文章编号:1000-324X(2023)02-0199-06

DOI: 10.15541/jim20220302

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>薄膜的 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备 及超导特性研究

陈明月,颜志超,陈静,李敏娟,刘志勇,蔡传兵

(上海大学 理学院, 物理系, 上海市量子与超导新物态前沿科学基地, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

摘要: 传统三氟乙酸金属有机化学溶液沉积法(TFA-MOD)制备 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBCO)超导层, Ba 倾向于与 F 结合, 从而避免 BaCO<sub>3</sub> 的形成。本工作开展了新型基于 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> 途径的化学溶液法生长 YBCO 超导薄膜的研究。重点 研究了添加 Cl 对 YBCO 薄膜晶粒取向、微观结构和超导性能的影响,并通过生长反应的热化学计算,分析了 BaCl<sub>2</sub> 途径 YBCO 薄膜的物相转变机制。结果表明:添加 Cl 有利于抑制 *a* 轴晶粒取向,促进 *c* 轴晶粒成核。添加 Cl 的 YBCO 双层膜起始转变温度(*T*<sub>c-onset</sub>)没有明显变化,约为 89.6 K,其临界电流密度(*J*<sub>c</sub>)显著提升, *J*<sub>c</sub>达到 2.07 MA/cm<sup>2</sup> (77 K,自场)。此外,生长反应过程的物相转变分析表明 Cl 优先与 Ba 结合形成 BaCl<sub>2</sub>,有效避免 BaCO<sub>3</sub> 的形成。本研究结果表明:添加 Cl 对制备 YBCO 超导厚膜有促进作用,这为 MOD 法制备 YBCO 提供了一种新思路。

关 键 词: YBCO 薄膜; MOD 法; Cl 添加; 物相转变

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Thin Film: Preparation by BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD Method and Superconducting Property

CHEN Mingyue, YAN Zhichao, CHEN Jing, LI Minjuan, LIU Zhiyong, CAI Chuanbing

(Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Shanghai Frontiers Science Center of Quantum and Superconducting Matter States, Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Conventional trifluoroacetic acid metal organic chemical solution deposition (TFA-MOD) method for the preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> (YBCO) superconducting layers follows the BaF<sub>2</sub> growth mechanism. In this work, a novel chemical solution method based on BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> pathway for the growth of YBCO superconducting thin films was carried out. The effects of Cl addition on grain orientation, microstructure and superconductivity of YBCO thin films were investigated, and mechanism of the phase transition of YBCO thin films in the BaCl<sub>2</sub> pathway was explored by thermochemical calculations of the growth reaction. The results show that the Cl addition inhibits *a*-axis grain orientation and promotes nucleation of *c*-axis grains. Onset transition temperature ( $T_{c-onset}$ ) of the YBCO 2-layer film is about 89.6 K without significant change after Cl addition . But its critical current density ( $J_c$ ) is significantly increased to 2.07 MA/cm<sup>2</sup> (77 K, self-field). Meanwhile, the phase transition of the growth reaction process shows that Cl is preferentially combined with Ba to form BaCl<sub>2</sub> as much as possible, effectively avoiding the formation of BaCO<sub>3</sub>. All

通信作者: 蔡传兵, 教授. E-mail: cbcai@t.shu.edu.cn

CAI Chuanbing, professor. E-mail: cbcai@t.shu.edu.cn

收稿日期: 2022-05-29; 收到修改稿日期: 2022-06-24; 网络出版日期: 2022-09-15

基金项目:国家自然科学基金(52172271);中国科学院战略性先导科技专项(XDB25000000)

National Natural Science Foundation of China (52172271); Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB25000000)

作者简介: 陈明月(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: Chenmingyue@shu.edu.cn CHEN Mingyue (1996-), female, Master candidate. E-mail: Chenmingyue@shu.edu.cn

results of this study indicate that Cl addition facilitates preparation of YBCO superconducting thick films, and provides a new idea for the preparation of YBCO by MOD method.

