

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 涂层导体超导厚膜的结构演化 和超导性能研究

陈宇<sup>1</sup>, 王文涛<sup>1</sup>, 吴赞<sup>1</sup>, 韩磊磊<sup>1</sup>, 王铭<sup>2</sup>, 陈嘉俊<sup>1</sup>, 赵勇<sup>1,3</sup>

(1 磁浮技术与磁浮列车教育部重点实验室西南交通大学材料科学与工程学院, 四川成都 610031)

(2 西南交通大学物理科学与技术学院, 四川成都 610031)

(3 福建师范大学物理与能源学院, 福建福州 350117)

**摘要:** REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 高温超导涂层导体 (即第二代高温超导带材) 具有优异的有场载流特性和力学性能, 在电力、交通、医疗和军事等领域具有潜在的应用前景, 近年来受到国内外超导研究团队的广泛关注。提高涂层导体中超导层厚度有利于增强超导电流传输能力和增大工程临界电流密度, 是降低二代带材应用成本的主要途径之一。临界电流密度 ( $J_c$ ) 随膜厚增大而下降的“膜厚效应”是阻碍高品质超导厚膜研制所面临的主要问题。本文主要介绍了 YBCO 厚膜的制备方法和外延生长机理, 讨论了影响  $J_c$  的各种因素和提高  $J_c$  的主要途径, 并综述了国际主要研究团队在 YBCO 厚膜方面的最新研究进展。

**关键词:** YBCO 涂层导体; 超导厚膜; 膜厚效应; 结构演化; 临界电流密度

**中图分类号:** TM26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)0?-0??-0?

自从在铜氧化物中发现达到 90 K 的超导转变温度以来, 以 YBCO 为代表的 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (REBCO, RE 为 Y 或稀土元素) 超导材料受到了广泛关注, 开辟了高温超导研究的新纪元。与块材相比, YBCO 涂层导体 (带材) 具有更高的临界电流密度 ( $J_c$ )、不可逆场和优异的力学性能, 在超导磁体、传输电缆和电子器件方面有广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。

近十多年来, 国内外投入大量人力、物力和资金研发 REBCO 带材, 取得了长足的进展。日本 Fujikura 公司、SuperPower 公司和上海超导公司制备的 REBCO 带材在 4.2 K、磁场大于 15 T 时, 非铜临界电流密度是 Nb<sub>3</sub>Sn 的两倍<sup>[5]</sup>, 显示了带材在低温高场下的应用潜力。我国上海超导、上创超导和东部超导公司分别基于脉冲激光沉积技术、化学溶液沉积技术和金属有机物化学气相沉积技术研制出了高临界电流 ( $I_c$ ) 的 REBCO 超导带材, 有力地支撑了超导电机、超导故障限流器和超导电缆等示范工程。然而, 提高临界电流和机械性能仍是 REBCO 带材实用化过程中面临的重要问题。REBCO 带材的  $I_c$  主要由其  $J_c$  和 REBCO 超导层厚度  $t$  决定, 定义为  $I_c(B, T) = J_c(B, T) t$ 。在  $J_c$  一定的情况下, 超导层厚度越大, 带材  $I_c$  就越高。反之, 当  $t$  不变时, 增加  $J_c$  就可以提高  $I_c$ 。因此, 可以从提高临界电流密度和超导层厚度两方面来提高带材的临界电流。目前, 在 77K 自场条件下, 能够获得最大  $J_c$  (约 10 MA/cm<sup>2</sup>)<sup>[6]</sup> 的膜厚

基本限制在 200 nm 左右, 单位宽度的带材仅能传输约 200 A 的超导电流, 无法满足超导强电领域的应用需求。由此, 增加超导层厚度成为提升带材载流能力和降低制造成本的主要途径之一。

