要

为提高 REBCO 涂层导体在强磁场下的超导载流能力, 本文采用离子辐照的方式拟在 REBCO 涂层导体产生缺陷以引入磁通钉扎中心。实验利用 320kV 高电荷态离子综合研究平台对 REBCO 二代高温超导带材进行 H⁺离子辐照, 进一步采用 Doppler 展宽慢正电子束分析(DB-SPBA)及 Roman 光谱技术研究了剂量在 $5.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{16}$ 范围内 H⁺离子辐照后 REBCO 带材的微观结构的变化规律。研究表明, 随 H⁺离子辐照剂量增大, Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 超导层中产生了包括空位或空位团簇型等类型缺陷, 缺陷增多, 缺陷类型复杂性增加; 涂层中氧原子发生重排, Cu-O 面间距增加, 涂层正交相结构被破坏。此类离子辐照产生的缺陷对磁通钉扎中心的引入奠定基础。

关键词: 二代高温超导带材, 离子辐照, 正电子湮没, 空穴

PACS: 74.70.Xa, 81.10.-h, 81.15.-z, 74.25.-q

基金:国家自然科学基金(批准号: 52173041, 11875039)和西物创新行动计划(批准号: 202102XWCXYD001)资助的课题。

† 通讯作者. E-mail: 183858293@qq.com

1 引 言

超导材料, 是指在一定的低温条件下呈现出电阻等于零以及排斥磁力线(迈斯纳效应)的材料^[1], 是能量产生、转换、传输和存储领域的关键材料, 按超导临界温度划分可分为低温超导(LTS)材料和高温超导(HTS)材料^[2]。

2

目前最常用的 LTS 材料主要包括 NbTi 和 Nb₃Sn。NbTi 线材由于具有良好的加工塑性、优异的超导性能及低成本, 现阶段在超导磁体、磁悬浮列车和核磁

共振(MRI)等装置中有广泛的应用^[3],但其上临界磁场较低,且在外场条件下载流能力急剧下降。相比较, Nb_3Sn 超导线具有较高的超导临界温度和上临界磁场,但其脆性大,硬度高,加工工艺较为复杂。最常用的 HTS 主要包括 Tl-Ba-Cu-O (简称 Ti2223 , $T_c=127\text{K}$)、 Hg-Ba-Ca-Cu-O (简称 Hg1223 , $T_c=134\text{K}$)、 Bi-Sr-Ca-Cu-O (简称 Bi2223 , $T_c=110\text{K}$, Bi2212 , $T_c=85\text{K}$)和 RE-Ba-Cu-O (简称 RE123 或 REBCO , $T_c=92\text{K}$)等一系列氧化物超导材料^[4-7]。Ti 系和 Hg 系由于含有有毒元素,以及制备工艺限制了其普适性; Bi 系、Y 系发展至今已形成了 Bi2212 、 Bi2223 和 RE123 三大实用化高温超导材料体系。基于粉末套装和拉丝工艺制备的 Bi2212 , Bi2223 线材称为第一代高温超导带材(1G-HTS); 其中 Bi2223 具有较强的各向异性,较小磁场下临界电流密度会显著下降; Bi2212 存在液氮温区临界电流密度低、成材空洞率高、力学性能较差,制作成本较高等问题,限制了其应用领域和发展前景。而基于薄膜外延生长和双轴织构技术发展起来的 REBCO 涂层导体称为二代高温超导带材(2G-HTS)^[11],由于双轴织构结构消除了电弱连接效应,以及涂层生长机制使得超导层制备过程中伴随位错、空位等缺陷提供了磁通钉扎中心,它在液氮温区下的临界电流密度和不可逆磁场相比其他材料有显著提升^[8-10]。除此以外为进一步提高 REBCO 涂层导体在强磁场下的超导载流能力^[11-14],可采用离子辐照的方式在涂层导体中产生纳米损伤,而引入磁通钉扎中心,特别是在 MOD 方式下元素掺杂效应基本达到极限的情况下,离子辐照会带来很好的效果。离子辐照应用于超导材料源于 20 世纪 90 年代, Nakashima 等对离子辐照后的 REBCO 涂层进行 $200-400^\circ\text{C}$ 的退火处理,进一步提高了临界转变温度; Sueyoshi 等通过不同入射角度的离子,在 REBCO 涂层中获得了交叉潜径迹,这些交叉结构大大提升了不同磁场方向下的材料临界电流密度²;但目前该技术并未有较为详尽的理论基础研究来支撑实际产业化应用。