Key words: YBCO thin film; MOD method; Cl addition; phase transition

目前常采用化学溶液沉积法动态连续化制备 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(REBCO, RE=Y, Sm, Gd 等)超导薄膜<sup>[1]</sup>。 Gupta 等<sup>[2]</sup>首先使用含氟的三氟乙酸金属盐, 它在热 解处理过程中形成一种氟化物的中间过渡相, 在湿 氧、温度高于 650 ℃下有效排出 F<sup>[3-5]</sup>, 避免 BaCO<sub>3</sub> 的出现、被称为三氟乙酸金属有机沉积法 (TFA-MOD)。不同氟含量的前驱液制备 YBCO 超导 薄膜,研究发现即使F含量很低,Ba仍然更倾向于与 F先结合,同样可以起到避免 BaCO,形成的作用<sup>[6-8]</sup>。 TFA-MOD 技术制备 REBCO 带材效率较低, 各工艺 参数有效控制窗口小,且在商业化的实际应用中 YBCO 的载流能力仍有待提升。人们试图通过增加 薄膜厚度[9-11]、引入钉扎中心[12-15]等手段提高超导载 流能力,但制备 YBCO 厚膜,首先要解决"厚度效应" 的问题<sup>[16-19]</sup>。MOD 法制备 YBCO 厚膜时, 薄膜厚 度仅是初始凝胶膜的一半左右,在高温烧结过程中 产生的干燥应力最终通过裂纹形式释放掉[20]。此外, 采用 MOD 法制备的 YBCO 厚膜的 a 轴晶粒过多的 现象也十分严重[21]。

引入钉扎中心生成非晶态相的同时往往还会导 致薄膜 c 轴取向退化和薄膜表面形貌变得粗糙。 2014年, Motoki 等<sup>[22]</sup>报道了 Cl 掺杂 YBCO 薄膜, 其 内部生长出小纳米晶体 Ba2Cu3O4Cl2(简称 Ba2342), 不仅提高了 YBCO 薄膜的结晶度, 而且有效改善了 薄膜的磁通钉扎特性。进一步研究表明, Cl 掺杂可 以拓宽 YBCO 薄膜的合成条件,在 740 ℃下成功烧 结获得临界电流值 J<sub>c</sub>>100 A/cm (77 K, 0 T)的薄膜。 与无氟 MOD 工艺(FF-MOD)相比, CI 掺杂样品的晶 化温度可降低~50 ℃<sup>[23]</sup>。Setoyama 等<sup>[24]</sup>研究发现在 YBCO 块材制备过程中引入氯离子, 可以有效提高 YBCO 超导相的结晶度并改善块体的均匀性。但 Cl 对 YBCO 成相的内在作用机理尚未明确, Cl 与 F 同 是卤族元素, 二者具有相似的化学性质, Cl 是否也 会优先与 Ba 结合从而避免 BaCO, 的形成, 还有待 进一步研究。

本工作在 MOD 法制备 YBCO 超导层的基础上, 开展了新型 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法生长 YBCO 超导薄 膜的研究。重点研究了添加 Cl 对 YBCO 薄膜晶粒 取向、微观结构和超导性能的影响;通过分析生长 反应的吉布斯自由能变化,探究 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法 YBCO 薄膜的物相转变机制。

## 1 实验方法

本研究通过无氟钇盐、三氟乙酸钡和无氟铜盐 配制成超低氟前驱液,其中氟含量为 23%,采用 MOD 法制备 Cl 添加 YBa2Cu3O7-δ薄膜。溶液化学 计量比为 Y:Ba:Cu:Cl=1.0:2.1:3.15:0.1, 将乙 酸钇和乙酸铜溶解于丙酸和去离子水中,将乙酸钡溶 解于三氟乙酸和去离子水中, 通过盐酸引入 Cl 离子, 搅拌和多次蒸馏后得到总阳离子浓度为 2.5 mol/L 的 前驱液。在 Hastelloy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IBAD-MgO/Epi-MgO/LaMnO3 上用提拉法制备前驱膜, 然后进行低 温热处理,得到低温热解膜。重复一遍涂覆和低温热 处理,可得到双层膜。在 780 ℃进行高温处理,单 层厚膜保温 120 min, 双层厚膜保温 180 min。高温 热解阶段在潮湿的氧分压为150×10<sup>-6</sup>的混合氮气和 氧气流动气氛中进行。气体流速控制在 0.2 L/min 左 右,水浴温度为 30 ℃,相应的水分压为 4.24×10<sup>3</sup> Pa。 最后降温到 450 ℃, 在流动氧气中保温 90 min。升 温/降温速率分别为 25、10 ℃/min。最终得到单层 (0.6 µm 厚)和双层(1.2 µm 厚)的超导薄膜。