事实上, 科研人员发现临界电流密度会随着膜厚的增加而逐渐下降<sup>[7-9]</sup>, 这种现象被称为“膜厚效应”。尽管“膜厚效应”在十几年前已经被发现, 但攻克这一难题仍然是当前涂层导体领域面临的主要挑战之一。研究发现, 随着膜厚增加, a 轴和多晶取向晶粒的体积分数逐渐增大, 膜中厚度超过 2 μm 以上的部分几乎不能承载电流, 从而导致厚膜的整体  $J_c$  降低。超导层与缓冲层间的元素扩散, 超导层随厚度增加呈现的微观结构恶化、结晶度降低和表面粗糙度增大是诱发“膜厚效应”的主要原因<sup>[10-12]</sup>。

目前, 针对“膜厚效应”尚无明确的理论解释, 这主要是因为厚膜中控制成核和生长是极其复杂的问题。因此, 深入研究厚膜的外延生长过程, 阐明织构转化和微结构演变对临界电流的调控机制, 对低成本、高性能 REBCO 超导带材的实用化具有重要意义。本文综述了 YBCO 厚膜的主要制备方法和外延生长机理, 介绍了厚膜织构生长、微结构演化、界面反应和厚膜临界电流密度提升方面的研究进展, 并总结全文和提出展望。

## 1 厚膜制备方法与生长机理

收到初稿日期: 2020-??-??; 收到修改稿日期: 2020-??-??

基金项目: 四川省科技计划项目 (项目号 2021YJ0060), 西南交通大学理科培育专项 (项目号 2682022ZTPY086)

作者简介: 陈宇, 男, 1999 年生, 研究生, 西南交通大学, 四川成都 610031, 电话: 028-87600787, E-mail: 1242194649@qq.com

## 1.1 制备方法

YBCO 超导膜的制备技术主要分为脉冲激光沉积 (PLD)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 等原位沉积法和三氟乙酸盐金属有机沉积 (TFA-MOD)、无氟金属有机沉积 (FF-MOD) 等异位沉积法。原位沉积过程中薄膜沉积和生长同时进行, 而异位沉积需要先在低温下形成非晶态前驱膜, 再通过高温热处理生成双轴织构膜。需要高真空环境的原位法成本较高, 但高性能超导膜的复现性较好; 异位法基于化学溶液, 可精确控制原料化学计量比, 易于引入磁通钉扎中心, 成本低廉, 但重复性需要进一步提升。

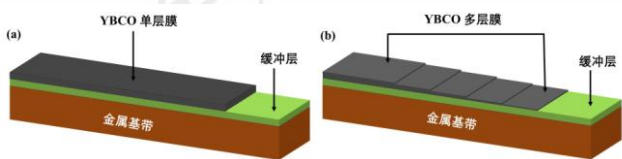


图 1 制备 YBCO 厚膜的方法

Fig.1(a) Monolayer and (b) multilayer deposition methods for YBCO thick films

目前, 制备厚膜的方法主要包括提高薄膜单次沉积的厚度和多次重复沉积薄膜两种 (图 1 所示)。与多层厚膜相比, 单层厚膜由于免除了繁琐的重复沉积工艺而更加高效。然而, 厚度的增加将导致单层厚膜更容易生成裂纹、孔洞等缺陷<sup>[13, 14]</sup>。研究表明, 使用 PLD 方法制备单层厚度超过 1  $\mu\text{m}$  的 YBCO 厚膜过程中, 沉积阶段产生的拉应力导致 a 轴晶粒、褶皱以及裂纹的形成<sup>[15]</sup>。在化学溶液法沉积 YBCO 单层厚膜的研究中, 厚膜热解时因体积收缩产生的局部应力集中是其开裂的主要原因<sup>[16]</sup>。对于反复沉积多层薄膜来制备厚膜的方法, 由于每一层膜的厚度均较小, 可以形成良好的外延界面避免织构和微结构随膜厚的明显劣化, 从而有利于提升厚膜的  $J_c$ <sup>[17]</sup>。