本文借助中科院兰州近代物理研究所研制的 320kV 高电荷态离子综合研究平台，结合拉曼光谱技术及慢正电子束 Doppler 展宽测量开展了 REBCO 二代高温超导带材 H^+ 离子辐照效应的研究工作，获得了 $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导层微观结构随辐照离子剂量的变化规律，从微观角度辐照效应对超导层缺陷的演化进行初步分析。

2 实验

2.1 样品制备

二代高温超导带材样品由苏州新材料研究有限公司提供，样品为在 12mm 宽 $50\mu\text{m}$ 厚的 Hastelloy-C276 金属基带表面依次沉积 80nm 厚 Al_2O_3 阻挡层、 7nm 厚 Y_2O_3 种子层、 10nm 厚 MgO 织构形成层、 30nm 厚 MgO 外延层、 30nm 厚 LaMnO_3 帽子层及 $0.57\mu\text{m}$ 厚 $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导层，超导层采用金属有机化学气相沉积法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 制备而成，如图1所示。原始样品为长带，为方便辐照，采用机械法将长带切割成 $8\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的正方形来进行后续辐照实验，辐照实验直接在超导层上进行；为便于保存，慢正电子束 Doppler 展宽测量样品在超导层表面预沉积约 130nm 金属 Ag 层进行保护。

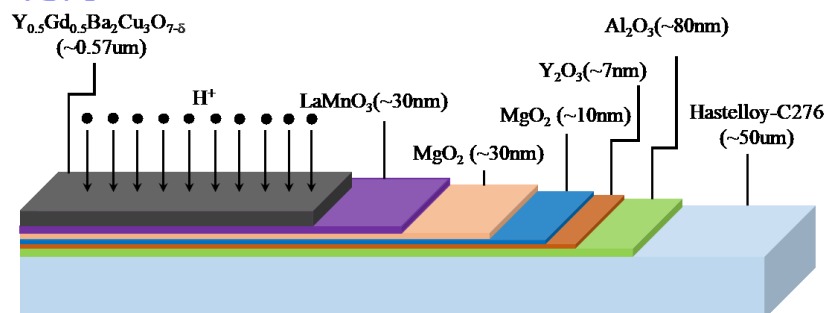


图1 超导带材结构

Fig.1. Structure of superconducting tape.

2.2 H^+ 离子辐照

采用中科院兰州近代物理研究所研制的 320kV 高电荷态离子综合研究平台在

室温、真空条件下对超导层 $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 进行 H^+ 离子辐照, 能量为 100keV , 辐照剂量分别为 5.0×10^{14} 、 1.0×10^{15} 、 5.0×10^{15} 、 1.0×10^{16} ions/cm², 辐照过程中始终保持 H^+ 离子束流密度为 $7.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

2.3 样品表征

采用中国科学院高能物理研究所搭建的慢正电子束平台对辐照前后的样品进行慢正电子束 Doppler 展宽测量, 正电子放射源选用 ^{22}Na , 并通过高纯 Ge 探测器获得正电子湮没辐射 γ 光子能谱。在垂直于光束的方向, 通过改变样品架负高压以控制正电子束注入深度。 S 参数为 511keV 峰中央面积($510.2\text{--}511.8\text{keV}$)与峰总计数($499.5\text{--}522.5\text{keV}$)比值, 该参数可反映低动量价电子或传导电子的动量信息;
 W 参数为峰两侧计数($513.6\text{--}516.9\text{keV}$ 和 $505.1\text{--}508.4\text{keV}$)与峰总计数比值, 该参数可反映高动量芯电子动量信息。

采用显微激光共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex)表征样品的结构变化, 所用激光光源波长 532nm , 功率 3.48mW , 光栅刻度线度为 $1800\text{gr}/\text{mm}$, 积分时间设置 60s , 波数范围 $50\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 。

2.4 SRIM 模拟

采用 TRIM 程序模拟 H^+ 离子束辐照下 REBCO 超导层中的粒子浓度和损伤随深度的分布。 H^+ 离子能量为 100keV , 剂量分别为 5×10^{14} 、 1×10^{15} 、 5×10^{15} 、 1×10^{16} 。

