文章编号:1007 - 4252(2021)05 - 0005 - 481

基于无氟 MOD 法制备 GdBCO 超导薄膜的外延生长研究

蔚　鑫[1],师江涛[2],储静远[2,3],赵　跃[1,2],吴　蔚[1,2,*]

(1. 上海超导科技股份有限公司, 上海 201203; 2. 上海交通大学 电子信息与电气工程学院, 上海 200240; 3. 中国建材国际工程集团有限公司,上海 200071)

摘要:因为环境友好和生长速率高的优势,无氟金属有机盐沉积技术(FF-MOD)制备高质量的 REBCO 超导薄膜受到了广泛的关注。本文通过已经建立的 FF-MOD 制备超导薄膜的形核和生长模型,阐明了 FF-MOD 法制备超导薄膜的形核和生长的过程,该过程主要受到瞬时液相和界面反应产生的 $BaCeO_3$ 的影响。瞬时液相有助于薄膜的形核和生长,而 $BaCeO_3$ 的产生,则会抑制薄膜的生长,降低薄膜的质量。通过优化氧分压、烧结温度和保温时间等烧结参数,在镀有 CeO_2 帽层(Cap layer)的金属基底上成功制备了临界电流密度(J_c)高达 2.8 MA/cm^2(77 K,自场)的 GdBCO 超导薄膜。这项工作证明了通过 FF-MOD 在柔性金属基带上制造高性能 GdBCO 超导薄膜的可行性,为下一步提高薄膜的在场性能和制备高质量的超导接头提供依据。

关键词:第二代高温超导带材;GdBCO;FF-MOD;外延生长

中图分类号:TQ174　　**文献标志码**:A

Epitaxial growth of superconducting GdBCO thin films prepared by fluorine-free MOD method

YU Xin[1], SHI Jiang-tao[2], CHU Jing-yuan[2,3], ZHAO Yue[1,2], WU Wei[1,2,*]

(1. Shanghai Superconductor Technology Co., Ltd, Shanghai 201203, China; 2. School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 3. China National Building Material Group Co., Ltd, Shanghai 200071, China)

Abstract: On account of the excellent characteristics of environmentally friendly and high growth rate, the growth of high-quality GdBCO superconducting films by fluorine-free metal-organic deposition method (FF-MOD) has attracted extensive attention. The nucleation and growth process of GdBCO superconducting film is explained by the nucleation and growth model on CeO_2 technical substrate. The process is mainly related to the transient liquid phase and the $BaCeO_3$ produced by the interface reaction. The transient liquid phase is beneficial to the nucleation and growth of the film, while the production of $BaCeO_3$ will inhibit the growth and reduce the quality of the film. By system optimization of sintering parameters such as oxygen partial pressure, sintering temperature, holding time, etc., affect the structure and supercon-

收稿日期:2021-08-12;　　**修订日期**:2021-09-23

通信作者:吴　蔚,E-mail:wei.wu@ sjtu.edu.cn.

ducting properties of GdBCO films. Remarkably, a high critical current density (J_c) value of 2.8 MA/cm^2(77 K, s.f.) was obtained in the GdBCO film grown on the metal substrate with CeO_2 cap layer under optimized deposition conditions. This work proves the feasibility of fabrication of high-performance GdBCO films on flexible metal substrates through FF-MOD and provides a guideline for improving the field performance of the films and prepare high-quality superconducting joints.

Key words: 2G-HTS; GdBCO; FF-MOD; Epitaxial growth

0 引言

近年来,以 REBCO 为代表的二代高温带材,因为具有高临界温度、高电流密度和高不可逆场等优势[1]而广泛应用在线缆[2]、限流器[3]和磁悬浮[4-6]等领域。

