

## 提高 YBCO 薄膜高场性能的研究

叶 帅, 索红莉, 吴紫平, 刘 敏, 徐 燕, 马 麟

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100124)

**摘 要:** 采用低氟的金属有机盐沉积技术(MOD)在 LAO 单晶上制备了 Gd 和 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜, 并分析了不同掺杂对 YBCO 薄膜在外加磁场下的  $J_c$  的影响. 研究发现, 采用 Gd 部分取代 YBCO 薄膜中的 Y 元素, 可以有效地提高 YBCO 薄膜高场下的  $J_c$  值, 但对于低场下的  $J_c$  值影响不大; 而采用过量 Gd 掺杂 YBCO 薄膜, 可以有效地提高 YBCO 薄膜在低场下的  $J_c$  值, 但对于高场下的  $J_c$  值影响不大. 而 Zr 掺杂可以有效地提高 YBCO 薄膜在低场和高场下的  $J_c$  值. 最后, 结合 Gd 取代和 Zr 掺杂两种方式, 有效地提高了 YBCO 薄膜的场性能, 其最大钉扎力 ( $F_p(\text{Max})$ ) 达到了  $16\text{GN/m}^3$ , 比纯的 YBCO 薄膜 ( $4.0\text{GN/m}^3$ ) 提高了约 3 倍; 在磁场为 3T 和 7T 下, 其  $J_c$  值分别为  $1.31\text{MA/cm}^2$  和  $87.7\text{kA/cm}^2$ .

**关 键 词:** MOD; Gd 取代; Zr 掺杂; YBCO 薄膜  
**中图分类号:** TQ26 **文献标识码:** A

## Research on Improving In-field Property of YBCO Films

YE Shuai, SUO Hong-Li, WU Zi-Ping, LIU Min, XU Yan, MA Lin

(The key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** YBCO films doped with Zr or substituted by Gd element were prepared by fluorine-reduced metal organic deposition (MOD) on LAO single crystal. The influences of different dopants on in-field critical current density ( $J_c$ ) of YBCO films were investigated. It is found that the  $J_c$  values of YBCO films in high field were enhanced drastically through substituting Y site by Gd element partially, while the  $J_c$  values of YBCO films in low field are not enhanced. The  $J_c$  values of YBCO films in low field are improved significantly by adding extra Gd element into YBCO film because of the formation of rare earth oxide particles in YBCO film. But in high field, it has slight effect on  $J_c$  values. It is an effective method to improve the property of YBCO film by adding Zr-contained compounds into YBCO film to form BZO nano particles, which can enhance  $J_c$  values of YBCO film in low field and in high field. Finally, the high performance  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  film incorporated with BZO nano particles was prepared. The max pinning force ( $F_p(\text{max})$ ) is up to  $16\text{GN/cm}^3$ , as higher as 4 times of that of pure YBCO film.  $J_c$  values of  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}+\text{Zr}$  film at 65K reach  $1.31\text{MA/cm}^2(3\text{T})$  and  $87.7\text{kA/cm}^2(7\text{T})$ .

**Key words:** MOD; Gd substitution; Zr doping; YBCO film

以 YBCO 为代表的第二代涂层超导可以应用于电力领域, 自发现以来就受到广泛的关注<sup>[1]</sup>. 随着研究的深入, 涂层超导的实用化进程也日趋临近.

YBCO 薄膜的临界电流( $I_c$ )随着外加磁场的增大会迅速下降, 因此, 为了扩大 YBCO 涂层超导的应用范围, 如何降低外加磁场对 YBCO 薄膜超导性能的

收稿日期: 2010-09-27; 收到修改稿日期: 2010-12-29

基金项目: 973 计划项目(2006CB601005); 国家 863 项目(2009AA032401); 国家自然科学基金(50771003)

National Basic Research Program 973 of China (2006CB601005); National High Technology Research and Development Program 863 of China (2009AA032401); National Natural Science Foundation of China (50771003)

作者简介: 叶 帅(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: yes\_121@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 索红莉, 教授. E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn

影响, 提高 YBCO 薄膜的高场性能, 是目前涂层超导研究的热点问题<sup>[2]</sup>.