3 结果与讨论

3.1 TRIM 模拟结果

图 2 给出了 H^+ 离子束辐照下 REBCO 超导层中的粒子浓度和损伤随深度的分布。计算时采用 “Calculation with full damage cascades” 辐照模式, 设置 Y、Gd、Ba、Cu、O 的移位能分别为 90eV 、 35eV 、 22eV 、 30eV 和 28eV , 样品密度约为 $6.3\text{g}/\text{cm}^3$, 原子密度约为 4.36×10^{22} atoms/cm³。H 离子在 REBCO 涂层中呈高斯不

均匀分布，辐照区域内未出现高斯展宽及拖尾现象，分布范围 0.28~0.78 μm ，涂层中投影射程(峰浓度的深度)为 0.59 μm ，说明该能量下的 H 离子已大部分穿透超导层；且辐照过程中电离能损占入射离子能损的 99.13%。

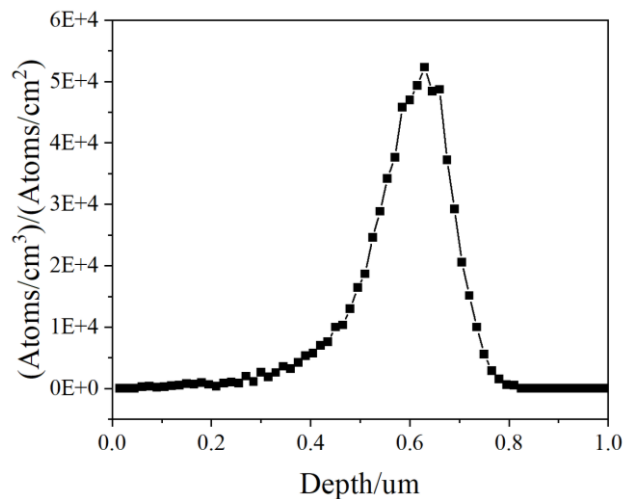


图 2 H 离子辐照深度

Fig.2 Simulated penetration depth by H ion irradiation

图 3 为四种不同辐照剂量下样品中引入离位损伤的曲线示意图，以原子平均离位(dpa)表示，为晶格上的原子被离子轰击逸出初始位置的次数与晶格上的原子数量之比，定义为在给定剂量下每个原子平均离位次数，结果表明：随着辐照剂量增加，平均离位损伤呈增加趋势，峰值随辐照剂量不同分别为 0.16、0.36、1.60、3.13dpa，均位于离子投影射程 0.59 μm 处。

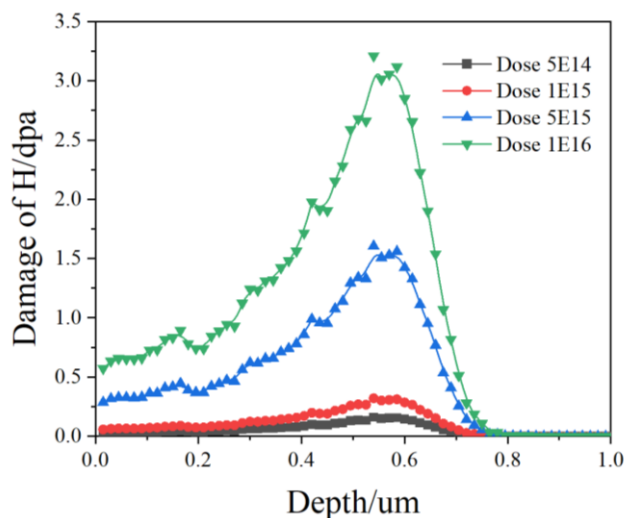


图 3 H 离子辐照离位损伤

Fig.3 Simulated displacement damage by H ion irradiation

3.2 DB-SPBA 结果

由于正电子在材料中会优先被空位型缺陷俘获，因此 Doppler 展宽测量对空位型缺陷尤为敏感^[21]，慢正电子束 Doppler 展宽测量时，可得到样品在不同入射正电子能量(E)下的 S 值和 W 值，以及 S 参数随 W 参数变化情况^[15-16]。正电子注入深度与入射能量存在以下关系^[22]：

$$\varnothing=4\times 104\varnothing^{1.6} \quad (1)$$

\varnothing 为注入深度，单位为 nm ； \varnothing 为样品密度，单位为 kg/m^3 ； E 为注入能量，单位为 keV 。

由于本实验所涉及的所有样品均为同一带材样品裁剪获得，各原始样品具有相同的晶格结构，样品中的原始位错、空位、晶界和晶格间隙等缺陷的分布大致相同，这些缺陷对于正电子湮没的贡献也几乎一致，因此在超导层区域中正电子的俘获及变化主要取决于材料中空位型缺陷的浓度的变化。

