

正负错配纳米颗粒掺杂对 YBCO 薄膜性能影响的研究

王雅, 索红莉, 刘敏, 王田田, KAUSAR Shaheen, 徐燕, 马麟

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 利用低氟 MOD 工艺制备了 Ba_2YTaO_6 (BYTO) 单一纳米颗粒掺杂及 BYTO 和 LaAlO_3 (LAO) 双纳米颗粒共掺杂的 YBCO 复合薄膜。研究表明 BYTO 在 YBCO 薄膜中的最优掺杂量为 6mol%, 此时薄膜的自场 J_c 为 1.25 MA/cm^2 , 在 1.2 T 下获得的最大钉扎力为 3.02 GN/m^3 。共掺杂试验中引入与 YBCO 具有正错配度的 BYTO 粒子和负错配度的 LAO 粒子, 两者相互作用使有效掺杂总量提高至 10mol%。调整两种纳米粒子的配比发现 6mol% BYTO+4mol% LAO 掺杂的 YBCO 复合薄膜样品在外加磁场为 2 T 时, J_c 值高达 0.27 MA/cm^2 , 获得最大钉扎力时的磁场由纯 YBCO 薄膜的 0.42 T 提高至共掺杂的 1.6 T, 此时最大钉扎力为 5.6 GN/m^3 。正负错配纳米颗粒共掺杂有效地提高了 YBCO 复合薄膜在外加磁场下的超导性能。

关键词: 正负错配; 纳米颗粒; 钉扎力; 掺杂量

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Property of YBCO Films Doping with Positive and Negative Lattice Mismatch Nanoparticles

WANG Ya, SUO Hong-Li, LIU Min, WANG Tian-Tian, KAUSAR Shaheen, XU Yan, MA Lin

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

Abstract: The YBCO composite films doped with Ba_2YTaO_6 (BYTO) single nanoparticles and BYTO/ LaAlO_3 (LAO) double nanoparticles were prepared by low-fluorine MOD process. The result showed that the optimum doping amount of BYTO in YBCO film was 6mol%, when the self-field J_c of this film was 1.25 MA/cm^2 , and the maximum pinning force was 3.02 GN/m^3 at 1.2 T. In the co-doping experiment, BYTO particles with positive lattice mismatch with YBCO and LAO particles with negative lattice mismatch with YBCO were introduced, and the interaction between two particles increased effective doping amount up to 10mol%. With adjustment of the ratio of the two kinds of nanoparticles, it was found that the 6mol% BYTO+4mol% LAO-doped YBCO composite films had a J_c value as high as 0.27 MA/cm^2 when the magnetic field was 2 T. This magnetic field in which the maximum pinning force was obtained, increased from 0.42 T for pure YBCO to 1.6 T for codoping, in which the maximum pinning force was 5.6 GN/m^3 . The co-doping with positive and negative lattice mismatch nanoparticle effectively improves the superconductivity of YBCO composite film under applied magnetic field.

Key words: positive and negative lattice mismatch; nanoparticles; pinning force; doping amount

收稿日期: 2018-10-17; 收到修改稿日期: 2019-01-17

基金项目: 北京市自然科学基金(2171008); 国家自然科学基金(51571002); 北京市教育委员会科技发展总项目(KM201810005010)

Beijing Natural Science Foundation (2171008); National Natural Science Foundation of China (51571002); Beijing Municipal Education Commission Science and Technology Development Project (KM201810005010)