目前主要采用以下三种方法来提高 YBCO 薄膜在外加磁场下的性能: 1) 纳米颗粒掺杂; 2) 稀土元素的掺杂或替代; 3) 基板表面修饰<sup>[3]</sup>. 在早期的研究中, 人们主要是通过脉冲激光沉积技术(PLD)在多层的 YBCO 薄膜中沉积岛状分布的非超导相颗粒, 工艺较为复杂<sup>[4]</sup>. 2004 年, 美国 Los Alamos 实验室<sup>[5]</sup>首次通过 YBCO 复合靶材制备了锆酸钡纳米颗粒掺杂的 YBCO 薄膜, 并有效地提高了 YBCO 薄膜在磁场下的  $I_c$  值. 目前, 在 YBCO 薄膜中引入纳米颗粒作为钉扎中心以提高其外加磁场下的  $I_c$  值, 成为一种简单易行且效果最佳的方法<sup>[6]</sup>. 此外, 采用稀土元素取代 YBCO 晶格中的 Y 元素, 利用稀土元素离子和  $Y^{3+}$  离子的半径差引起的晶格畸变作为钉扎中心, 或在 YBCO 薄膜中引入过量的稀土元素, 使其在 YBCO 薄膜内形成相应的稀土氧化物作为钉扎中心, 也可以达到提高 YBCO 磁场性能的目的<sup>[7]</sup>.

本工作通过成本低廉的金属有机盐沉积技术(MOD), 在 LAO 单晶上分别制备了 Gd 元素掺杂和 Zr 元素掺杂的 YBCO 薄膜, 研究了不同掺杂方式对 YBCO 薄膜的结构以及磁场下的超导性能的影响.

## 1 试验方法

按照参考文献[8]配制 YBCO 薄膜的前驱溶液. 首先将醋酸钪、醋酸钪和醋酸钡按照物质的量比为  $x:y:2$  (具体的  $x$ 、 $y$  值根据实际情况而定) 的比例溶解在蒸馏水中, 再加入适量三氟乙酸, 在  $50^\circ\text{C}$  的水浴中反应. 待反应完全后采用旋转蒸发仪将溶液蒸干, 再加入无水甲醇进行稀释得到无色透明的溶液 A. 此外, 将  $n(\text{醋酸铜}) : n(\text{甲基丙烯酸}) = 1 : 4$  的比例添加到无水甲醇中, 在  $90^\circ\text{C}$  的水浴中进行回流, 最后也进行蒸馏提纯, 得到蓝色透明溶液 B. 将溶液 A 和溶液 B 按照  $n(Y^{3+}) : n(Cu^{2+}) = x : 3$  的比例进行混合, 并控制溶液的浓度在  $1.5\text{mol/L}$ , 获得 Gd 掺杂的 YBCO 前驱溶液. 在 YBCO 前驱溶液中加入一定量的乙酰丙酮锆, 可获得 Zr 掺杂的 YBCO 的前驱溶液. 采用旋涂法将前驱溶液涂覆在 LAO 单晶上, 其涂覆以及薄膜的热处理与文献[9]报道的工艺路线相同.

为了研究掺杂的 YBCO 薄膜的微观结构和表面形貌, 对制备的 YBCO 薄膜进行 XRD 和 FE-SEM 测试. 采用 PPMS 测试系统来测试薄膜在磁场下的性能, 然后根据 Bean 模型来计算薄膜磁场下的临

界电流密度( $J_c$ ), 公式如下:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{\nu a(1 - \frac{a}{3b})}$$

其中,  $\Delta M$  是剩磁, 单位是 emu;  $a$ 、 $b$  分别指的是样品的长和宽( $a < b$ ), 单位为 cm;  $\nu$  是指薄膜样品的体积, 单位是  $\text{cm}^3$ .