图 4 中 S - E 曲线、 W - E 曲线为不同剂量 H⁺离子束辐照条件下 REBCO 样品的 S 参数及 W 参数随正电子能量的变化关系，从图中可以看出，就未辐照样品而言，随着入射能量的增加， S 参数值在超导层中总体呈逐渐减小趋势，并分为 2 层：表面层和体层， W 值参数呈增加趋势，表明该样品无明显损伤区域，缺陷浓度较低尺寸较小，氢在该样品中极易扩散并释放^[23]。就辐照样品而言， S 参数高于未辐照样品的 S 参数值，且随着样品辐照剂量的增加呈增加趋势，表明辐照样品中缺陷浓度或尺寸增加，反之，辐照样品的 W 参数低于未辐照样品； S 参数分为 3 层：表面层、损伤层和体层，在超导层辐照前段，正电子能量为 $9.8\sim 14keV$ 范围内，随着正电子能量的增加， S 参数呈略增加趋势， W 参数呈降低趋势，表明经

H^+ 离子辐照，超导层中产生了大量的包括空位或空位团型缺陷，且辐照的剂量越大，产生的空位型缺陷越多，这些空位团可能来自于 REBCO 涂层中 Cu-O 链区氧空位浓度的变化及 Cu 原子和 O 原子周围电子密度的变化，对 REBCO 涂层而言，Cu-O 链上的氧具有极强不稳定性，易从晶格中逸出，形成氧空位型俘获陷阱，使正电子被俘获而湮没；同时，随着辐照剂量的增加，晶格发生畸变，位错区域中弥散一定数量的氢而形成 H-空位复合^[17-18]，氢的存在会改变其所处区域的电子密度，形成能量势垒，抑制空位团簇的形成，从而使空位转移至 CuO_2 面层，导致 CuO_2 面空位浓度增加。当随着正电子能量继续增加 ($>14keV$)， S 值随后逐渐降低， W 参数逐渐增加。

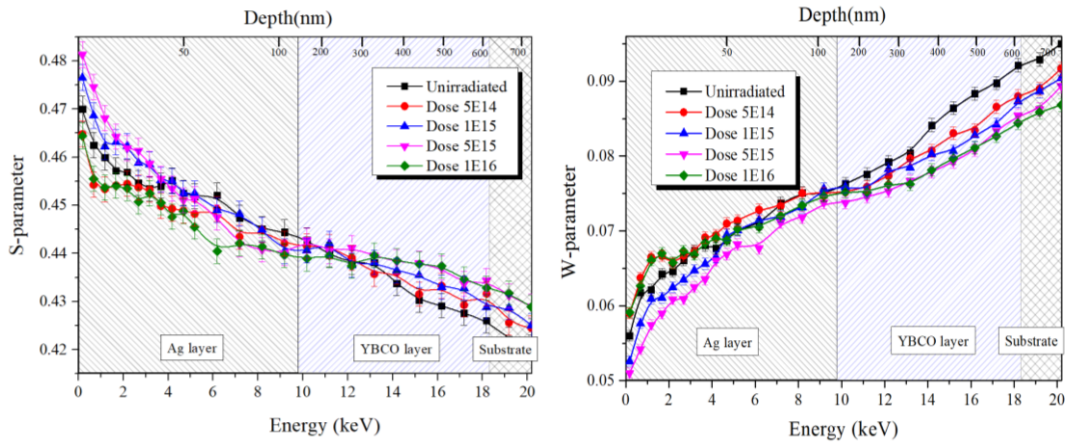


图 4 H^+ 离子辐照前后样品 S 参数及 W 参数随正电子入射能量的变化关系

Fig.4. Variation of S and W parameters of samples with positron incident energy before and after H ion irradiation

