

Nb 掺杂 YBCO 薄膜钉扎机理的研究

王雅, 索红莉, 毛磊, 刘敏, 马麟, 王毅, KAUSAR Shaheen, 周宇琦

(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: 通过低氟 MOD 法制备了 Nb 掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 薄膜, 掺入的 Nb 以 Ba_2YNbO_6 (BYNO) 相存在, 其尺寸大小在 20~30 nm 之间, 薄膜中 BYNO 纳米颗粒以外延和随机两种取向共存, 且以随机取向为主。BYNO 纳米颗粒的周围出现堆垛层错, 并且 BYNO 周围的 YBCO 出现严重的晶格畸变, 这增加了 YBCO 薄膜内部的微观应变, 且随机 BYNO 颗粒含量越高, YBCO 薄膜内部的微观应变就越大。微观应变增加了薄膜的磁通钉扎能力, 进而提高了薄膜在高磁场下的超导性能。

关键词: YBCO 薄膜; BYNO 掺杂颗粒; 随机取向; 微观应变; 钉扎能力

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Flux Pinning Mechanism of Nb-doped YBCO Film

WANG Ya, SUO Hong-Li, MAO Lei, LIU Min, MA Lin, WANG Yi, KAUSAR Shaheen, ZHOU Yu-Qi

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

Abstract: Nb doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) film was fabricated by metal organic deposition (MOD) method. BYNO thin film composed of Nb element was obtained with the size ranged from 20–30 nm. It is indicated that the epitaxial and random oriented BYNO nanoparticles were coexisted in YBCO film and mainly shows random orientation. Strengthening of nanostrains can be attributed towards the stacking fault parallel to the film and the lattice distortion around the BYNO nanoparticles inside the thin film. As the random fraction of BYNO increasing, the nanostrain within nanocomposites was strengthened. The nanostrain increases the magnetic flux pinning ability of the film, thereby improving the superconducting properties of the film under high magnetic field.

Key words: YBCO film; BYNO nanoparticles; random oriented; nanostrain; pinning property

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 高温超导材料具有不可逆场高、载流能力强、交流损耗低的特点, 在限流器、电缆、发电机等领域有广阔的应用前景, 是目前全世界超导材料研究和开发的重点。YBCO 的实际应用大多是在外加磁场下, 其临界电流密度(J_c)与磁

场满足 $J_c \propto H^{-a}$ (H 是磁场强度) 的关系, 磁场增加时 J_c 会迅速降低, 因此提高 YBCO 在外场下的 J_c 是解决其实际应用的关键。提高 YBCO 超导薄膜场性能的方法通常是通过一系列途径在薄膜内部引入缺陷作为钉扎中心, 来抑制薄膜内部的磁通蠕动。而在

收稿日期: 2019-01-02; 收到修改稿日期: 2019-03-07

基金项目: 北京市自然科学基金(2171008); 国家自然科学基金(51571002); 基带性能评估研究(GH-201809CG005); 北京市教育委员会科技发展总项目(KM201810005010); 科技创新服务能力建设-高精尖学科建设(市级)-材料科学与工程学科(PXM2019-014204-500031); 北京市和北京工业大学 211 计划

Beijing Natural Science Foundation (2171008); National Natural Science Foundation of China (51571002); Baseband Performance Evaluation Study (GH-201809CG005); Beijing Municipal Education Commission Science and Technology Development Project (KM201810005010); Program of Top Disciplines Construction in Beijing (PXM2019-014204-500031); 211 Program of Beijing

作者简介: 王雅(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: pugongying@emails.bjut.edu.cn

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

YBCO 薄膜内部引入纳米颗粒是一条简单且有效的方法^[1], 目前已经成功引入的纳米颗粒包括氧化物(如 Y_2O_3 ^[2]、 SiO_2 ^[3]、 SnO_2 ^[4])、钙钛矿结构纳米颗粒(如 BaZrO_3 ^[5-7]、 BaSnO_3 ^[8]、 BaTiO_3 ^[9]), 而与 YBCO 晶格有着更大错配度的双钙钛矿结构纳米颗粒(如 Ba_2YNbO_6 ^[10]、 Ba_2YTbO_6 ^[11])也开始引起大家的关注。这些纳米颗粒的引入, 明显改善了 YBCO 超导薄膜的场性能, 为 YBCO 超导材料的实用化奠定了基础。