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

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 作为第二代高温超导材料的典型代表, 具有高临界温度、高导电能力、高的不可逆场的特点以及潜在的应用前景和价格优势, 自 1987 年被发现以来, 一直是全世界超导研究的重点和热点^[1-2]。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 $J_c \propto H^{-\alpha}$ (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。现在常用的方法是在薄膜中引入非超导相的纳米颗粒, 通过增加钉扎中心来改善性能^[3-4]。西班牙巴塞罗那 CSIC 实验室用 MOD 法在 YBCO 薄膜中引入了 BaZrO_3 纳米颗粒, 同时提高了 $H//c$ 轴和 $H \perp c$ 轴时薄膜的 J_c 值^[5-6]。德国 Dresden 用 MOD 法在 YBCO 薄膜中引入 BaHfO_3 纳米颗粒, 有效提高了薄膜的不可逆场和 J_c 值^[7-8]。但是, 当薄膜中的纳米颗粒含量过高时, 薄膜内应力增加, 极大地破坏了薄膜织构度, 使得薄膜性能迅速下降^[9]。本工作采用低氟 MOD 工艺制备了 Ba_2YTaO_6 (BYTO) 掺杂和 BYTO、 LaAlO_3 (LAO) 共掺杂的 YBCO 薄膜, 研究与 YBCO 具有正错配度的 BYTO 粒子和负错配度的 LAO 粒子同时掺杂对薄膜性能的影响。

1 实验方法

首先用传统的低氟 MOD 工艺制备阳离子浓度为 1.5 mol/L 的 YBCO 前驱液, 利用补偿法^[10], 在稀有气体气氛下向 Y、Ba 前驱液中加入一定量的乙醇钽, 得到 BYTO 前驱液, 然后将 BYTO 前驱液与 YBCO 前驱液混合, 配置阳离子浓度为 1.5 mol/L、BYTO 掺杂量为 20mol% 的 YBCO 复合前驱液。将以上两种溶液按照不同比例混合, 得到不同掺杂比例的 BYTO/YBCO 溶液。然后, 配置 20mol% LAO 掺杂的 YBCO 前驱液, 将上述三种前驱液按照不同比例混合, 并放到磁力加热搅拌仪上搅拌 1 h, 得到不同双掺配比的(BYTO+LAO)/YBCO 复合前驱液。

采用旋涂法将复合前驱液均匀涂覆在 LaAlO_3 单晶上, 旋涂转速为 6000 r/min, 涂覆时间为 1 min, 将湿膜放到红外干燥箱中干燥 10 min, 最后进行热处理, 即可得到 BYTO/YBCO 复合薄膜和(BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜。为了研究掺杂 YBCO 薄膜的微观结构、织构和表面形貌, 对制备的薄膜进行 XRD、 ϕ 扫描、 ω 扫描及 SEM 观察。采用标准四引线法检测薄膜的临界转变温度(T_c), 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)。Bean 模型的计算公式为:

$$J_c = \frac{20 \cdot \Delta M}{V a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)} \quad (1)$$

式中, ΔM 是磁滞回线的宽度, 单位是 $4\pi \times 10^{-7}$ H/m; a 和 b 分别是样品的长和宽($a < b$), 单位是 m; V 是薄膜的体积, 单位是 m^3 。

2 结果与讨论

2.1 BYTO/YBCO 复合薄膜的性能分析

BYTO 是一种具有双钙钛矿结构, 与 YBCO 晶格错配度为 +8.34% 的纳米颗粒。图 1 是低氟 MOD 法制备的 BYTO 掺杂的 YBCO 复合薄膜的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 制备的薄膜出现了较强的 (00 l) 方向的衍射峰, 未观察到 a 轴取向峰, 说明 BYTO/YBCO 复合薄膜整体织构良好。

为了研究 BYTO 掺杂量对薄膜织构的影响, 制备 BYTO 掺杂量为 4mol%、6mol%、8mol%、10mol% 和 20mol% 的 BYTO/YBCO 复合薄膜。测试薄膜的 (005) 面摇摆曲线, 表征其面外织构。图 2 为 BYTO/YBCO 复合薄膜的织构含量对比图。从图中可以看出, 当掺杂量在 10mol% 以内时, 掺杂薄膜的面外半高宽与纯 YBCO 相比有小幅度增大; 当掺杂量大于 10mol% 时, Ta 元素对薄膜织构的破坏度较大。说明掺杂量较小时, YBCO 薄膜面外取向受 BYTO 和 YBCO 之间晶格匹配差影响略有增加; BYTO 粒子含量过高, 薄膜内部产生较大的应力, 无法顺利外延基板双轴织构, 面外织构变差。对纯的 YBCO 薄膜及 4mol%、6mol%、8mol% 和 10mol% BYTO 掺杂的 YBCO 薄膜的超导性能进行测试, 图 3 是不同掺杂量的 BYTO/YBCO 复合薄膜在 77 K 下临界电流密度 J_c 和钉扎力 F_p 随外加磁场变化的曲线(钉扎力计算公式 $F_p = J_c \times B$), 磁场方向平行于 c 轴。从图中可以看出, 在外加磁场下, BYTO 掺杂薄