根据正电子两态型俘获模型可知， S 参数和 W 参数存在以下关系：

$$(S - S_b)(W - W_b) = (S_d - S_b)(W_d - W_b) \quad (2)$$

其中， S_d 为缺陷态 S 参数； S_b 为体态 S 参数； W_d 为缺陷态 W 参数； W_b 为体态 W 参数； R 为与缺陷类型有关的 S - W 曲线。根据曲线的斜率、聚集特性及转折特性可判断正电子湮没的缺陷类型变化。图 5 给出了本实验所涉及五种样品的

S - W 拟合曲线,可以看出未经辐照的 REBCO 涂层样品及低剂量辐照后的样品(剂量为 5×10^{14} 、 1×10^{15}) S - W 曲线点基本分布在一条直线上,说明在正电子注入深度范围内,这三个样品中的缺陷类型单一,推测该缺陷可能为逃逸型氧空位为氢扩散提供通道,而形成的 H-空位复合体,三种参数下该空位型缺陷类型没有发生变化或者正电子对小尺寸的 H-空位复合体变化不明感。随着剂量增大至 5×10^{15} 、 1×10^{16} , S - W 曲线点分布开始逐渐演化至散乱,开始出现转折区和及参数点的聚集区,表明随着辐照剂量增大,正电子在缺陷中的湮没机制发生变化,样品中的缺陷类型复杂性增加^[19],尤其是出现了 a、b 两个聚集区域,分析其原因是辐照效应在样品内造成了大量的离位损伤,产生大量的空位,氢原子占据这些空位形成的复合体随着剂量的增加数量增多,在某些面层如前所述 CuO_2 面空位型缺陷发生迁移、聚合及合并,正电子探测的有效开空间体积减小,表现为空位团簇增多,团簇的尺寸随辐照剂量逐渐增大^[20],同时,氢引入的电子密度会导致价电子密度增加,但 H-空位复合体的数量有限,当 H 占据一定数量的空位时,会从空位中脱离,停留在空位附近间隙处。

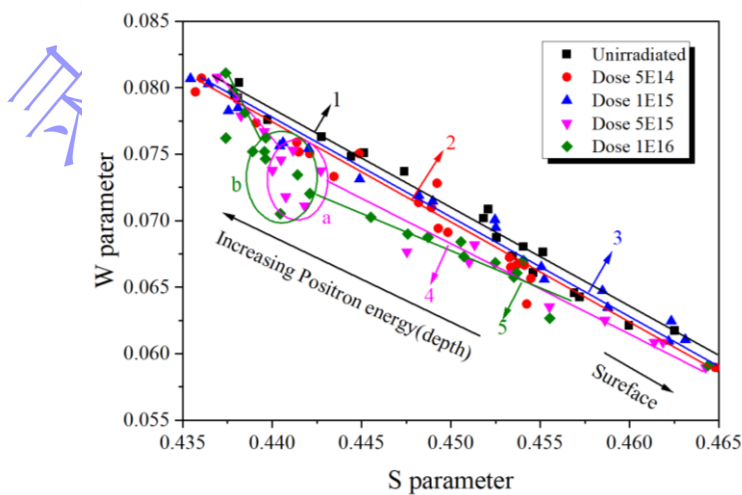


图 5 H⁺离子辐照前后样品的 S 参数随 W 参数的变化关系

Fig. 5. Variation of S parameters with W parameters of samples before and after H ion irradiation

3.3 拉曼光谱结果

图 6 为不同剂量 H^+ 离子束辐照条件下 REBCO 样品的拉曼测试结果，由图可知，样品具有 3 种振动模式，分别为 Ba-Ag at 107cm^{-1} 、Cu(2)-Ag at 145cm^{-1} 、out-of-phase O(2,3)- B_{1g} at 331cm^{-1} ，均呈现为不对称倾斜峰，表现为典型的正交 REBCO 结构相。O(2,3)- B_{1g} 峰为 Cu-O 面 O₂+/O₃+模式的声子振动，表示 REBCO 涂层中具有 c 轴晶粒取向结构。随着 H^+ 离子辐照剂量的增加，REBCO 涂层中所有的衍射峰都变得宽化和弱化，但未发现其他相变的产生。可能是由于高能 H^+ 离子辐照时的“捶打”作用使得离子轨迹附近的应力区沿 b 轴方向发生弛豫从而造成局部区域内的 Cu-O 链中的氧原子发生重新排列，表现为峰强减弱，键能逐渐降低；同时离子的辐照作用导致 REBCO 材料中单胞收缩，晶格沿 c 轴方向拉伸以补偿收缩，体现为键被拉长，这种 c 轴晶格参数的变化致使 Cu-O 面间距变大，表现为峰形变宽。当剂量增大至达到 1×10^{16} 时，O(2,3)- B_{1g} 无锐型振动峰，峰形弥散，说明该辐照剂量下正交相结构被破坏，晶格的有序度降低。