通过 X 射线衍射仪的 θ-2θ 和ω扫描表征 YBCO 薄膜的相纯度和织构取向。采用拉曼光谱确定其内 部成分和取向,并使用场发射扫描电子显微镜 (SEM)检查薄膜表面形貌。基于超导体自身完全抗 磁性的特点,使用临界电流密度扫描仪测量样品在 77 K 自场下的临界电流密度 J<sub>c</sub>值。借助磁学测量系 统 MPMS 进一步测量薄膜的 *M-T* 曲线和 *M-H* 曲线, 并用 Bean 模型计算出样品在不同外加磁场下的临 界电流密度 J<sub>c</sub>值。

## 2 结果与讨论

## 2.1 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法 YBCO 薄膜物相表征

采用 XRD 对样品进行物相分析,由图 1 可见 YBCO(001)择优取向生长,未检测到二次相如 Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>晶粒的相关衍射峰。随着薄膜厚度的增 加,未添加 Cl 的双层膜出现 a 轴取向(200)峰,而添 加 Cl 双层膜依旧保持良好的 c 轴取向。通过薄膜的 平面外 ω 扫描来检测其双轴织构质量,图 2(a)中未 添加和添加 Cl 的 YBCO 双层膜(005)的 ω 扫描的半 高宽(FWHM)值分别为 1.44°和 1.08°, 说明了添加 Cl 的双层膜具有高度定向的 c 轴织构。此外, 采用 拉曼图谱来确定其内部成分和取向, 如图 2(b)所示, 其结果说明添加 Cl 的 YBCO 双层膜具有很好的 c 轴取向优势。

图 3(a, b)中未添加 Cl 的低温热解膜表面比较光 滑且无裂纹,而添加 Cl 的 YBCO 单层膜表面容易形 成褶皱、气泡等不良形貌。图 3(c, d)是高温晶化后表 面形貌,未添加 Cl 的样品表面较为平整。而添加 Cl 的 样品表面较粗糙,未发现大颗粒物如 Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>



图 1 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备的 YBCO 单层和双层膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of YBCO 1- and 2-layered films prepared by the BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD method



图 2 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备的 YBCO 双层膜的(a) ω 扫描 XRD 谱图和(b)拉曼光谱图

Fig. 2 (a)  $\omega$  scan XRD patterns and (b) Raman spectra of YBCO 2-layered films prepared by BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD method



图 3 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备的 YBCO 单层膜和晶化膜的 SEM 照片(插图为 EDS 扫描结果)

Fig. 3 SEM images of 1-layered and crystallized YBCO film prepared by the  $BaCl_2/BaF_2$ -MOD method

Low-temperature pyrolysis film of (a) Cl free and (b) Cl addition; YBCO crystallized film of (c) Cl free and (d) Cl addition, (e) corresponding EDS result of the white cycle area in Fig(d)

晶粒,这与XRD分析结果一致。对图3(d)添加Cl的 YBCO 单层膜的白色圆圈区域进行 EDS 元素分析, 结果如图3(e)所示, Cl元素的含量几乎为零。Cl在热 解过程中可能以氯化钡固溶体的形式存在, BaCl<sub>2</sub>与 水蒸气反应, Cl最终以 HCl的形式被排出材料体系。 Cl与F是化学性质相似的卤族元素, BaCl<sub>2</sub>作为中间 相的作用机制类似于 BaF<sub>2</sub>过程。

图 4(a, c)显示,未添加 Cl 的 YBCO 双层膜在高 温烧结的过程中会产生干燥应力,并且膜的厚度越 大干燥应力就越大,最终需要通过裂纹的形式释放。 除了裂纹问题,未添加 Cl 的双层膜 *a* 轴晶粒问题也 十分严重。而添加 Cl 的 YBCO 双层膜能释放薄膜厚 度增加过程中产生的内应力,有效缓解"厚度效应" 的影响,从而获得均匀且致密表面形貌良好的超导 薄膜。