## 2 分析与讨论

### 2.1 Gd 元素掺杂对 YBCO 结构与性能的影响

图 1 为经过 Gd 元素掺杂的 YBCO 薄膜的 XRD 分析, 如图所示, 与纯的 YBCO 薄膜相比,  $Y_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BCO}$  和  $Y_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜同样具有很好的  $c$  轴取向, 而且在(001)衍射峰处只出现一个峰, 说明 Gd 完全取代了 YBCO 薄膜中 Y 元素的位置, 该薄膜为纯的  $Y_x\text{Gd}_y\text{BCO}$  相, 而不是 YBCO 和 GdBCO 两相的混合. 当在 YBCO 前驱溶液中添加过量 Gd 元素 50% 时, 所制备的薄膜中不仅存在  $Y_x\text{Gd}_y\text{BCO}$  相, 还出现了 Y 或 Gd 元素对应的稀土氧化物的(200)的衍射峰, 说明掺杂的 Gd 元素一部分可以取代 YBCO 中 Y 元素的位置, 过量的稀土元素则形成相应的氧化物存在于薄膜中.

图 2 为掺杂不同 Gd 的 YBCO 薄膜表面的 SEM 照片. 图 2(a) 是纯的 YBCO 薄膜的表面形貌, 纯的 YBCO 薄膜具有较为平整的表面, 但存在一些球状颗粒. 图 2(b) 和 2(c) 分别是  $Y_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BCO}$  和  $Y_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜, 可以看出,  $Y_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BCO}$  薄膜表面的球状颗粒有所减少, 而  $Y_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜表面致密完整, 球状颗粒几乎消失. 从以前的研究来看, YBCO 薄膜表面的球状颗粒主要由 Cu 元素的偏析所造成, 由此可见, 使用 Gd 元素来部分取代 YBCO 薄膜中的 Y 元素, 可以抑制 Cu 元素的偏析. 图 2(d) 所示的是经过 50% Gd 掺杂的 YBCO 薄膜的表

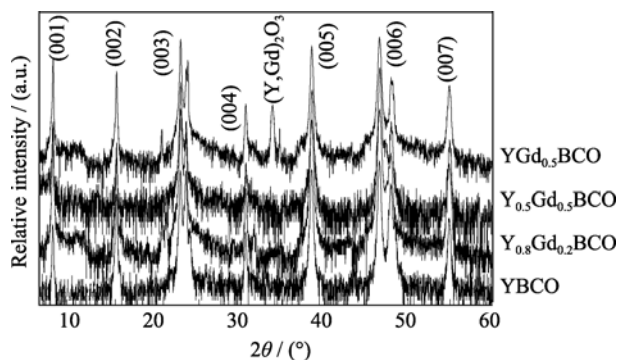


图 1 Gd 掺杂的 YBCO 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Gd-doped YBCO films

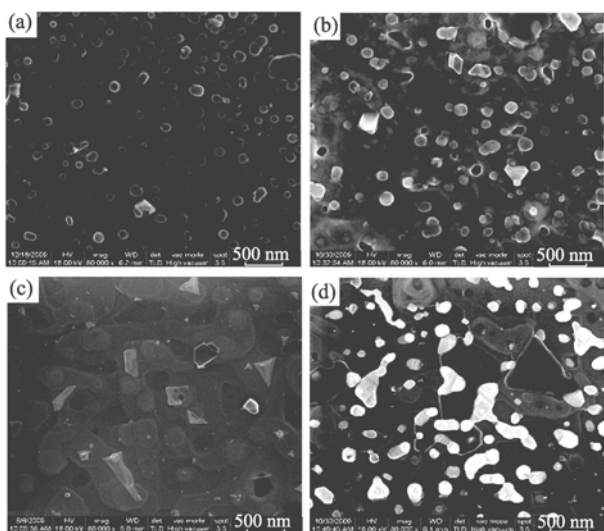


图 2 Gd 掺杂对 YBCO 薄膜表面的影响

Fig. 2 Influence of Gd dopant on the morphology of YBCO films  
(a) YBCO; (b)  $Y_{0.8}Gd_{0.2}BCO$ ; (c)  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$ ; (d)  $YGd_{0.5}BCO$

面形貌. 该薄膜同样具有平整致密的表面, 但是在表面上存在一些较大的颗粒. 结合 XRD 的分析可知, 该颗粒主要由过量的稀土氧化物造成, 根据谢乐公式可计算出该颗粒大小约为 30nm.