## 1.2 生长机理

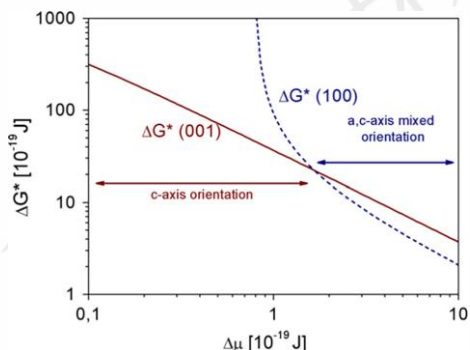


图 2 YBCO 膜生长的吉布斯形核能垒和化学势变化 ( $\Delta\mu$ ) 的关系  
Fig.2 The relationship between nucleation energy barriers  $\Delta G^*$  and chemical potential change  $\Delta\mu$  in YBCO growth<sup>[19]</sup>

经过近 30 年的研究, 基于不同生长技术的 YBCO

薄膜的外延生长过程和织构机理已较为清晰, 但是厚膜的生长机制尚未解释清楚。一方面, 多层厚膜存在多个中间界面, 界面的晶粒生长情况非常复杂; 另一方面, 厚膜的生长热力学条件与薄膜有较大差异, 精确调控生长过程的难度更大。

在原位法或异位法沉积 YBCO 单晶膜的研究中发现, 通过调控热力学参数晶粒可以沿垂直于衬底的 c 轴方向 (001) 和平行于衬底的 (100) 方向生长<sup>[18]</sup>。异位法的形核过程遵循 Volmer-Weber 模式, 即首先在基底与前驱膜界面的任意位置生成单个岛状晶核, 然后晶核以不同速率沿各个方向生长, 最终结合成连续的单晶膜。经典形核理论认为, 第一个稳定晶核形成岛状的过程由吉布斯自由能垒  $\Delta G^*$  控制, 因此需要计算  $\Delta G^*$  来准确调控形核、结晶过程。假设为一个高为  $h$ , 半径为  $r$  的圆柱形晶核, 结晶过程总的自由能变化为:

$$\Delta G(r) = \frac{\pi h r^2}{v} \Delta u + 2\pi h r \gamma_{lat} + \pi r^2 (\gamma_{up} + \gamma_{int} - \gamma_{sub}) \quad (1)$$

其中,  $v$  和  $\gamma$  表示单胞体积和单位面积的表面自由能 ( $\gamma_{lat}$  为侧表面能,  $\gamma_{up}$  为上表面能,  $\gamma_{int}$  为界面能,  $\gamma_{sub}$  为基底表面能),  $\Delta u (< 0)$  是外延生长的 YBCO 相和前驱膜中纳米晶之间单个分子的化学势变化。对于临界晶核半径为  $r^*$  的晶核的形核能垒  $\Delta G^*$  可以通过对公式 (2) 的  $\Delta G$  求偏导数 ( $\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0$ ) 得到:

$$\Delta G^* = \frac{\pi (h \gamma_{lat})^2}{-\left(\frac{h}{v}\right) \Delta u - (\gamma_{up} + \gamma_{int} - \gamma_{sub})} \quad (2)$$

由于晶核在不同形核方向对应的  $\Delta G^*$  不同, 因此可以通过带入对应的表面能组合来计算出 c 轴和 a 轴的临界形核能垒, 从而得到 YBCO 结晶过程中典型的吉布斯形核能垒  $\Delta G^*$  和化学势变化  $\Delta u$  之间的关系<sup>[19]</sup> (图 2 所示), c 轴晶粒容易在化学势变化  $\Delta u$  较小即过饱和度较低时形成, 而在  $\Delta u$  较大即过饱和度较高时, 由于 c 轴和 a 轴晶粒的  $\Delta G^*$  相近, 则倾向于两种晶粒共存。研究表明, 可以通过调控生长过程中的温度和氧分压等参数将过饱和度控制在较低的水平, 以抑制 a 轴晶粒的形核生长<sup>[20, 21]</sup>。