目前引入纳米颗粒的方法主要有脉冲激光沉积法(PLD)和金属有机盐沉积法(MOD), 其中 MOD 法成本低廉, 制备过程易控制, 被诸多研究人员采用^[12-13]。通常研究纳米颗粒掺杂, 大家更为关注的是引入纳米颗粒后对超导材料本身性能的影响, 而对于其钉扎机理则报道得较少。本研究通过 Williamson-hall 公式计算掺杂薄膜内微观应变的大小, 分析应变大小与钉扎力之间的关系, 进而对 MOD 法制备的 Nb 掺杂 YBCO 薄膜的钉扎机理进行研究。

1 实验方法

通过低氟 MOD 法制备 YBCO 前驱液已经有很多报道^[14-15], 将阳离子浓度控制在 1.5 mol/L。掺杂溶液的配制是首先配置 Y, Ba 溶液, 在稀有气体保护下将一定量的乙醇铌(V)加入到 Y, Ba 中, 配成 Ba_2YNbO_6 (BYNO)溶液, 再按一定比例将 BYNO 加入到 YBCO 中, 得到不同 Nb^{5+} 掺杂量的 YBCO 前驱液, 通过标准低氟 MOD 法进行涂覆和热处理, 制备 Nb 掺杂的 YBCO 薄膜。

采用 2D-XRD 对掺杂薄膜进行测试, 分析掺杂薄膜的物相和引入的纳米颗粒的取向, 并且通过 2D-XRD 计算了不同取向纳米颗粒的含量。通过 TEM 测试, 观察掺杂对 YBCO 晶格的影响, 并定量计算了掺杂引起薄膜内部微观应变的变化。

本研究采用的 2D-XRD 由 Bruker 公司生产, 型号为 Bruker-D8 Discover, 测量时使用 $\text{CoK}\alpha 1$ ($\lambda = 0.17889 \text{ nm}$), 测量电压为 35 kV, 测量电流为 30 mA。2D-XRD 不仅可以探测样品中平行于样品表面的晶面($\chi = 0$)的 X 射线衍射信息, 还可以探测到 $\chi \neq 0$ 方向上其他晶面的 X 射线衍射信息, 因此可以用于表征薄膜的取向集中程度。例如本工作中, YBCO 薄膜中所有(001)的取向在 $\chi = 0$ 的方向上有集中衍射峰, 在其他方向上则没有衍射峰; 而随机取向的则表现为一个衍射环。

利用型号为 JEM-2010 型透射电子显微镜对掺杂薄膜的微观结构进行了分析。采用 PPMS 测试系统测试薄膜在外加磁场下的性能, 然后根据 Bean

模型计算其临界电流密度(J_c)。根据公式 $F_p = J_c \times B$ 计算薄膜内部的磁通钉扎力(F_p)。

2 结果与讨论

2.1 随机 BYNO 含量的计算

图 1 是 Nb 掺杂为 13mol% 的 YBCO 超导薄膜的 2D-XRD 谱图。从图中可以看出, 薄膜中除了 YBCO 相以外还出现了 BYNO 相, 即掺入的 Nb 是以 BYNO 相存在的, 根据 Scherrer 公式计算可知, 引入的 BYNO 相的尺寸在 15~20 nm 之间, 即 BYNO 是以纳米颗粒形式存在的。并且 BYNO(400)面衍射峰在 $\chi = 0$ 方向上的强度明显大于其他方向上的强度, 这说明 BYNO 在 YBCO 薄膜内部是以外延和随机两种取向共存的。因为 BYNO(400)面衍射峰较弱, 为了更明显地观察到 BYNO 的取向, 选择掺杂量较大的薄膜, 实验选择掺杂量为 13mol% 的薄膜进行测试。由于掺杂量较大, YBCO 的 c 轴取向遭到破坏, YBCO(203)面衍射峰开始出现。