目前,制备 REBCO 超导薄膜的主要方法有:脉冲激光沉积(PLD)[7]、化学气相沉积(MOCVD)[8]、反应共蒸发法(RCE-CDR)[9]和化学溶液法(CSD)[10-12]。其中,CSD 方法因为无需高真空环境,设备成本低,并且具有可制造宽幅带材的独特优势而受到广泛关注[13]。CSD 制备 REBCO 超导薄膜又可以分为三氟乙酸盐沉积(TFA-MOD)[11-12]和无氟金属有机盐沉积(FF-MOD)[13]。近年来有大量的研究通过 TFA-MOD 法制备 REBCO 超导薄膜,但是在热处理过程中,超导薄膜的成相速度严重受限于氟化氢(HF)气体的排放速度[14],且产生的 HF 气体对环境有较大危害。而 FF-MOD 相对于 TFA-MOD 技术而言,不会生成 HF 等含氟气体,对环境更为友好,且在制备过程中,有大量的液相生成[15],反应速率更快,烧结速度可以达到 100 nm/s[16],可以极大的提高带材的生产速度,实现基于化学溶液法的商业化,更低成本生产二代高温带材。

相较于 YBCO 超导薄膜,以 GdBCO 超导薄膜为载流核心的第二代高温超导带材拥有较高的临界电流,在磁场下有更广泛的应用[17-19]。CSD 制备的 GdBCO 超导薄膜,薄膜中可以在可控状态下引入一定量的纳米颗粒,从而有效的提高薄膜的自场性能[20]。通过引入可控的纳米颗粒(如 BZO, BHO),有效的提高了 GdBCO 超导薄膜的中温中场性能[21-22]。但是对于 FF-MOD 制备 GdBCO,尤其是在柔性金属基底上的研究较少。因此有必要研究通过 FF-MOD 法在金属基底上制备 GdBCO 薄膜的形核和生长的规律,为进一步提高 GdBCO 的载场性能提供依据。

本文主要研究不同的烧结工艺对 GdBCO 超导薄膜在柔性金属基带上的形核和生长的影响。通过 X 射线衍射仪(XRD)研究了不同形核和生长阶段,薄膜中物相成分的变化。通过综合物性测试(PPMS)分析了 GdBCO 超导薄膜的临界电流密度(J_c)。通过优化的烧结工艺,成功制备出了 J_c 高达 2.8 MA/cm^2(77 K,自场)的 GdBCO 超导薄膜。为进一步提高 GdBCO 超导薄膜的临界电流和载场性能提供了一定的参考价值。

1 实验

首先将 $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$、$Ba(CH_3COO)_2$ 和 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 按照 n(Gd):n(Ba):n(Cu)=1:2:3 的比例溶于丙酸中,形成阳离子浓度为 1.5 mol/L 的前驱体溶液。然后将溶液涂敷在由上海超导公司提供的柔性基带(CeO_2/IBAD-MgO/Y_2O_3/Al_2O_3/Hastelloy C276)上,其中 CeO_2 层的厚度根据原子力显微镜的测量为 200 nm 左右。涂覆工艺采用提拉法,提拉速度为 1.0 mm/s。

涂覆有前驱液的金属基带经过热处理,形成具有一定性能的 GdBCO 超导薄膜,热处理工艺的示意为图 1 所示。

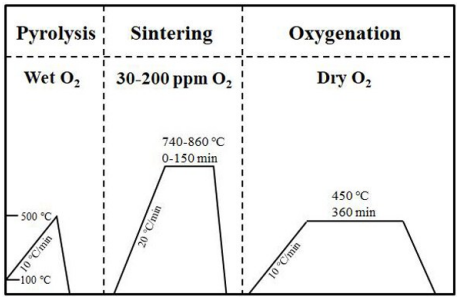

图 1 GdBCO 热处理过程温度-气氛示意图

Fig. 1 Typical heat treatment profile for the GdBCO films

热解过程中,管式炉内通湿润的纯氧,流速为 400 mL/min,以 10 ℃/min 速率升温至 100 ℃,放入

样品后,以 10 ℃/min 速率升温至 500 ℃,快速淬火,形成成分分布相对均匀的热解膜。烧结成相过程中,管式炉内通入流速为 400 mL/min 的含氧量为 30~200 ppm 的氩氧混合气,将炉内原有气体排尽后,以 20 ℃/min 的升温速率升至设定的烧结温度,保温一定的时间,快速淬火。充氧过程中,管式炉内通干燥的纯氧,流速为 400 mL/min,以 10 ℃/min 速率升温至 450 ℃,并保温 360 min,保温结束后持续通气降温至室温。