在采用  $\text{BaF}_2$  工艺沉积 YBCO 厚膜技术路线中, 过饱和度和膜厚的关系如式 (3)<sup>[22, 23]</sup>:

$$s = \frac{\Delta u}{kT} \propto \frac{dr}{P(\text{H}_2\text{O})^{1/2} D_s} \quad (3)$$

其中,  $s$  为过饱和度,  $T$  为温度,  $\square u$  为化学势,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $d$  为薄膜厚度,  $r$  为生长速率,  $P(\text{H}_2\text{O})$  为水分压,  $D_s$  为薄膜渗透率。可以看出, 过饱和度和膜厚成正比, 随着膜厚增加, 过饱和度也随之增加, 这导致厚膜中更易形成随机取向的晶粒。此外, 过饱和度与结晶温度成反比, 可通过提高结晶温度来降低厚膜中的过饱和度。本课题组在使用无氟金属有机物沉积法制

备超导厚膜路线中,通过优化烧结温度来调控过饱和度,实现了厚膜的优质外延生长。如表 1 所示,随着膜厚增加,形成良好 c 轴取向的烧结温度逐渐升高。

表 1 不同厚度 YBCO 膜的最佳成相温度和对应的织构特性  
Table 1 Optimal heating temperature and texture of YBCO films

Thickness (nm)	Heating temperature	$I_{\text{GdBCO}(005)} / I_{\text{LAO}(001)}$	(005) FWHM(°)
2 layer	T=820°C, P <sub>O2</sub> =100ppm	0.001	0.403
2 layer	T=845°C, P <sub>O2</sub> =100ppm	0.052	0.163
5 layer	T=845°C, P <sub>O2</sub> =100ppm	0.011	0.226
5 layer	T=855°C, P <sub>O2</sub> =100ppm	0.12	0.138

## 2 研究进展

### 2.1 织构生长

较小的膜厚和单一的界面使得 YBCO 薄膜的生长过程更加简单和方便控制,也更容易获得沿 c 轴外延生长的高品质薄膜。然而在厚膜生长过程中,不可避免地会面临热力学条件难以精确调控、界面情况复杂等诸多问题,这使得具有高度织构的厚膜生长变得更加困难。

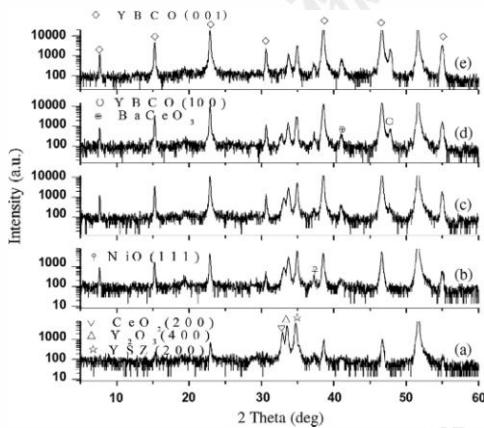


图 3 沉积在 CeO<sub>2</sub>/YSZ/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiW 基带上不同厚度的 YBCO 膜的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of YBCO films with different thickness, (a) 0.4 μm, (b) 0.72 μm, (c) 1.17 μm, (d) 1.79 μm, (e) 2.33 μm<sup>[24]</sup>

大量研究表明,厚膜的织构随膜厚的增加逐渐恶化,主要表现在 c 轴取向晶粒的占比减少, a 轴、随意取向的晶粒和杂相逐步增多。采用 PLD 技术在 CeO<sub>2</sub>/YSZ/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiW 衬底上沉积不同厚度 YBCO 膜的研究中发现,随着膜厚增加厚膜的结晶性变差且 a 轴晶粒的衍射峰强逐渐增大(图 3 所示)<sup>[24]</sup>,研究者认为厚膜表面温度随膜厚增加而下降是 a 轴晶粒形成的主要原因。