图 3 为 Gd 掺杂的 YBCO 薄膜在 65K 下的  $J_c$  值随外加磁场的变化关系, 如图所示, 经过 20% Gd 掺杂的  $Y_{0.8}Gd_{0.2}BCO$  的  $J_c$  值在磁场低于 2T 时要小于纯的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值, 但是当外加磁场超过 2T 时,  $Y_{0.8}Gd_{0.2}BCO$  薄膜的  $J_c$  值相对于纯的 YBCO 薄膜获得了较大提高. 当外加磁场为 5T 时,  $Y_{0.8}Gd_{0.2}BCO$  薄膜的  $J_c$  值为  $71.8kA/cm^2$ , 比纯的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值( $30.8kA/cm^2$ )提高了 1.3 倍. 而经过 50% Gd 掺杂的  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$  薄膜的  $J_c$  值在整个磁场范围内都超过了纯的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值. 当外加磁场为 5T 时,  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$  薄膜的  $J_c$  值为  $94.3kA/cm^2$ , 比纯的 YBCO 薄膜提高了 2 倍以上; 而且随着外加磁场的增加, 经过 Gd 掺杂的 YBCO

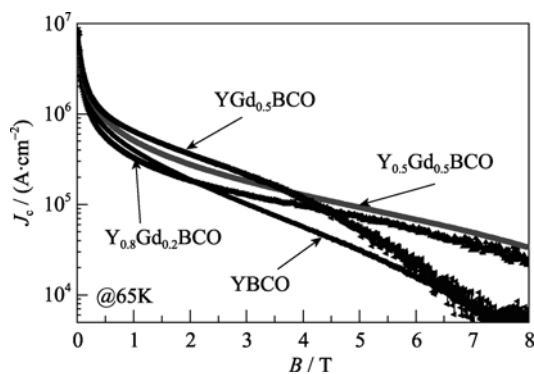
图 3 Gd 掺杂对 YBCO 薄膜在外加磁场下的  $J_c$  的影响

Fig. 3 Influence of Gd dopant on  $J_c$  of YBCO films under magnetic field

薄膜的  $J_c$  值获得的提高更大. 可见, Gd 取代 YBCO 薄膜中的部分 Y, 由于 Gd 离子(93.8pm)和 Y 离子(90.0pm)的半径差导致在 YBCO 晶格发生的畸变, 可以有效地提高 YBCO 薄膜在外加磁场下的  $J_c$  值, 特别是在高的磁场下的  $J_c$  值. 而掺杂 50%Gd 的  $YGd_{0.5}BCO$  薄膜的  $J_c$  值在低场下获得的提高最大, 在外加磁场小于 4T 时,  $YGd_{0.5}BCO$  薄膜的  $J_c$  值超过  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$  薄膜的  $J_c$  值. 但是在高磁场下( $B > 7T$ ),  $YGd_{0.5}BCO$  薄膜的  $J_c$  值对于纯的 YBCO 几乎没有提高. 可见, 在 YBCO 薄膜内形成的稀土氧化物对于提高 YBCO 薄膜在低场下的  $J_c$  值有很好的作用, 但是对于薄膜在高场下的  $J_c$  没有提高.

## 2.2 Zr 元素掺杂对 YBCO 薄膜性能的影响

图 4 所示的是掺杂 6mol% Zr 的 YBCO 薄膜和  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$  的薄膜, 如图所示, 与纯的 YBCO 薄膜不同的是, 经过 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜表面不存在球状颗粒, 而是存在更为细小的纳米级颗粒. 由以前的研究可知, 该颗粒主要是 Zr 掺杂引起的锆酸钡 (BZO) 颗粒, 其大小为 10~20nm. Zr 掺杂的  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$  薄膜表面同样存在纳米级颗粒, 但是相比于 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜更为平整致密.