采用波长 $\lambda = 0.154$ nm 的聚焦 CuKα1(夹杂有 Kβ 信号)光源和高性能二维(2D)面探测器(Bruker VÅNTEC-500 区域检测器)的 Bruker D8 Advance 型 XRD 对样品相成分和织构进行分析。并通过 Zeiss Auriga 型扫描电子显微镜(SEM)结合 Inlens 探头对样品表面进行观察表征。同时,使用 PPMS 测试了薄膜在外加磁场下的磁滞回线,将测量结果带入 Bean 模型计算其 J_c,具体计算公式如下:

$$J_C = \frac{20\Delta m}{Va\left(1 - \frac{a}{3b}\right)} \tag{1}$$

其中,Δm 是磁滞回线(m-B 曲线)上特定外加磁场时对应的磁矩差值;a、b 分别指样品的长和宽($b<a$),在本文的研究中 $a = b = 10$ mm;V 是指样品中 GdBCO 薄膜的体积,$V = abt$,其中 t 为样品中 GdBCO 薄膜的厚度,通过台阶仪样品测试,如图 2 所示,可知 $t \approx 200$ nm。

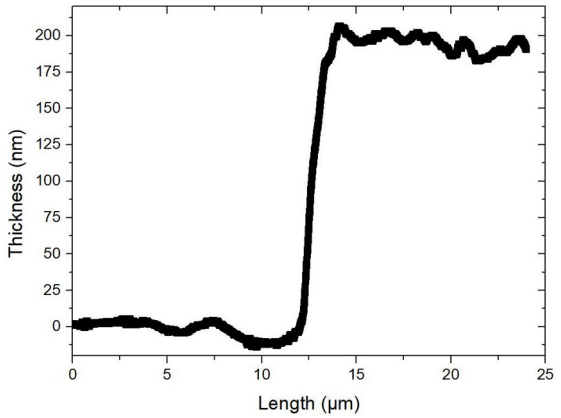

图 2　烧结完成的 GdBCO 薄膜典型样品的台阶仪测试结果

Fig. 2 Profilometer test result of typical GdBCO film after sintering

2　结果与讨论

通过 FF-MOD 法在 CeO_2 金属基带上制备不同 REBCO 薄膜均会经历形核与生长的过程。因为不同稀土在 Ba-Cu-O 液相中的溶解度不同,导致不同稀土在 Ba-Cu-O 液相中的过饱和度不同,最终导致不同稀土的烧结优化窗口不同。在我们之前对 YBCO 的研究中,我们发现烧结过程一般分为以下四个步骤:a) 经过热解后,Y_2O_3、$BaCO_3$ 和 CuO 均匀分布在薄膜内部;b) $BaCO_3$ 和 CuO 开始反应生成 Ba-Cu-O 瞬时液相,Y_2O_3 溶入液相中,在界面处开始形核;c) 界面处形核的 YBCO 开始外延生长,同时体形核开始长大;d) 得到一个外延织构良好的超导薄膜。在这一过程中,烧结温度、保温时间和氧分压对薄膜形核和生长有着重要的影响,因此本文分别研究了这些参数对通过 FF-MOD 在 CeO_2 基带上制备高质量 GdBCO 超导薄膜的影响。

2.1　氧分压的影响

根据相图和之前对 YBCO 的研究,我们发现氧分压对 REBCO 超导薄膜的形核和生长有着重要的影响[23]。根据 Chu 等人[24]的报道,780 ℃的烧结温度和 90 min 的时长能够获得相对较优成相质量。因此,我们首先固定了烧结温度为 780 ℃,保温时间为 90 min,研究不同氧分压对薄膜形核和生长的影响,如图 3 所示。其中,薄膜中体形核的量通过 GdBCO(103)强度体现;沿 c 轴外延取向的量通过 GdBCO(006)的强度体现;发生界面反应的量通过 $BaCeO_3$(200)强度体现。