为解决织构随膜厚退化的问题,国内外多个科研团队开展了关于改善 YBCO 厚膜织构的研究<sup>[25, 26]</sup>。一方

面,通过多次重复沉积单层薄膜来制备厚膜,以减少 a 轴晶粒的生成;另一方面,通过引入与 YBCO 晶格匹配度较高、化学稳定性较好的中间层作为后续膜层生长的外延模板,以提升界面的织构度。Holesinger 等<sup>[17]</sup>通过 MOCVD 沉积多层薄膜来实现厚膜生长,与单层厚膜相比,由于每层薄膜均可作为下一层薄膜生长的外延模板,厚膜的织构得到有效改善。

研究报道,可以通过插入 CeO<sub>2</sub><sup>[27]</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[28]</sup>中间层改善织构生长。Jia 等<sup>[27]</sup>通过 PLD 技术在 LaAlO<sub>3</sub>上沉积具有周期性结构的 YBCO/CeO<sub>2</sub>多层膜。通过在相邻 YBCO 层之间使用 CeO<sub>2</sub>夹层,减少了 YBCO 层厚度增加过程中引起的结构缺陷,并抑制了 YBCO 厚膜中的随机晶粒的形成。Krylova 等<sup>[29]</sup>采用 PLD 技术在以 CeO<sub>2</sub>为帽子层的 RABiTS 基带上通过插入 10nm 厚的 SrTiO<sub>3</sub>(STO)中间层制备 YBCO/STO/YBCO 多层结构,明显抑制了随膜厚增加织构和微观形貌的退化,获得了与单层厚度 250 nm 薄膜 J<sub>c</sub>相当的 1 μm YBCO 厚膜。Zhang 等<sup>[30]</sup>采用全化学溶液法在以 LaMnO<sub>3</sub>为帽子层的哈氏合金基带上制备了 YBCO/CaTiO<sub>3</sub>/YBCO 多层结构,因 CaTiO<sub>3</sub>优异的外延模板作用,YBCO 厚膜的整体织构度得以提升, J<sub>c</sub>是相同厚度单层厚膜的 1.6 倍。

### 2.2 微结构演变

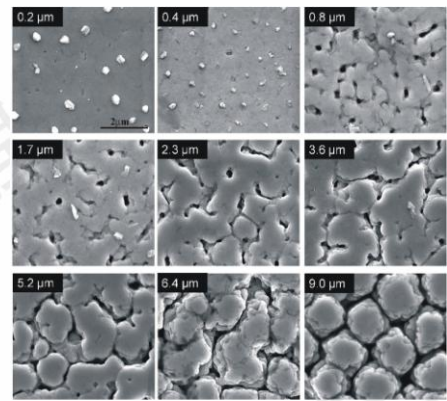


图 4 PLD 法制备的不同厚度 YBCO 单层膜的表面形貌

Fig.4 SEM images of PLD-YBCO films with various thickness<sup>[37]</sup>

单层 YBCO 薄膜通常呈现平整、致密的微观形貌,对应于良好的面内面外织构。但随着膜厚的增加,不仅厚膜的织构开始恶化,微观形貌也发生了显著退化,主要体现在随机取向的晶粒增多和第二相粒子、位错、裂纹等微观缺陷的形成。采用 MOD 制备 YBCO 厚膜的研究中发现,裂纹极易在低温热解过程中形成且难以通过高温结晶消除,显著降低了 YBCO 厚膜的临界电流密度 J<sub>c</sub><sup>[31, 32]</sup>。Obradors 等<sup>[33]</sup>认为热解过程中产生的内应力是导致裂纹形成的主要因素。当前驱膜体积收缩产生

的拉应力<sup>[34]</sup>大于热膨胀系数差异导致的压应力<sup>[35]</sup>时 (YBCO 比基带的热膨胀系数更大), 将在膜中形成裂纹, 反之则会形成褶皱。研究指出, 随着 YBCO 膜的厚度增加, 形成裂纹的趋势将会随之增加, 拉应力 $\sigma$ 与膜厚 $t_c$ 的关系为:

$$t_c = \frac{2G_c E}{Z \sigma^2 (1-\nu)} \quad (4)$$

其中,  $G_c$  为形成两个裂纹表面所需的能量,  $E$  为杨氏模量,  $\nu$  为泊松比,  $Z$  为无量纲几何参数。当膜厚超过临界值  $t_c$  时, 膜便会在拉应力作用下产生裂纹并扩展。