由于 BYNO 纳米颗粒在薄膜中的含量比较少, 用普通方法计算外延和随机取向的含量效果欠佳, 所以本研究采用 2D-XRD 来计算两种取向颗粒的含量。具体方法是将样品旋转到 $\chi = 45^\circ$ 方向上, 在 $2\theta = 35^\circ$ 的条件下进行扫描, 得到图 2 所示的衍射花样。其中包括 YBCO(103)、(102)面的衍射点和 BYNO(220)的衍射环, 可以看到衍射环在 $\chi = 45^\circ$ 方向上的强度明显大于其他方向的强度, 这是因为 $\chi = 45^\circ$ 方向上的强度包括两部分, 一部分是随机取向的 BYNO 纳米颗粒产生的, 另一部分则是外延取向的 BYNO 纳米颗粒产生的。所以可以通过对不同区域积分来计算两种取向纳米颗粒的含量。

首先, 在图 2(a)中对所画区域进行积分, 积分范围为 $\Delta 2\theta \approx 2^\circ$, $\Delta \chi = 20^\circ$, 在此区域的积分强度由随机取向 BYNO 产生($I_{\text{pole}}^{\text{epitaxial}}$)。再对图 2(b)中所画区域进行积分, 积分范围与上述范围一致, 此区域由

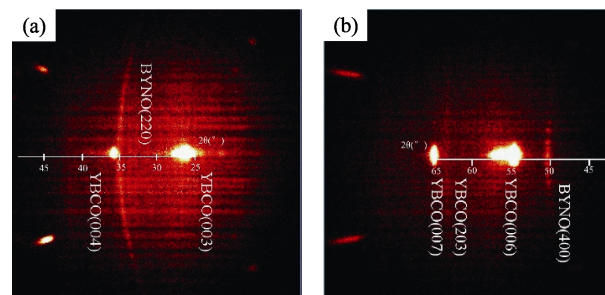


图 1 Nb 掺杂量为 13mol% 的 YBCO/BYNO 的 2D-XRD 图谱
Fig. 1 2D-XRD frames of YBCO/BYNO film with 13mol% dopant
(a) 2θ scan of 25° – 45° ; (b) 2θ scan of 45° – 75°

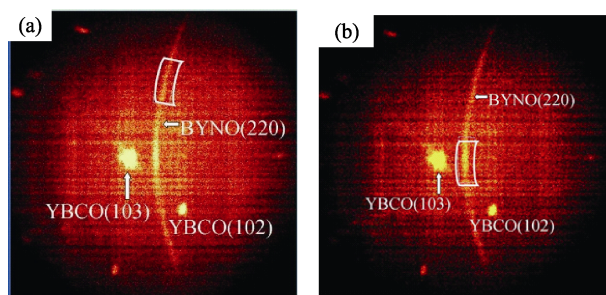
图 2 复合薄膜在 $\chi=45^\circ$ 时的 2D-XRD 衍射图谱

Fig. 2 2D-XRD diffraction patterns of nanocomposite film at $\chi=45^\circ$

(a) Diffract region of random nanoparticles; (b) Diffract region of random and epitaxial nanoparticles

两种取向的 BYNO 纳米颗粒共同产生, 只要减去图 2(a)中的强度, 就能得到外延取向 BYNO 所产生的强度($I_{\text{ring}}^{\text{random}}$)。

但是, 以上积分所得到的强度仅仅是实际强度的一部分, 因为理想的 XRD 衍射应该是三维的。在 3D 空间中, 总存在 8 个集中取向的衍射峰, 所以外延取向 BYNO 纳米颗粒的衍射强度($I_{\text{epitaxial}}^{2\pi} = 8I_{\text{pole}}^{\text{epitaxial}}$)。对于随机取向颗粒产生的衍射环进行积分, 图中积分区域 $\Delta\chi=20^\circ$, 积分强度应该是 $I_{\text{ring}} = I_{\text{ring}}^{\text{random}} \cdot \frac{360}{\Delta\chi}$, 由 3D 空间向 2D 空间投影需要乘以系数 4π , 因此, 随机取向 BYNO 纳米颗粒衍射强度 $I_{\text{random}}^{2\pi} = 4\pi I_{\text{ring}}$ 。综上, 转化公式为:

$$\frac{(360 / \Delta\chi) \cdot I_{\text{ring}}^{\text{random}} \cdot 4\pi}{8I_{\text{pole}}^{\text{epitaxial}}} = \frac{I_{\text{random}}^{2\pi}}{I_{\text{epitaxial}}^{2\pi}} = \frac{q_{\text{random}}}{q_{\text{epitaxial}}} \quad (1)$$