## 2.2 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法 YBCO 薄膜的超导 特性

采用感应法测 YBCO 薄膜在 77 K 自场下的感应 J<sub>c</sub>。如图 5 所示,无添加 Cl 和 BaCl<sub>2</sub> 途径的 YBCO



图 4 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备的 YBCO 双层膜的 SEM 照片 Fig. 4 SEM images of YBCO 2-layered films prepared by the BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD method

(a, c) Cl free and (b, d) Cl addition, different magnification



图 5 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备的 YBCO 单层和双层薄膜的 临界电流密度特性

Fig. 5 Critical current density characteristics of YBCO 1- and 2-layered films prepared by the BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD method

单层膜的 *J*<sub>c</sub>分别为 1.33、0.64 MA/cm<sup>2</sup> (77 K, 自场)。 BaCl<sub>2</sub> 途径的 YBCO 单层膜表面形成不良形貌持续影 响到最终的 YBCO 薄膜, 其 *J*<sub>c</sub>大大降低。而添加 Cl 对 双层膜的 *J*<sub>c</sub> 有所提升, 无 Cl 添加和 BaCl<sub>2</sub> 途径的 YBCO 双层膜的 *J*<sub>c</sub> 大小分别为 1.21、2.07 MA/cm<sup>2</sup> (77 K, 自场)。

YBCO 双层膜的磁化强度随温度变化曲线如图 6 所示,添加 Cl 的 YBCO 双层膜的起始转变温度 (*T*<sub>c-onset</sub>)约为 89.6 K,与未添加 Cl 样品的 *T*<sub>c-onset</sub>相比 基本无太大变化。研究发现,由于添加 Cl 的 YBCO 双层膜具有更好的表面形貌和薄膜织构,因此超导 抗磁相明显多于未添加 Cl 的样品。

如图 7 所示,在 30 和 77 K 的不同外场下添加 Cl 的 YBCO 单层膜的临界电流密度 J。值相比无添加 Cl 的样品较低,添加 Cl 对单层膜超导性有不同程度 的抑制作用,除了不良形貌的影响,还可能来自于



图 6 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备的 YBCO 双层膜的磁化强度 的温度依赖性

Fig. 6 Temperature dependence of magnetization intensity of YBCO 2-layered films prepared by the BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD method

 $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 = 10^3 \text{ emu}$ 

盐酸对金属基底的腐蚀损伤。同时,在不同外加磁场下,BaCl2途径的YBCO双层膜的临界电流密度Jc值相比无添加Cl的样品均有所提升。添加Cl的YBCO双层膜的织构良好且性能优异。

### 2.3 BaCl2途径 YBCO 薄膜的物相转变机制

在热解过程中,水蒸气与氯化物固溶体发生 反应释放出 HCl 气体。通过对排 Cl 反应的热力学 分析,了解成核前烧结过程中的相变,可能发生的 反应如下:

$$YCl_3(s) + \frac{3}{2}H_2O(g) = \frac{1}{2}Y_2O_3(s) + 3HCl(g)$$
 (1)

$$CuCl_{2}(s) + H_{2}O(g) = CuO(s) + 2HCl(g)$$
(2)

 $BaCl_{2}(s) + H_{2}O(g) = BaO(s) + 2HCl(g)$ (3)

可以计算不同温度和气体分压下反应(1~3)的 吉布斯自由能变化( $\Delta G$ )。实验过程中水蒸气的分压 为 4.24×10<sup>3</sup> Pa, HCl 的分压随温度和水分压的变 化而变化, 假设  $p_{\rm HCl}^2 / p_{\rm H_2O}$ 的比为 1、1×10<sup>-8</sup> 和 1×10<sup>-13[25-26]</sup>。当  $p_{\rm HCl}^2 / p_{\rm H_2O}$ =1 时,如图 8(a)所示,反 应(1)的 $\Delta G$  在 720 K(447 °C)附近开始小于零,反应 自发向右进行, YCl<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 反应生成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并释放出 HCl 气体。随着  $p_{\rm HCl}^2 / p_{\rm H_2O}$ 的比值降低到 1×10<sup>-8</sup> 时, 如 图 8(b) 所示,反应 (1~2)的  $\Delta G$  在较低温如 420 K(147 °C)就可能自发向右进行,但此时反应(3) 的 BaCl<sub>2</sub> 氧化过程仍未进行。这意味着较高浓度的 HCl 会抑制反应向右进行,因此固溶体的演化过程 受 Cl 向外扩散控制。随着温度升高, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CuO 会 继续反应生成 Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,为后续 YBCO 成核做准备。