在采用 PLD 沉积 YBCO 厚膜的研究中发现, 随着膜厚增加, 晶粒尺寸从亚微米级增加到微米级, 并出现 a 轴晶粒和更多的孔隙<sup>[36]</sup>。Zhou 等人<sup>[37]</sup>将 PLD-YBCO 厚膜的微结构演变分为三个阶段 (图 4 所示): 第一阶段是晶粒和晶界随着膜厚增加快速粗化; 第二阶段是晶粒和晶界的粗化速度随着膜厚增加而减缓; 第三阶段是树枝状晶粒开始向等轴晶粒转变, 晶粒间出现明显的弱连接。晶粒和晶界的粗化过程导致 c 轴取向晶粒的结晶性变差、孔洞增多和晶粒间连结性下降, 严重抑制了超导电流的传输。研究发现, 通过元素掺杂提前形成与 YBCO 晶格匹配的第二相可诱导 YBCO 厚膜后续的形核和结晶, 从而有效改善其粗糙的微观形貌<sup>[38]</sup>。此外, 2.1 部分提到的多次重复沉积薄膜和引入与 YBCO 晶格匹配且化学稳定的中间薄层在改善织构的同时也优化了厚膜的微观形貌。

### 2.3 界面反应

涂层导体主要由金属基带、缓冲层、超导层和金属保护层组成。缓冲层不仅是超导层实现织构生长的外延模板, 还可阻碍金属基带中的杂质元素向超导层扩散。由于  $\text{CeO}_2$  具有与 YBCO 良好的晶格匹配, 通常作为多层缓冲层的帽子层直接为 YBCO 外延生长提供模板。

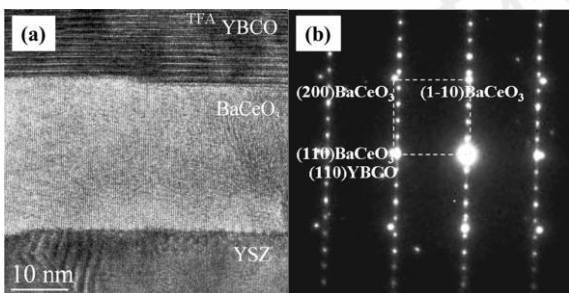


图 5 YBCO 与  $\text{CeO}_2$  发生界面反应的 TEM 形貌

Fig.5(a) High-resolution transmission electron microscopy image and (b) selective area diffraction pattern of YBCO- $\text{BaCeO}_3$  interface<sup>[39]</sup>

大量研究表明, 在高温热处理过程中  $\text{CeO}_2$  会与 YBCO 发生界面反应, 生成  $\text{BaCeO}_3$  杂相<sup>[39, 40]</sup>, 如图 5 所示。随机取向的  $\text{BaCeO}_3$  晶粒往往会致 YBCO 织