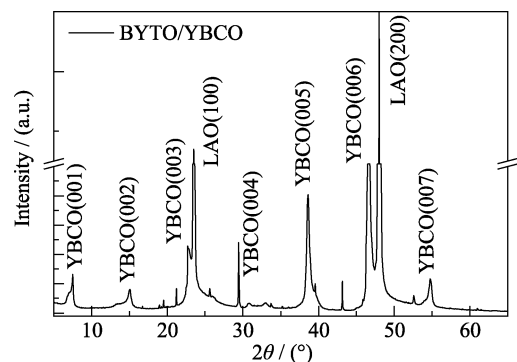


图 1 BYTO/YBCO 复合薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of BYTO/YBCO film

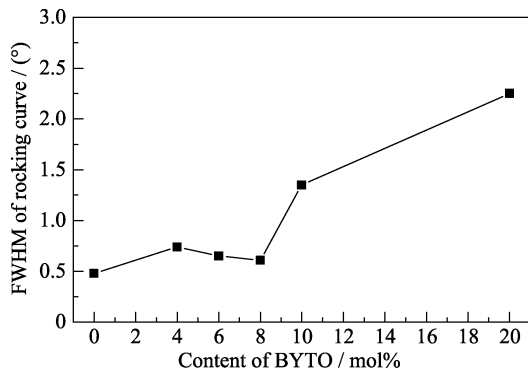


图 2 BYTO 纳米颗粒含量对 BYTO/YBCO 复合薄膜结构的影响

Fig. 2 Effect of the contents of BYTO nanoparticles on texture of BYTO/YBCO nanocomposite film

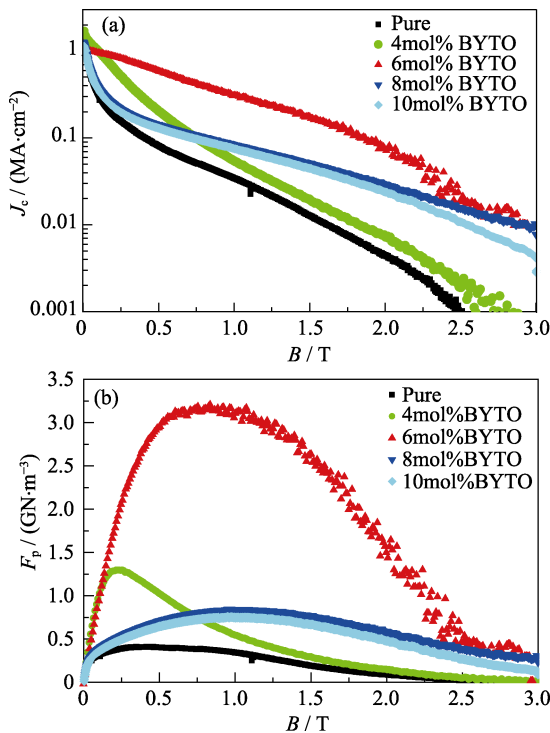


图 3 不同掺杂含量 BYTO/YBCO 复合薄膜的 J_c (a) 和 F_p (b) 随外加磁场的变化关系

Fig. 3 Field dependence of J_c (a) and F_p (b) values for BYTO/YBCO films with different doping contents