式中 q_{random} 为随机取向颗粒的含量, $q_{\text{epitaxial}}$ 为外延颗粒的含量。

根据式(1)计算出了不同 Nb 掺杂量 YBCO/BYNO 复合薄膜中随机取向 BYNO 纳米颗粒的含量,

计算结果如表 1 所示。掺杂量较少时, 其 BYNO(220) 的衍射环强度太弱, 积分结果不准确, 所以本文不再计算掺杂量低于 5mol% 的薄膜, 而掺杂量太大, YBCO 本身结构受到很大影响, 所以也不再计算掺杂量大于 10mol% 的薄膜。从表中可以看出随着 Nb 掺杂量的增加, 随机 BYNO 纳米颗粒的含量也呈现明显增加的趋势, 并可以看出在复合薄膜内, BYNO 以随机取向为主。

2.2 YBCO/BYNO 复合薄膜微观应变的计算

纳米颗粒的引入必然会对 YBCO 薄膜内部的微观结构造成影响, 为了观察这种影响, 采用 TEM 对 YBCO/BYNO 复合薄膜进行了测试。

图 3(a~c)是复合薄膜截面的 TEM 照片。从三幅图中均可以明显看到掺入的 Nb 在薄膜中生成的 BYNO 纳米颗粒, 大小介于 20~30 nm 之间。图 3(a)是薄膜内部的 BYNO 纳米颗粒, 从图中可以看出 BYNO 附近出现了大量的堆垛层错(Y124、Y125), YBCO 由 Y123 相变成 Y124 相, 甚至观察到了 Y125 相的存在, 即在 Y123 相中多了两层 Cu-O 面。而在基板表面处同样也观察到了类似的现象, 如图 3(b)所示, BYNO 纳米颗粒周围存在大量的 Y124 相, 同时观察到了 Y125 相。为了更好地观察 BYNO 纳米颗粒给 YBCO 薄膜内部微观结构带来的变化, 将 TEM 的放大倍数缩小, 如图 3(c), 从图中可以看到

表 1 不同 Nb 掺杂量制备的 YBCO/BYNO 复合薄膜中随机 BYNO 纳米颗粒的含量

Table 1 Fraction of random oriented BYNO nanoparticles of YBCO/BYNO nanocomposites with different content of Nb dopant

Doping amount of Nb/mol%	Content of random BYNO nanoparticles/%
5	86.25
8	88.90
10	93.30

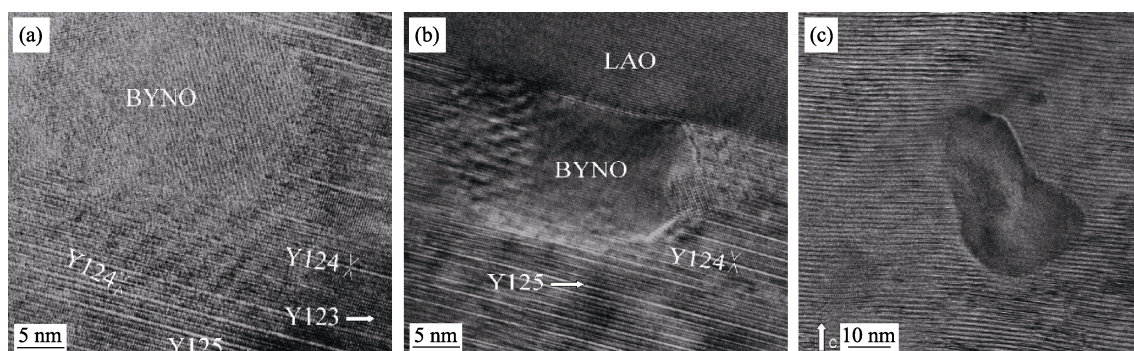


图 3 YBCO/BYNO 复合薄膜截面的 TEM 照片

Fig. 3 Cross-section TEM images of YBCO/BYNO nanocomposite film

(a) BYNO nanoparticle within YBCO matrix; (b) BYNO nanoparticle at the interface of substrate; (c) Bent YBCO around BYNO nanoparticle