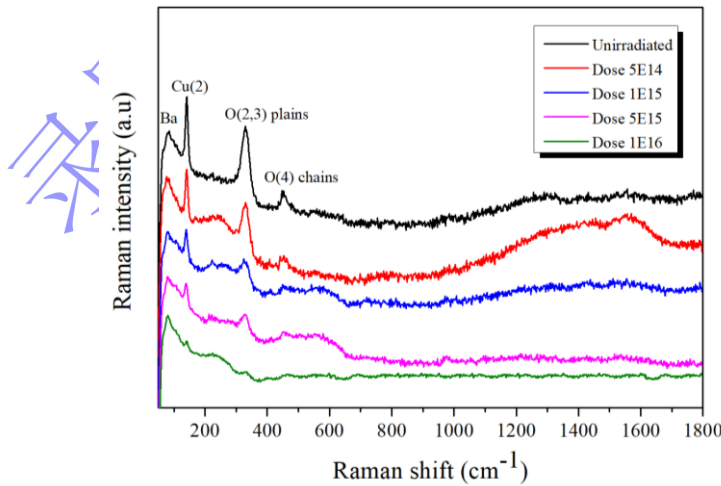


图 6 H^+ 离子辐照前后样品的拉曼光谱

Fig.6. Raman spectra of samples before and after H ion irradiation

4 结论

本文使用正电子湮没光谱结合拉曼光谱技术对 H^+ 离子辐照的 YBCO 二代高温超导样品中微观结构的变化进行研究, 通过对辐照前后的 $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中正电子湮没参数进行分析。发现经 $100keV$ H^+ 离子辐照后, 超导层中产生了大量的包括空位、空位团或者位错团型缺陷, 且辐照的剂量越大, 产生的空位型缺陷越多, 缺陷类型复杂性增加, 正电子在缺陷中的湮没机制发生变化。拉曼光谱结果显示随着 H^+ 离子辐照剂量增加, 涂层中的氧原子发生重新排列, 面间距增加, 涂层正交相结构被破坏, 有序度降低。后续可结合 X 射线衍射仪、透射电子显微镜及超导性能等测试手段进一步研究, 为材料性能的优化提供理论及实际参考。

本文感谢中国科学院高能物理研究所对 H^+ 离子辐照提供的帮助、西南科技大学对测试提供的帮助和苏州新材料研究所有限公司对材料提供的帮助和支持。

参考文献

- [1] [W. J. De Haas, H. Bremmer, 1936 *Physica*.3 687](#)
- [2] [H. A. Boorse, H. 1935 *Nature*. 135 827](#)
- [3] [Qu C F. 1982 *Rare Met. Mater. Eng.*..02 104 \(in Chinese\)](#) [屈翠芬. 1982 稀有金属材料与工程.02 104]
- [4] [S.I.Bondarenko, V.P.Koverya, A.V.Krevsun, S.I.Link 2017 *Low Temp. Phys.*.. 43 1125](#)
- [5] [Cai C B, Chi C X, Li M J 2019 *Sci. Bull.*.. 64 827 \(in Chinese\)](#) [池长鑫, 李敏娟, 蔡传兵, 池长鑫, 李敏娟 2019 科学通报 64 827]
- [6] [Ke Wang, Qiang Hou, Arnab Pal 2021 *J. Supercond. Novel Magn.*.. 34 1379](#)
- [7] [Cai C B, Liu Z Y, Lu Y M 2011 *Materials China*. 30 1 \(in Chinese\)](#) [蔡传兵, 刘志勇, 鲁玉明 2011 中国材料进展 30 1]
- [8] [Dadras, S., Falahati, S., Dehghani 2018 *Physica C*.548 65](#)