膜的 J_c 值均高于纯 YBCO 薄膜, 其中 6mol% BYTO/YBCO 薄膜样品显示了最优的性能, 在 0.7 T 下钉扎力达到 3.02 GN/m^3 , 是纯 YBCO 薄膜的 7.3 倍。当 BYTO 的掺杂量超过 6mol% 时, YBCO 的面外取向变差, 影响了电流的传输能力, 薄膜整体性能改善并不明显。BYTO 纳米颗粒的引入有效地增加了薄膜的人工钉扎中心, 提高了薄膜的场性能, 并且 BYTO 的最佳掺杂量在 6mol% 左右。

2.2 (BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜的性能分析

LAO 与 YBCO 的晶格错配度为 -1.51% , 单独掺

杂时, 可以在薄膜中产生拉应力, 引入有效钉扎中心, 提高薄膜性能^[11]。LAO 与 YBCO 有负错配度, BYTO 与 YBCO 有正错配度, 两种粒子在薄膜内引入应力的方向不同, 两种应力相互作用, 在引入大量晶格缺陷的同时, 可以保证整体织构度良好, 从而提高薄膜的超导性能。因此对 (BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜进行研究。

制备 BYTO 的掺杂量为 6mol%, LAO 的掺杂量分别为 2mol%、4mol%、6mol% 的 (BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜, 对双掺薄膜做 X 射线的 ϕ 扫描和 ω 扫描, 分析薄膜的织构度, 结果如图 4 所示。从图中可以发现, 当 BYTO 含量为 6mol%, LAO 含量为 0 至 4mol% 时, 薄膜的面内、面外半高宽值略微变化, LAO 含量由 4mol% 增加到 6mol% 时, 薄膜的面内、面外半高宽明显增大, 织构破坏严重。说明 BYTO 和 LAO 掺杂比例合适时, 不会对薄膜的织构度有太大影响, 原因在于两种粒子在薄膜中产生的应变大小不同, 掺杂比例合适时, 两种应变相抵消, 使得 YBCO 的晶格畸变变小, 对薄膜结构的破坏变小。

图 5 是上述样品的 SEM 照片, 从图中可以发现 6mol% BYTO/YBCO 薄膜表面比较致密, 析出物的颗粒较小, 6mol% BYTO+2mol% LAO 双掺薄膜表面疏松, 第二相颗粒的析出物明显增多, 并且粒径变大, 6mol% BYTO+4mol% LAO 双掺薄膜比较致密, 析出物尺寸大小不一, 开始出现 a 轴晶, 6mol% BYTO+6mol% LAO 双掺薄膜表面存在较多的 a 轴晶, 薄膜的连接性变差。说明当 BYTO 和 LAO 两种粒子的配比适当时, 薄膜的致密性变好, 但随着掺杂含量增加, 表面的析出物越来越多, 掺杂总量超过 10mol% 时, a 轴晶遍布薄膜表面。

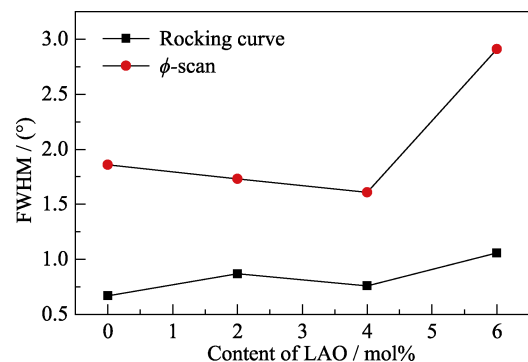


图 4 LAO 掺杂含量对 (BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜结构的影响

Fig. 4 Effect of the contents of LAO on texture of (BYTO+LAO)/YBCO nanocomposite film