从图 3 我们可以看出,在氧分压小于 50 ppm 时,GdBCO(006)的强度最大,而 GdBCO(103)和 $BaCeO_3$(200)均是最低的,且三者的强度几乎不会随着氧分压的变化而变化,说明薄膜中有很好的 c 轴织构,且没有发生界面反应。当氧分压从 50 ppm 开始,逐渐增大时,可以看到 GdBCO(103)和 $BaCeO_3$(200)的强度开始增加,而 GdBCO(006)的强度开始逐渐减小,说明随着氧分压的增大,薄膜中 c 轴形核的占比开始减小,而体形核的占比不断增大,且容易发生界面的反应。因此 FF-MOD 法在镀有 CeO_2 帽层(Cap layer)的金属基底上制备 GdBCO 的最优氧分压应该在 50 ppm 以下。

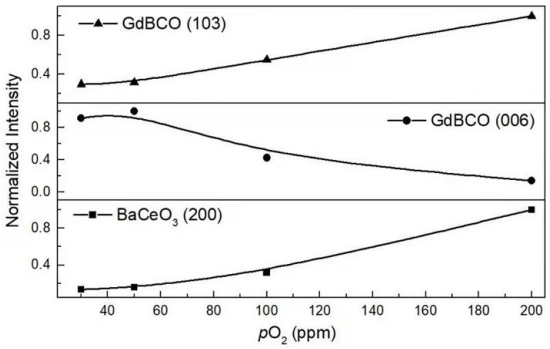

图 3 在温度为 780 ℃,保温时间为 90 min 的烧结条件下,样品的 GdBCO(103)、GdBCO(006)和 $BaCeO_3$(200)的归一化峰强烧结随氧分压的变化趋势

Fig. 3 X-ray diffraction analysis on the specimens sintered at a different sintering time with a fixed sintering temperature of 780 ℃ and dwelling time of 90 min: normalized intensities of the GdBCO(103) (top), GdBCO(006) (middle), and $BaCeO_3$(200) (bottom) peaks as a function of pO_2

2.2 烧结温度的影响

根据图 3 我们对氧分压的探究,我们选择了氧分压在 50 ppm,保温时间为 0 的烧结条件下,研究不同烧结温度对薄膜形核和生长的影响,如图 4 所示。

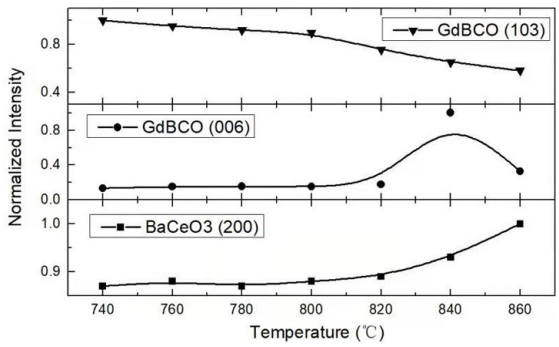

图 4 在氧分压为 50 ppm 的烧结条件下,样品的 GdBCO(103)、GdBCO(006)和 $BaCeO_3$(200)的归一化峰强随烧结温度的变化趋势

Fig. 4 X-ray diffraction analysis on the specimens sintered at a fixed pO_2 of 50 ppm: normalized intensities of the GdBCO(103) (top), GdBCO(006) (middle), and $BaCeO_3$(200) (bottom) peaks as a function of temperature

从图 4 我们可以看出,随着温度的上升,GdBCO(103)逐渐减弱,在 800 ℃开始急剧下降;GdBCO(006)的强度在 800 ℃之前几乎保持不变,从820 ℃开始生成大量的 GdBCO(006);而 $BaCeO_3$(200)在 780 ℃开始增强,说明已经开始发生界面反应。随着温度的上升,$BaCeO_3$(200)强度逐渐增强,说明界面反应开始增强。值得指出的是,(006)峰的强度是超导相结晶和界面消耗超导相共同决定的,当 840 ℃时尽管界面反应很明显,但超导相结晶仍然占主导地位,因此 840 ℃时(006)峰最强;当跨越了 840 ℃比如到 860 ℃时这个时候 $BaCeO_3$的界面反应就占了主导地位,消耗了已经结晶了的超导相,所以这个时候的(006)峰呈下降趋势。