BYNO 纳米颗粒的周围 YBCO 出现了强烈的晶格畸变, 层状的原子面出现了一定程度上的弯曲, 这就意味着在纳米颗粒的周围将会产生应力场, 即由于 BYNO 纳米颗粒的存在增加了薄膜内部的微观应变。通过计算 XRD 衍射峰的宽化程度就可以算出 BYNO 纳米颗粒在 YBCO 薄膜内部所产生的微观应变, 即 Williamson-hall 法, 公式如下:

$$\beta_{hkl}^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{L_{\perp}} \right)^2 + 16\varepsilon^2 \sin^2 \theta \quad (2)$$

式中: β_{hkl} 为 (hkl) 晶面衍射峰的半高宽; θ 为 (hkl) 晶面衍射角; ε 为薄膜内的应变; λ 为入射 X 射线的波长; L_{\perp} 为垂直于 (hkl) 面的晶粒大小, 即 YBCO 的膜厚。

由式(2)可知, λ 和 L_{\perp} 是一个定值, 只要知道 θ 角和对应衍射峰的半高宽就可以得到 $\sin^2 \theta$ 和 $\beta^2 \cos^2 \theta$ 的线性关系, 通过线性拟合就可以得到斜率 $16\varepsilon^2$, 也就能算出微观应变 ε 。图 4 是通过 Williamson-hall 法算出的 Nb 掺杂量为 10mol% 的复合薄膜的微观应变, 约为 0.265%。纯 YBCO 由于薄膜内存在本征缺陷, 导致衍射峰宽化, 通过计算可知纯 YBCO 的微观应变约为 0.12%, 掺杂薄膜内部的微观应变超过了纯膜的 2 倍。

分别计算 Nb 掺杂量为 3mol%、5mol% 和 8mol% 的复合薄膜的微观应变, 如图 5 所示。从图中可以看出掺杂后的薄膜微观应变均比纯 YBCO 要高, 并且随着掺杂量的增多, 微观应变是逐渐增加的, 这跟之前随机取向 BYNO 含量的变化趋势类似, 由于薄膜内部的 BYNO 纳米颗粒是以随机取向为主, 所以薄膜内部的微观应变主要由随机 BYNO 产生。