随着 HCl 气体的排出,  $p_{HCl}^2 / p_{H_2O}$ 的比值降低 到 1×10<sup>-13</sup> 时, 如图 8(c)所示, 反应(3)的 $\Delta G$  在 950 K



图 7 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法制备 YBCO 单层和双层薄膜在不同温度下 J<sub>c</sub>的场依赖性 Fig. 7 Field dependence of J<sub>c</sub> at different temperatures for YBCO 1- and 2-layered films prepared by the BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD method

(a, b) 1-layer film at 30 and 77 K; (c, d) 2-layer films 30 and 77 K, respectively





(a)  $p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H,O}} = 1$ ; (b)  $p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H,O}} = 1 \times 10^{-8}$ ; (c)  $p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H,O}} = 1 \times 10^{-13}$ 

(677 ℃)附近BaCl<sub>2</sub>开始与H<sub>2</sub>O反应生成BaO和HCl。 因此氯化物与水反应的先后顺序是:YCl<sub>3</sub>>CuCl<sub>2</sub>> BaCl<sub>2</sub>。BaCl<sub>2</sub>具有更好的稳定性,所以Cl会优先与 Ba结合形成BaCl<sub>2</sub>,有效避免形成BaCO<sub>3</sub>。达到晶化 温度时,BaO会与之前形成的中间相Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>迅速反 应生成YBCO。"BaCl<sub>2</sub>"途径下形成YBCO的反应方 程式为:

$$\frac{1}{2}Y_{2}Cu_{2}O_{5} + 2BaCl_{2} + 2CuO + 2H_{2}O =$$
  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> + 4HCl (4)

## 3 结论

本研究提出改进的 BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法 YBCO 薄膜生长工艺,即在超低氟 MOD 工艺中,通过添加 盐酸引入 Cl 离子, 研究 BaCl<sub>2</sub> 途径的单层和双层 YBCO 超导薄膜的生长及超导特性。添加 Cl 的 YBCO 单层前驱薄膜表面容易形成褶皱等不良形貌, 并对最终 YBCO 超导薄膜性能影响较大, 表现为 J<sub>c</sub> 降低。BaCl<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-MOD 法可促进 YBCO 双层膜生长, 有效释放薄膜厚度增加过程中产生的内应力, 对制 备 YBCO 超导厚膜有促进作用。通过物相转变分析, 得出氯化物与水反应的先后顺序是: YCl<sub>3</sub>>CuCl<sub>2</sub>> BaCl<sub>2</sub>,明确了 Cl 会尽可能优先与 Ba 结合, 从而有 效避免了 BaCO<sub>3</sub>的形成。

#### 参考文献:

 PINTO V, CELENTANO G, TOMELLINI M, et al. Heterogeneous nucleation of YBCO via fluorine based MOD process: thermodynamic and kinetic approach. *Superconductor Science and Technology*, 2020, **33(11):** 115006.