- [9] [Palau A, Valles F, Rouco V 2018 *Supercond. Sci. Technol.* **31** 034004](#)
- [10] [CL Johnson, JK Bording, Y Zhu 2008 *Phys. Rev. B* **1** 775](#)
- [11] [Liu J H, Cheng J H, Wang Q L 2017 *Adv. Technol. Electrol. Eng. Energ.* **36**:1 \(in Chinese\) \[刘建华,程军胜,王秋良 2017 电工电能新技术 **36** 1\]](#)
- [12] [Foltyn S R, Civale L, Macmanusdriscoll J L 2007 *Nat. Mater.* **6** 631](#)
- [13] [Wang Y, Suo H L, Mao L 2019 *J. Inorg. Mater.* **10** 1055 \(in Chinese\) \[王雅, 索红莉, 毛磊 2019 无机材料学报 **10** 1055\]](#)
- [14] [Senatore C, Alessandrini M, Lucarelli A 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 103001](#)
- [15] [Ramachandran R, David C, Magudapathy P, Rajaraman R 2019 *Fusion Eng. Des.* **12** 2415](#)
- [16] [Zibrov M, Egger W, Heikinheimo J 2020 *J. Nucl. Mater.* **531** 152017](#)
- [17] [Thomas J, Bastasz R 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6426](#)
- [18] [Wilson, W.D, Bisson, C.L, Baskes, M.I 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5616](#)
- [19] [Staikov P, Djourelov N 2013 *Physica. B* **413** 59](#)
- [20] [Puska M J, Lanki P, Nieminen R M 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 6081](#)
- [21] [He W D, Zhang P Y, Liu X 2021 *Acta Phys.* **70** 167803 \(in Chinese\) \[贺玮迪, 张培源, 刘翔 2021 物理学报 **70** 167803\]](#)
- [22] [Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Appl. Spectrosc.* \(Wuhan: Hubei Science and Technology Press\) p57 \(in Chinese\) \[王少阶, 陈志权, 王波, 吴奕初, 方鹏飞, 张永学著 2008 应用正电子谱学\(武汉:湖北科学技术出版社\)第 57 页\]](#)
- [23] [Ramachandran R, David C, Magudapathy P, Rajaraman R, Govindaraj R, Amarendra G 2019 *Fusion Eng. Des.* **142** 55](#)

Defect Evolution in $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Layer

by H Ion Irradiation*

Dan Min¹⁾ Chen Lun-Jiang¹⁾ He Yan-Bin¹⁾ Wan Jun-Hao¹⁾ Zhang Hong¹⁾

Zhang Ke-Jia¹⁾ Yang Yin¹⁾ Jin Fan-Ya¹⁾†

1) (South western Institute of Physics, Chengdu 610207, China)

Abstract

In order to further improve the superconducting current carrying capacity of REBCO coated conductor under strong magnetic field, ion irradiation is used to generate the pinning center of introduced magnetic flux in the REBCO coated conductor. In this paper, the H-ion irradiation of REBCO second generation high temperature superconductor strip was carried out by using the 320kV high charge state ion synthesis research platform. DB-SPBA combined with Raman spectroscopy was used to measure the change of microstructure in YBCO samples irradiated by H⁺ions within the range of $5.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{16}$. The positron annihilation parameters in YBCO before and after irradiation were analyzed. It is found that after 100 keV H⁺ion irradiation, a large number of defects including vacancy, vacancy group or dislocation group are produced in the superconducting layer. The larger the irradiation dose, the more vacancy type defects are produced, the more complex the defect types are, and the annihilation mechanism of positrons in the defects changes. Raman spectroscopy results show that with the increase of H⁺ion irradiation dose, the oxygen atoms in the coating rearrange, the plane spacing increases, the orthogonal phase structure of the coating is destroyed, and the degree of order decreases. The defects produced by such ion irradiation lay a foundation

for the introduction of flux pinning centers. Further research can be carried out in combination with X-ray diffractometer, transmission electron microscope, superconductivity and other testing methods to provide theoretical and practical reference for the optimization of material properties.

Keywords: 2G-HTS, Ion irradiation, Positron annihilation, Holes

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52173041, 11875039), and the Innovation Program of SWIP (Grant No. 202102XWCXYD001) .