图 5 为 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜随外加磁场的变化关系. 与纯的 YBCO 薄膜相比, 6mol% Zr 掺杂的 YBCO 薄膜在磁场下的  $J_c$  值获得了很大提高, 在

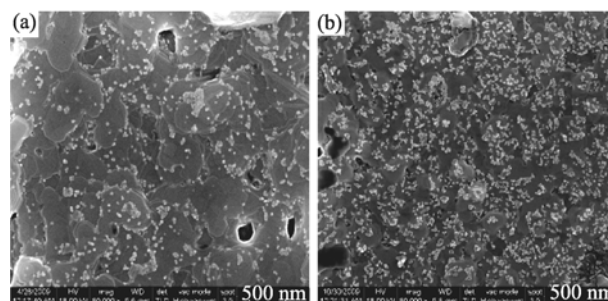


图 4 Zr 掺杂对 YBCO 薄膜表面的影响

Fig. 4 Effect of Zr dopant on morphology of YBCO films

(a) YBCO+Zr; (b)  $Y_{0.5}Gd_{0.5}BCO$ +Zr

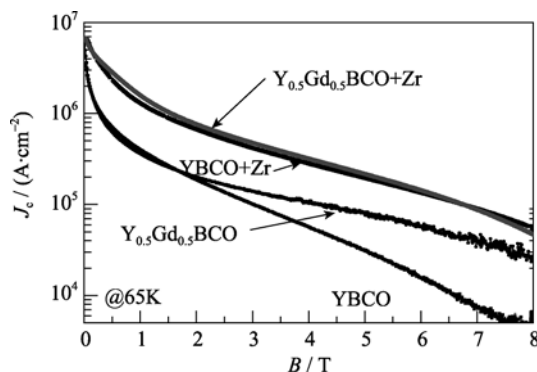
图 5 Zr 掺杂对 YBCO 薄膜外加磁场下的  $J_c$  值的影响

Fig. 5 Effect of Zr dopant on  $J_c$  of YBCO films

磁场为 3T 和 7T 下, 6mol%Zr 掺杂的 YBCO 薄膜的  $J_c$  值分别为  $1.31\text{MA}/\text{cm}^2$  和  $87.7\text{kA}/\text{cm}^2$ . 这种提高主要是由于 YBCO 薄膜中纳米级的 BZO 颗粒导致的钉扎作用所致. 可见, Zr 掺杂对于 YBCO 薄膜在整个磁场范围内的  $J_c$  值都有很大提高, 而且其作用明显优于 Gd 掺杂的效果. 为了进一步提高 YBCO 薄膜的磁场性能, 制备了 6mol% Zr 掺杂的  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜并对其磁场下的  $J_c$  值进行了研究. 如图 5 所示, 几乎在整个磁场范围内, 6mol% Zr 掺杂的  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜的  $J_c$  值比 Gd 掺杂的 YBCO 薄膜提高了大约 10% 左右.

Gd 和 Zr 掺杂对 YBCO 薄膜场性能的提高作用可以进一步通过 YBCO 薄膜在外磁场下的钉扎力来说明. 如图 6 所示, 和纯的 YBCO 薄膜相比, 掺杂 50mol%Gd 的  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  的薄膜的最大钉扎力 ( $F_p(\text{max})$ ) 没有提高, 但是在高磁场下,  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  的薄膜的钉扎力明显高于 YBCO 薄膜的钉扎力, 可见 Gd 掺杂主要提高了 YBCO 薄膜高场下的  $J_c$  值. 而 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜的钉扎力在整个磁场范围内都获得了提高, 其  $F_p(\text{max})$  达到了  $14\text{GN}/\text{cm}^3$ , 比纯的 YBCO 薄膜 ( $4\text{GN}/\text{cm}^3$ ) 提高了 2.5 倍; 而 Zr 掺杂的  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  的薄膜的  $F_p(\text{max})$  达到了  $16\text{GN}/\text{cm}^3$ , 其钉扎作用获得了进一步的提高.