在 50 ppm,0 min 的烧结条件下,随着温度的升高,在 780 ℃左右,大量的 GdBCO(103)体形核逐渐被消耗,织构良好的 GdBCO 开始逐渐生成,伴随着温度的进一步增加,界面反应开始加剧,严重影响薄膜的质量。因此 FF-MOD 法在镀有 CeO_2帽层(Cap layer)的金属基底上制备 GdBCO 的最优烧结温度应为 800 ℃以下。

2.3 保温时间的影响

结合图 3 和图 4 所展现的规律,我们选择了烧结温度为 780 ℃,在氧分压 50 ppm 的烧结条件下,研究不同保温时间对薄膜形核和生长的影响,如图 5 所示。因为低的烧结温度可以避免保温时间过长,造成结晶的 GdBCO 和 CeO_2发生严重的界面反应。

从图 5 中可以看出,在保温时间为 0 min 时,GdBCO(103)的强度最大,而 GdBCO(006)和 $BaCeO_3$(200)几乎没有,说明有部分形核已经开始,且几乎没有发生界面反应。随着保温时间的增加,在 30 min 的时候,c 轴形核开始增长,而体形核的量不断降低。到 60 min 时,c 轴形核的量达到最大,而体形核和界面反应几乎没有发生。当保温时间超过 90 min 以后,可以看到 GdBCO(006)的量开始下降,而 $BaCeO_3$(200)的量开始增加,说明伴随着保温时间的延长,在 780 ℃,50 ppm 的烧结条件下,当保温时间超过 90 min 以后,界面反应开始加剧,而最优的保温窗口在 60~90 min 之间。

2.4 FF-MOD 制备 GdBCO 超导薄膜的性能

我们选择了优化窗口较宽的烧结工艺,即:烧结温度为 780 ℃、保温时间为 90 min、氧分压为50 ppm 的工艺条件下,在 CeO_2金属基带上成功制备出了性

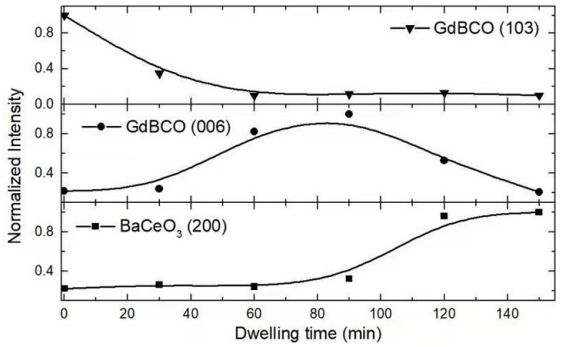

图 5　在温度为 780 ℃,氧分压 50 ppm 的烧结条件下,样品的 GdBCO(103)、GdBCO(006)和 $BaCeO_3$(200)的归一化峰强随烧结保温时间的变化趋势

Fig. 5 X-ray diffraction analysis on the specimens sintered at a different sintering time with a fixed sintering temperature of 780 ℃ and pO_2 of 50 ppm: normalized intensities of the GdBCO(103) (top), GdBCO(006) (middle), and $BaCeO_3$(200) (bottom) peaks as a function of sintering time

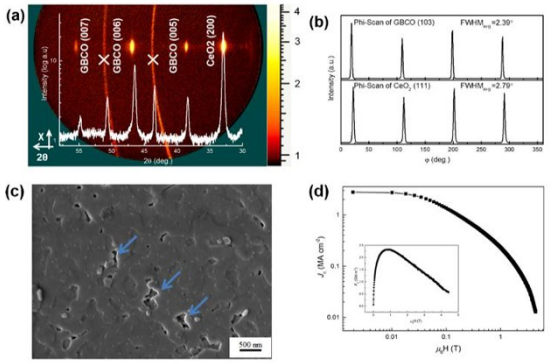

图 6　优化工艺下 GdBCO 薄膜的结构和超导电性:(a)通过 XRD 测量得到的 GdBCO 薄膜 $\theta-2\theta$ 扫描结果;(b)通过 XRD 测量得到的 GdBCO 薄膜 GdBCO(103)和 CeO_2(111)的 ϕ 扫描结果;(c)GdBCO 薄膜的 SEM 图像;(d)GdBCO 薄膜在 77 K 自场的 J_c-B 曲线,插图为 77 K 下的钉扎力曲线