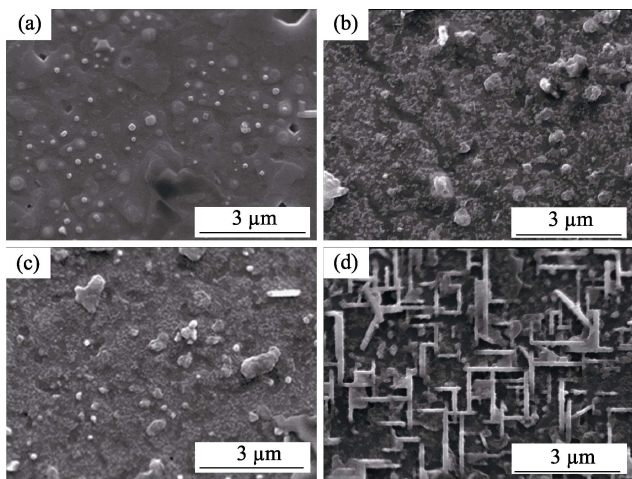


图 5 6mol% BYTO(a)、6mol% BYTO+2mol% LAO(b)、6mol% BYTO+4mol% LAO(c)、6mol% BYTO+6mol% LAO(d) 掺杂的 YBCO 复合薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of YBCO composite films doped with 6mol% BYTO (a), 6mol% BYTO + 2mol% LAO (b), 6mol% BYTO + 4mol% LAO (c), 6mol% BYTO + 6mol% LAO (d)

用 PPMS 系统对双掺薄膜的超导性能进行测试, 图 6 是不同掺杂含量双掺薄膜的临界电流密度 J_c 和磁通钉扎力 F_p 随磁场的变化曲线。6mol% BYTO+4mol% LAO 双掺薄膜在 2 T 磁场下的 J_c 值是 0.27 MA/cm^2 , 是 6mol% BYTO/YBCO 薄膜的 3.8 倍, 纯 YBCO 薄膜的 61 倍, 最大钉扎力是 5.6 GN/m^3 ,

是单掺薄膜的 1.9 倍, 纯 YBCO 薄膜的 14 倍, 最大钉扎力对应磁场由单掺薄膜的 0.42 T 变为 1.6 T, YBCO 薄膜在高场下的超导性能明显提高。从图中可以发现, 当两种粒子的掺杂总量大于 10mol% 时, 薄膜的 J_c 值低于纯 YBCO 薄膜, 说明当掺杂含量过高时, 薄膜内应力过大, 晶体无序度增加, 织构破坏严重。因此, 正负错配度纳米颗粒掺杂存在最优配比, 当掺杂总量很大时, 不利于薄膜超导性能的提高。

为了研究 BYTO 和 LAO 两种粒子掺杂总量为 10mol%, 不同掺杂比例对薄膜超导性能的影响, 测试 4mol% BYTO+6mol% LAO、6mol% BYTO+4mol% LAO、8mol% BYTO+2mol% LAO 双掺薄膜的 J_c 和 F_p , 如图 7 所示。6mol% BYTO+4mol% LAO、8mol% BYTO+2mol% LAO 薄膜在外加磁场下的临界电流密度均高于 6mol% BYTO/YBCO 薄膜。8mol% BYTO+2mol% LAO 薄膜的磁通钉扎力很强, F_p 最大值为 6 GN/m^3 , 但随着磁场增加, 下降趋势明显, 6mol% BYTO+4mol% LAO 薄膜最大钉扎力为 5.6 GN/m^3 , 并且随着磁场增加无明显下降趋势, 说明 6mol% BYTO+4mol% LAO 薄膜的配比是两种正负错配纳米颗粒的最优掺杂比例, 在提高掺杂总量的同时最大限度地提高了薄膜在高场下的超导性能, 使得薄膜有更高的不可逆场和磁通钉扎能力。