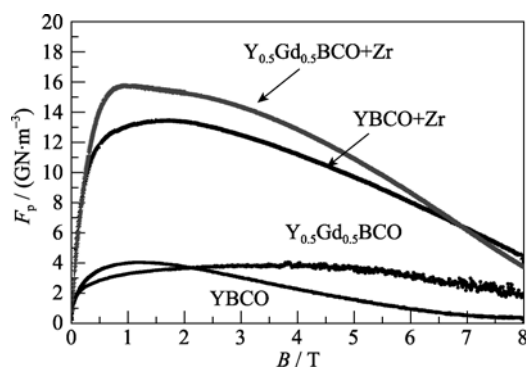


图6 Gd 和 Zr 元素掺杂对 YBCO 薄膜在外加磁场下的钉扎力 ( $F_p$ ) 的影响  
Fig. 6 Effect of Gd or Zr dopant on pinning force ( $F_p$ ) of YBCO films

### 3 结论

采用低氟的 MOD 工艺制备了 Gd 掺杂和 Zr 掺杂的 YBCO 薄膜, 分析了不同薄膜在外场的  $J_c$  值随外加磁场的变化关系, 可以得到下述结论.

1) 采用 Gd 元素部分取代 YBCO 薄膜中的 Y 元素, 可以制备成分单一的  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BCO}$  薄膜, 有效地提高 YBCO 薄膜在高场下的  $J_c$  值, 但是对于低场下的  $J_c$  值没有提高作用;

2) 采用过量 Gd 元素掺杂 YBCO 薄膜, 可以在薄膜内部产生稀土氧化物颗粒, 提高 YBCO 薄膜在低场下的  $J_c$  值, 但是对提高 YBCO 薄膜高场下的  $J_c$  值作用不明显;

3) 在 YBCO 薄膜中掺杂 Zr 元素, 可以在薄膜内部形成纳米级的 BZO 颗粒, 这些颗粒可以作为钉扎中心有效地提高 YBCO 薄膜在磁场下的  $J_c$  值;

4) Zr 掺杂  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜结合了 Zr 掺杂和 Gd 取代对 YBCO 薄膜的作用, 可以进一步提高薄膜的场性能.

### 参考文献:

- [1] Larbalestier David, Gurevich Alex, Feldmann Matthew D, *et al.* High- $T_c$  superconducting materials for electric power applications. *Nature*, 2001, **414**(11): 368–377.
- [2] Kang S, Goyal A, Li J. *et al.* High-performance high- $T_c$  superconducting wires. *Science*, 2006, **311**(3): 1911–1913.
- [3] Foltyn S R, Civale L, MacManus-Driscoll J L, *et al.* Materials science challenges for high-temperature superconducting wire. *Nature Materials*, 2007, **6**(9): 631–642.
- [4] Haugan T, Barnes P N, Wheeler R, *et al.* Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor. *Nature*, 2004, **430**(8): 867–870.
- [5] Macmanus-Driscoll J L, Foltyn S R, Jia Q X, *et al.* Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ . *Nature Materials*, 2004, **3**(7): 439–443.
- [6] Goyal A, Kang S, Leonard K J, *et al.* Irradiation-free, columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods resulting in strongly enhanced flux-pinning in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films. *Supercond. Sci. Technol.*, 2005, **18**(10): 1533–1538.
- [7] Haugan T J, Campbell T A, Pierce N A, *et al.* Microstructural and superconducting properties of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films:  $x = 0-1$ . *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, **21**(1): 1–12.
- [8] 吴紫平, 索红莉, 刘敏, 等(WU Zi-Ping, *et al.*). MOD 法制备  $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{BCO}$  薄膜的性能研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(12): 1273–1276.
- [9] 叶帅, 索红莉, 刘敏, 等(YE Shuai, *et al.*). 低氟 MOD 法制备 Zr 掺杂 YBCO 薄膜的研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(6): 1205–1208.