Fig. 6 (a) Two-dimensional XRD frame of the GdBCO film deposited on the CeO_2 substrate under optimal growth conditions, where a typical $\theta-2\theta$ plot is superposed; (b) XRD ϕ-scan of YBCO(103) (top) and CeO_2(111) (bottom); (c) SEM images of the GdBCO film surface; (d) Log-log scale J_c(B) dependence (H//c) at 77 K for the fluorine-free metal-organic decomposition GdBCO films deposited on the CeO_2-buffered technical substrate and on the single crystal. Inset: 77 K flux pinning forces

能良好的 GdBCO 薄膜,如图 6 所示。

图 6(a)为 XRD 测试得到的 $\theta-2\theta$ 结果,我们可以看到,有较强的(*00l*)峰,并且几乎没有 $BaCeO_3$(200)和 GdBCO(103)峰,说明薄膜沿 *c* 轴方向具有良好的外延生长,并且几乎没有发生界面反应。我们通过 GdBCO(103)的 ϕ 扫描来研究薄膜的织构度,如图 6(b)所示。通过测量 GdBCO(103)的半高宽约为 2.39°,而 CeO_2(111)的半高宽为 2.79°,说明通过异质外延生长,GdBCO 超导薄膜具有良好的织构度。

图 6(c)为 SEM 观察到的 GdBCO 超导薄膜表面的形貌,可以看到薄膜表面较为平坦,有蜿蜒的河流状结构,为典型的螺旋生长的特征。薄膜表面有孔洞(蓝色箭头所示),可能是反应产生的气体逸出造成的。

GdBCO 超导薄膜在 77 K,自场环境下的 J_c-B 曲线如图 6(d)所示,其中插图为 F_p-B 曲线。GdBCO 超导薄膜在 77 K,自场环境下的 J_c 高达 2.8 MA/cm^2,钉扎力高达 2.3 GN/m^3(H=0.8 T)。

3　结论

本文通过 FF-MOD 技术,在 CeO_2 金属基带上制备 GdBCO 薄膜,通过对氧分压、烧结温度和保温时间等烧结参数的优化,在最优工艺下在镀有 CeO_2 帽层(Cap layer)的金属基底上成功制备了 J_c 高达 2.8 MA/cm^2(77 K,自场)的 GdBCO 薄膜。这一工作证明了通过 FF-MOD 在柔性金属基带上制造高性能 GdBCO 超导薄膜的可行性。

参考文献:

[1] Larbalestier D, Gurevich A, Feldmann D M, et al. High-T_c superconducting materials for electric power applications [J]. Nature, 2001, 414(6861): 368-377.

[2] Dietz A J, Audette W E, Bromberg L, et al. Resistance of demountable mechanical lap joints for a high temperature superconducting cable connector [J]. IEEE transactions on applied superconductivity, 2008, 18(2): 1171-1174.

[3] Kvitkovic J, Pamidi S V, Graber L, et al. AC loss and magnetic shielding measurements on 2G HTS inductive fault current limiter prototype modules [J]. IEEE transactions on applied superconductivity, 2014, 24(3): 1-4.

[4] Mizuno K, Sugino M, Tanaka M, et al. Experimental production of a real-scale REBCO magnet aimed at its application to maglev [J]. IEEE Transactions on Applied Super-

conductivity, 2017, 27(4): 1-5.

[5] Mizuno K, Tanaka M, Ogata M. Evaluation of eddy current heating in a REBCO magnet due to the magnetic field of ground coils for the maglev [J]. Superconductor Science and Technology, 2020, 33(7): 074009.

[6] Sugino M, Mizuno K, Tanaka M, et al. Development of a REBCO HTS magnet for Maglev-repeated bending tests of HTS pancake coils [J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2018, 544: 13-17.