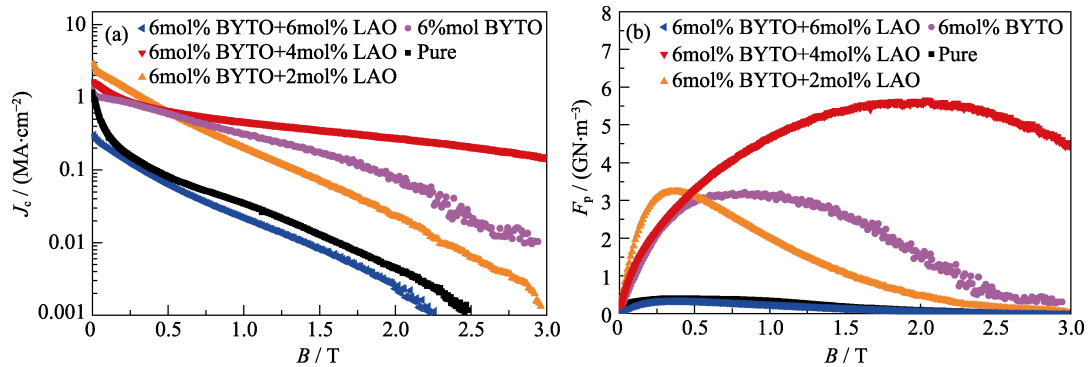


图 6 不同掺杂含量的(BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜的 J_c (a)和 F_p (b)随外加磁场的变化关系
Fig. 6 Field dependence of J_c (a) and F_p (b) values for (BYTO+LAO)/YBCO films with different doping contents

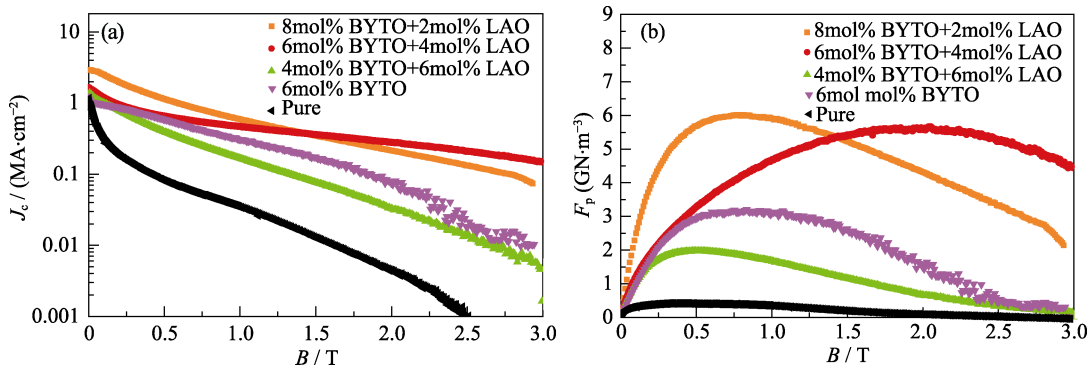


图 7 不同掺杂比例的(BYTO+LAO)/YBCO 复合薄膜的 J_c (a)和 F_p (b)随外加磁场的变化关系
Fig. 7 Field dependence of J_c (a) and F_p (b) values for (BYTO+LAO)/YBCO films with different doping ratio

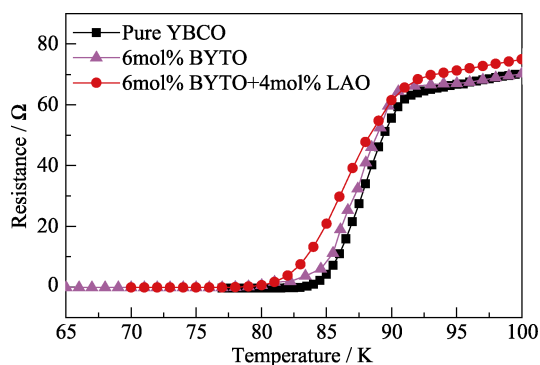


图 8 YBCO、6mol% BYTO、6mol% BYTO+4mol% LAO 薄膜电阻随温度的变化关系

Fig. 8 Dependence of resistance on temperature for the YBCO, 6mol% BYTO and 6mol% BYTO+4mol% LAO films