2.3 YBCO/BYNO 复合薄膜微观应变与钉扎力之间的关系

图 6 是纯 YBCO 和不同掺杂量的复合薄膜在 77 K

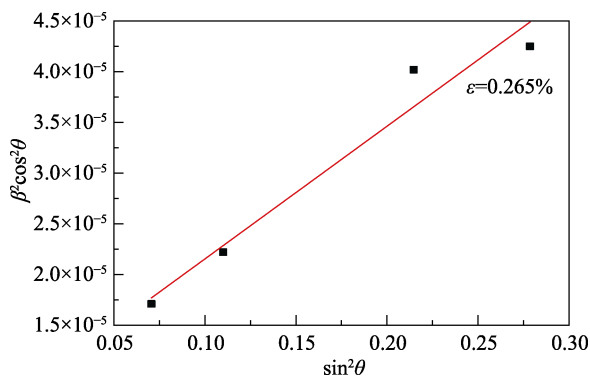


图 4 Nb 掺杂量为 10mol% 的 YBCO/BYNO 复合薄膜内部的微观应变

Fig. 4 Nanostrain in the YBCO/BYNO nanocomposite film with 10mol% dopant

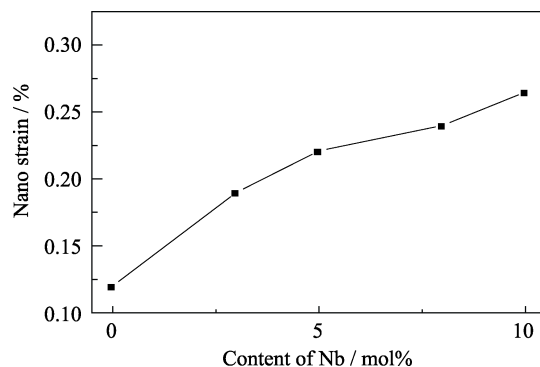


图 5 不同 Nb 掺杂量的复合薄膜的微观应变

Fig. 5 Nanostrain of nanocomposite with different content of Nb dopant

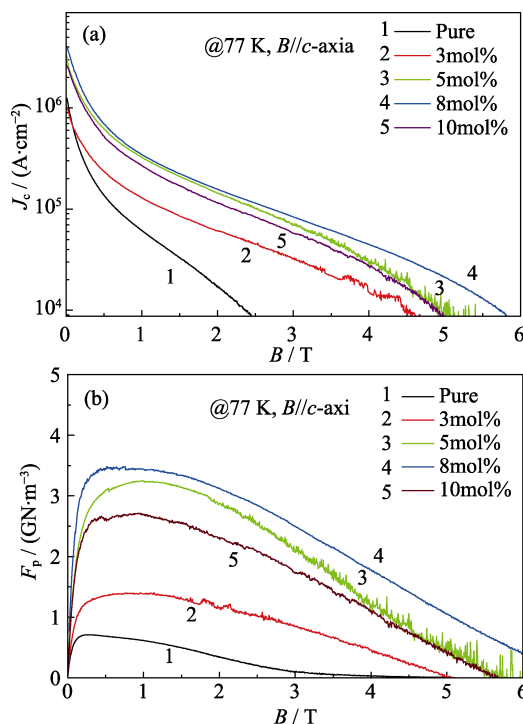


图 6 不同 Nb 掺杂含量 YBCO/BYNO 复合薄膜的 J_c (a) 和 F_p (b) 随外加磁场的变化关系

Fig. 6 Field dependence of J_c (a) and F_p (b) values for YBCO/BYNO film with different doping contents

下 J_c 随着磁场变化的关系图, 通过钉扎力的计算公式 $F_p = J_c \times B$ 可以计算出薄膜在不同磁场下的钉扎力。

从图中可以发现随着掺杂含量的增加, 薄膜 J_c 值明显提高, 在高场下的钉扎力也有明显提升。由于 BYNO 纳米颗粒产生的微观应变是钉扎力 (F_p) 的主要来源, 所以较大的微观应变意味着 YBCO 薄膜拥有较大的钉扎力。如图 7 所示, 不同掺杂量薄膜的微观应变和 1 T 下薄膜的钉扎力有着相似的变化趋势。随着掺杂含量增加, 复合薄膜微观应变逐渐增加, 其钉扎力 (F_p) 也不断增加。当掺杂量为 10mol% 时, 由于内应力太大, YBCO 部分晶格结构