[7] Yoshida T, Ibi A, Takahashi T, et al. Fabrication of $Eu_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ + $BaHfO_3$ coated conductors with 141 A/cm-w under 3 T at 77 K using the IBAD/PLD process [J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2014, 504: 42-46.

[8] Xu A, Khatri N, Liu Y, et al. Broad temperature pinning study of 15 mol.% Zr-Added (Gd, Y)-Ba-Cu-O MOCVD coated conductors [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015, 25(3): 1-5.

[9] Lee J H, Lee H, Lee J W, et al. RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance [J]. Superconductor Science and Technology, 2014, 27(4): 044018.

[10] 左珺凉,赵 跃,吴 蔚,等. 无氟 MOD 法制备 YBCO 超导薄膜工艺中物相的演变过程 [J]. 无机材料学报, 2018, 33(007): 773-778.

[11] Wu W, Feng F, Zhao Y, et al. A low-fluorine solution with a 2: 1 F/Ba mole ratio for the fabrication of YBCO films [J]. Superconductor Science and Technology, 2014, 27(5): 055006.

[12] Wu W, Feng F, Shi K, et al. A rapid process of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin film fabrication using trifluoroacetate metal-organic deposition with polyethylene glycol additive [J]. Superconductor Science and Technology, 2013, 26(5): 055013.

[13] Motoki T, Shimoyama J, Ogino H, et al. Microstructures and improved J_c-H characteristics of Cl-containing YBCO thin films prepared by the fluorine-free MOD method [J]. Superconductor Science and Technology, 2016, 29(1): 015006.

[14] Chen H, Feng F, Qu T, et al. The influence of gas flow rate on the growth of YBCO films prepared by TFA-MOD [J]. IEEE transactions on applied superconductivity, 2009, 19(3): 3123-3126.

[15] Vermeir P, Cardinael I, Schaubroeck J, et al. Elucidation of the mechanism in fluorine-free prepared $YBa_2Cu_3O_{(7-delta)}$ coatings [J]. Inorganic chemistry, 2010, 49(10): 4471-4477.

[16] Soler L, Jareño J, Banchewski J, et al. Ultrafast transient liquid assisted growth of high current density superconducting films [J]. Nature communications, 2020, 11(1): 1-8.

[17] Sueyoshi T, Furuki Y, Kai T, et al. Flux pinning properties of splayed columnar defects ranging from B parallel to c-axis to B parallel to ab-plane in GdBCO coated conductors [J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2014, 504: 53-56.

[18] Van Der Laan D C, Lu X F, Goodrich L F. Compact Gd-$Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductor cables for electric power transmission and magnet applications [J]. Superconductor Science and Technology, 2011, 24(4): 042001.

[19] Choi S M, Lee J W, Shin G H, et al. Characteristics of High-Jc GdBCO Coated Conductors Fabricated by the RCE-DR Process [J]. IEEE transactions on applied superconductivity, 2013, 23(3): 8001004.

[20] Gutierrez J, Llordes A, Gazquez J, et al. Strong isotropic flux pinning in solution-derived $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nanocomposite superconductor films [J]. Nature Materials, 2007, 6(5): 367-373.

[21] Matsushita T, Nagamizu H, Tanabe K, et al. Flux pinningproperties of BHO pinning centers at high magnetic fields in GdBCO coated conductors [J]. IEEE transactions on applied superconductivity, 2013, 23(3): 8000304.

[22] Inoue M, Yamaguchi Y, Sakakibara T, et al. Enhancement of In-Field Current Transport Properties in GdBCO Coated Conductors by $BaHfO_3$ Doping [J]. IEEE transactions on applied superconductivity, 2013, 23(3): 8002304.

[23] Feenstra R, Lindemer T B, Budai J D, et al. Effect of oxygenpressure on the synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films by post-deposition annealing [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(9): 6569-6585.

[24] Chu J, Zhao Y, Khan M Z, et al. Insight into the Interfacial Nucleation and Competitive Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Films as High-Performance Coated Conductors by a Fluorine-Free Metal-Organic Decomposition Route [J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(11): 6752-6762.