- [2] GUPTA A, JAGANNATHAN R, COOPER E I, et al. Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors. *Applied Physics Letters*, 1988, 52(24): 2077.
- [3] SMITH J A, CIMA M J, SONNENBERG N, et al. High critical current density thick MOD-derived YBCO films. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 1999, 9(2): 1531.
- [4] YOSHIZUMI M, WESOLOWSKI D, CIMA M J, et al. Determination of HF partial pressure during ex situ conversion of YBCO precursors. *Physica C Superconductivity and its Applications*, 2005, 423(3/4): 75.
- [5] DOU W, LIU Z, PENG C, et al. Phase transition during heat treatment of precursor before YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> nucleation in TFA-MOD method. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016, 29(8): 1997.
- [6] LI M J, LIU Z Y, BAI C Y, et al. Artificial control for nucleation and growth rate of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> coated conductors prepared by low fluorine chemical solution deposition. *Physica C Superconductivity* and Its Applications, 2017, 537(15): 29.
- [7] LI M J, YANG W T, SHU G Q, et al. Controlled-growth of film using modified low-fluorine chemical solution deposition. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2015, 25(3): 6601804.
- [8] 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. *Superconductor Science and Technology*, 2014, 27(5): 055006.
- [9] YAMADA Y, ARAKI T, KUROSAKI H, et al. Development of high critical current TFA-MOD YBCO coated conductors. AIP Conference Proceedings, 2002, 614(1): 631.
- [10] TOKUNAGA Y, HONJO T, IZUMI T, et al. Advanced TFA-MOD process of high critical current YBCO films for coated conductors. *Cryogenics*, 2004, 44(2004): 817.
- [11] HONJO T, FUJI H, NAKAMURA Y, et al. Growth mechanism of Y123 film by MOD-TFA method. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 2002, 66(3): 151.
- [12] FOLTYN S R, WANG H, CIVALE L, et al. Overcoming the barrier to width superconducting coatings. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(16): 348.
- [13] CHENG C H, ZHAO Y, FENG Y, et al. Superconductors with nanoscale flux pinning centres. Springer Berlin Heidelberg, 2005 (Chapter 16): 619.
- [14] ZHAO Y, CHENG C H, WANG J S. Flux pinning by NiO-induced nano-pinning centres in melt-textured YBCO superconductor. *Superconductor Science and Technology*, 2005, **18(2)**: S43.

- [15] MATSUMOTO K, HORIDE T, ICHINOSE A, et al. Critical current control in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.δ</sub> films using artificial pinning centers. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(1): 890.
- [16] JHA A K, KHARE N, PINTO R, et al. Interface engineering using ferromagnetic nanoparticles for enhancing pinning in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin film. Journal of Applied Physics, 2011, 110(11): 631.
- [17] WU X D, FOLTYN S R, ARENDT P, et al. Preparation of high quality YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thick films on flexible Ni-based alloy substrates with textured buffer layers. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 1995, 5(2): 2001.
- [18] FOLTYN S R, JIA Q X, ARENDT P N, *et al.* Relationship between film thickness and the critical current of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$ </sub> coated conductors. *Applied Physics Letters*, 1999, **75(23)**: 3692.
- [19] GROVES J R, ARENDT P N, FOLYN S R, et al. High critical current density YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-3</sub> thick films using ion beam assisted deposition MgO bi-axially oriented template layers on nickelbased superalloy substrate. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(08): 2175.
- [20] KANG B W, GOYAL A, LEE F L, *et al.* Comparative study of thickness dependence of critical current density of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-ô</sub> on (100) SrTiO<sub>3</sub> and on rolling-assisted biaxially textured substrates. *Journal of Materials Research*, 2002, **17(7):** 1750.
- [21] LI Q, ZHANG W, SCHOOP U, et al. Progress in solution-based YBCO coated conductor. *Physica C*, 2001, 357(2): 987.
- [22] MOTOKI T, SHIMOYAMA J I, YAMAMOTO A, et al. Dramatic effects of chlorine doping on J<sub>c</sub> and microstructure of fluorine-free MOD Y123 thin films. Superconductor Science and Technology, 2014, 27(9): 095017.
- [23] MOTOKI T, IKEDA S, HONDA G, et al. Dramatic effects of chlorine addition on expanding synthesis conditions for fluorinefree metal-organic decomposition YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films. Applied Physics Express, 2017, 10(2): 023102.
- [24] SETOYAMA Y, SHIMOYAMA J I, OGINO H, et al. Improved superconducting properties of YBCO melt-solidified bulks by addition of Ba-Cu-O-Cl. *IEEE Transactions on Applied Supercon*ductivity, 2016, 26(3): 7200304.
- [25] DOU W Z, LIU Z Y, CAI C B, et al. Phase transition during sintering process before nucleation of TFA-MOD YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films. IEEE International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices, IEEE, 2016, DOI: 10.1109/ ASEMD.2015.7453668.
- [26] CHAN S W, BAGLEY B G, GREENE L H, et al. Effect of the post-deposition processing ambient on the preparation of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> coevaporated thin films using a BaF<sub>2</sub> source. *Applied Physics Letters*, 1988, **53(15)**: 1443.