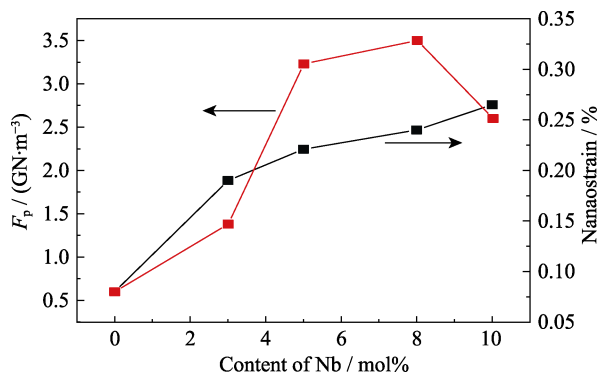


图 7 微观应变与钉扎力之间的关系

Fig. 7 Relationship between nanostrain and pinning force

遭到破坏, 导致薄膜钉扎力下降。整体上来说, 微观应变的增加, 提高了薄膜的内部钉扎力, 改善了 YBCO 薄膜的场性能, 这对 YBCO 的实用化非常重要。

3 结论

本研究采用低氟 MOD 法在 YBCO 中掺入 Nb 元素, 通过 2D-XRD 测试以及 TEM 测试发现掺入的 Nb 以 Ba_2YNbO_6 (BYNO) 纳米颗粒形式存在, 尺寸在 15~30 nm 之间。BYNO 纳米颗粒存在外延和随机两种取向, 并且以随机取向为主, 随机 BYNO 纳米颗粒的含量随着总掺杂量的增加而增加。通过 TEM 分析发现在 BYNO 纳米颗粒的周围出现了大量的堆垛层错(Y124, Y125 相), 并产生应力场。随着颗粒掺杂量的增加, 薄膜内微观应变明显增加, 其中掺杂量为 10mol% 的 YBCO/BYNO 复合薄膜的微观应变达到了 0.265%, 超过了纯膜应变值的 2 倍。复合薄膜微观应变的增加导致其钉扎力变大, 提高了薄膜在高场下的超导性能。对复合薄膜微观应变的研究为掺杂提高 YBCO 薄膜场性能提供了依据。

参考文献:

[1] PALAU A, VALLES F, ROUCO V, *et al.* Disentangling vortex

pinning landscape in chemical solution deposited superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films and nanocomposites. *Superconductor Science and Technology*, 2018, **31**(3): 034004.

- [2] CAMPBELL T A, HAUGAN T J, MAARTENSE I, *et al.* Flux pinning effects of Y_2O_3 nanoparticle dispersions in multilayered YBCO thin films. *Physica C: Superconductivity*, 2005, **423**: 1–8.
- [3] ALMESSIERE M A, AL-OTAIBI A L, AZZOUZ F B. Superconducting properties of nano-sized SiO_2 added YBCO thick film on Ag substrate. *Indian Journal of Physics*, 2017, **91**(10): 1149–1158.
- [4] MASUDA Y, TERANISHI R, MATSUYAMA M, *et al.* Flux pinning properties of YBCO films with nano-particles by TFA-MOD method. *Physics Procedia*, 2012, **27**(2012): 240–243.
- [5] KOBAYASHI H, ISHIDA S, TAKAHASHI K, *et al.* Investigation of magnetic properties of YBCO film with artificial pinning centers on PLD/IBAD metal substrate. *Physica C*, 2006, **445–448**: 625–627.
- [6] YE SHUI, SUO HONG-LI, LIU MIN, *et al.* Zr-doped YBCO film prepared by fluorine-reduced MOD method. *Journal of Inorganic Material*, 2009, **24**(6): 1205–1208.
- [7] CHEN S, SEBASTIAN M A, GAUTAM B, *et al.* Enhancement of isotropic pinning force in YBCO films with BaZrO_3 nanorods and Y_2O_3 nanoparticles. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, **27**(4): 1–5.
- [8] YE SHUI, SUO HONG-LI, WU ZI-PING, *et al.* Preparation of solution-based YBCO films with BaSnO_3 particles. *Physica C*, 2011, **471**: 265–269.
- [9] ZHANG HUI-LIANG, DING FA-ZHU, GU HONG-WEI, *et al.* Fabrication of high- J_c BaTiO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by the low-fluorine TFA-MOD approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **664**: 5–10.
- [10] FELDMANN D M, HOLESINGER T G, MAIOROV B, *et al.* Improved flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ with nanorods of the double perovskite Ba_2YNbO_6 . *Supercond. Sci. Technol.*, 2010, **23**: 095004.
- [11] LIORDÉS A, PALAU A, GÁZQUEZ J, *et al.* Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors. *Nature Material*, 2012, **12**: 1–8.
- [12] LIN MIN, SUO HONG-LI, YE SHUI, *et al.* Preparation and properties of YSZ doped YBCO films by TFA-MOD method. *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, **21**: 115012.
- [13] ZHAO YUE, TORRES P, TANG XIAO, *et al.* Growth of highly epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films from a simple propionate-based solution. *ChemInform*, 2016, **47**(2): 10232–1–8.
- [14] COLL M, YE SHUI, ROUCO V, *et al.* Solution-derived $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nanocomposite films with a Ba_2YTaO_6 secondary phase for improved superconducting properties. *Superconductor Science and Technology*, 2013, **26**(1): 015001.
- [15] COLL M, GUZMAN R, P GARCÉS, *et al.* Size-controlled spontaneously segregated Ba_2YTaO_6 nanoparticles in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nanocomposites obtained by chemical solution deposition. *Superconductor Science and Technology*, 2014, **27**(4): 044008.