图 8 是用四引线法测量的纯 YBCO 薄膜、6mol% BYTO 单掺薄膜和 6mol% BYTO+4mol% LAO 双掺薄膜的电阻随温度的变化关系。从图中可以发现, 纯 YBCO 薄膜的 T_c 是 87.8 K, 转变宽度 $\Delta T_c=5.1$ K; 单掺复合薄膜的 T_c 是 87.4 K, 转变宽度 $\Delta T_c=6.2$ K; 双掺复合薄膜的 T_c 是 86.1 K, 转变宽度 $\Delta T_c=6.9$ K。随着掺杂量的增加, 薄膜的超导转变温度降低, 转变宽度增加。复合薄膜中由于掺杂量太大存在弱超导相, 会使得临界转变温度降低, 但 6mol% BYTO+4mol% LAO 双掺薄膜的转变温度相比于纯 YBCO 薄膜改变不大, 不会影响薄膜的应用。

3 结论

采用低氟 MOD 工艺, 制备不同比例掺杂的 BYTO/YBCO 薄膜, 研究发现当 BYTO 掺杂量为 6mol% 时, 复合薄膜具有良好的面内面外织构, 1 T 磁场下的 J_c 值为 0.31 MA/cm^2 , 是纯 YBCO 薄膜的 9.1 倍。但当掺杂量继续增加时薄膜性能会迅速下降。制备 BYTO 和 LAO 共掺杂的 YBCO 薄膜, 研究发现, 6mol% BYTO+4mol% LAO 双掺薄膜在外加磁场为 2 T 时 J_c 值为 0.27 MA/cm^2 , 是 BYTO 单一掺杂薄膜的 3.8 倍, 是纯 YBCO 薄膜的 61 倍, 大幅度提高了薄膜在外加磁场下的超导性能。由于 BYTO 与 YBCO 错配度为正, LAO 与 YBCO 错配度

为负, 两者产生相互作用, 整体应力抵消, 使得局部畸变增大, 所以进一步提高了薄膜的不可逆场和临界电流密度。研究表明正负错配纳米颗粒双掺杂相比单掺杂可以进一步提高薄膜在外加磁场下的超导性能, 促进 YBCO 薄膜的实用化发展。

参考文献:

- [1] DING F Z, GU H W, LV X D, *et al.* Research progress on magnetic flux pinning of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high temperature superconducting coating. *Chinese Journal of Rare Earth*, 2008, **26(5)**: 613–623.
- [2] OBRADORS X, PUIG T, RICART S, *et al.* Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films based on trifluoroacetate solutions. *Superconductor Science & Technology*, 2012, **25(12)**: 123001.
- [3] HUANG J, LI L, WANG X, *et al.* Enhanced flux pinning properties of YBCO thin films with various pinning landscapes. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, **27(4)**: 1–5.
- [4] PALAU A, VALLES F, ROUCO V, *et al.* Disentangling vortex pinning landscape in chemical solution deposition superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films and nanocomposites. *Superconductor Science & Technology*, 2018, **31(3)**: 034004.
- [5] FROLOVA A, POMPEO N, RIZZO F, *et al.* Analysis of transport properties of MOD YBCO films with BaZrO_3 as artificial vortex pinning centers. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2016, **26(3)**: 1–5.
- [6] 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.
- [7] HORITA H, TERANISHI R, YAMADA K, *et al.* Miniaturization of BaHfO_3 nanoparticles in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -coated conductors using a two-step heating process in the TFA-MOD method. *Superconductor Science Technology*, 2017, **30(2)**: 025022.
- [8] MOLINALUNA L, DUERRSCHNABEL M, TURNER S, *et al.* Atomic and electronic structures of BaHfO_3 -doped TFA-MOD-derived $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *Superconductor Science & Technology*, 2015, **28(11)**: 115009.
- [9] DADRAS S, DEGHANI S, DAVOUDINIYA M, *et al.* Improving superconducting properties of YBCO high temperature superconductor by graphene oxide doping. *Materials Chemistry & Physics*, 2017, **193**: 496–500.
- [10] MAO L, SUO H L, LIU M, *et al.* Effect of Nb^{5+} -doped YBCO film synthesized by low-fluorine MOD method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(9)**: 956–960.
- [11] XU Y, SUO H L, ZHAO Y, *et al.* J_c enhancement by La-Al-O doping in Y-Ba-Cu-O films both in self-field and under magnetic field. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2016, **26(3)**: 1–4.