构恶化, 从而降低膜的超导性能。Takeshi Araki 等<sup>[41]</sup>认为, 如果  $\text{BaCeO}_3$  在 YBCO 外延生长后形成, 则对  $J_c$  没有实质性影响。Cornelia Popa 等<sup>[23]</sup>采用三氟乙酸盐法在  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  (CZO) 帽子层上制备 YBCO 厚膜, 探讨了  $\text{BaCeO}_3$  (BCO) 和 YBCO 在 CZO 上成核的竞争关系。当 YBCO 优先在 CZO 上形核时, YBCO 以 CZO 作为模板外延生长。后续在 YBCO 层下方外延生长的 BCO 对薄膜的织构几乎没有影响<sup>[39]</sup>。当 BCO 优先形核时, 由于 BCO 和  $\text{CeO}_2$  晶格差异较大, 界面处将产生大量随机取向的 BCO 和 YBCO, 这将严重降低 YBCO 厚膜的超导性能<sup>[42]</sup>。Zhao 等<sup>[43]</sup>在技术基带上沉积 YBCO 薄膜的研究中发现, 通过调控 YBCO 相变过程中的关键工艺参数如烧结温度和氧分压可以抑制 BCO 提前形核。在厚膜制备过程中, 提高成相温度可以解决厚度增加引发的过饱和度增大的问题, 但高温必然会加剧  $\text{CeO}_2$  和 YBCO 的界面反应, 这就需要通过离子掺杂<sup>[44]</sup>、调控 Cu 含量<sup>[45]</sup>等方法进一步降低 YBCO 的结晶温度来减弱界面反应的剧烈程度。本课题组采用微量  $\text{Co}^{3+}$  掺杂 GdBCO 膜, 有效降低了 c 轴取向晶粒的结晶温度 (如图 6 所示)。这是因为引入  $\text{Co}^{3+}$  可降低  $\text{Ba-Cu-O}$  液相的生成温度, 从而促进 GdBCO 膜在更低的温度下实现外延生长<sup>[46]</sup>。因此, 精确调控 YBCO 形核生长的热力学条件是避免发生界面反应、提高厚膜超导性能的关键。

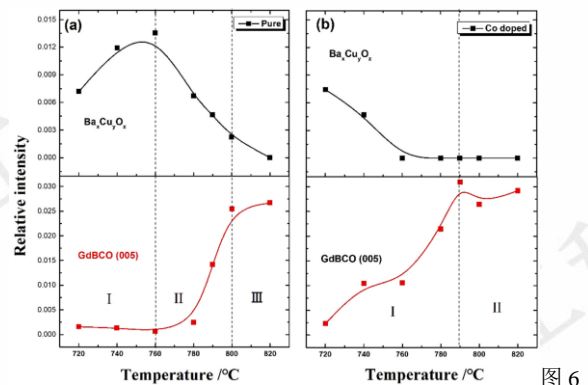


图 6

$\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  和 GdBCO (005) 衍射峰相对强度随烧结温度的变化

Fig.6 The variation of relative intensity of  $\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_x$  and GdBCO (005) peak with sintering temperature, (a) pure film; (b) Co-doped film<sup>[46]</sup>

### 2.4 临界电流密度

在场临界电流密度是 YBCO 涂层导体在超导磁体领域应用的核心指标参数, 提高涂层导体在磁场下的载流性能一直是高温超导领域的研究重点。大量研究表明, 超导层厚度增加导致的织构退化和微观形貌粗糙化是涂层导体临界电流密度 ( $J_c$ ) 下降的主要原因, 优化厚膜的外延生长过程和引入人工钉扎中心是提升厚膜有场  $J_c$  的

重要途径<sup>[47-50]</sup>。

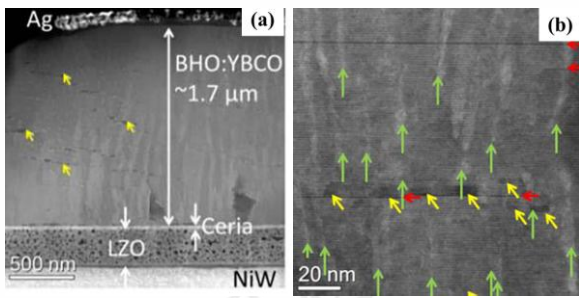


图 7 在 RABiTS-Ni5W 衬底上沉积掺杂 5 mol% BHO 的 YBCO 厚膜的 TEM 形貌

Fig.7(a) Low resolution and (b) high resolution transmission electron microscope image of 5 mol% BHOdoped YBCO thick film. The green arrows represent the BHO nanorods parallel to the c-axis, the yellow arrows represent the  $Y_2O_3$  platelets parallel to the ab plane, and the red arrows represent the stacking faults<sup>[51]</sup>

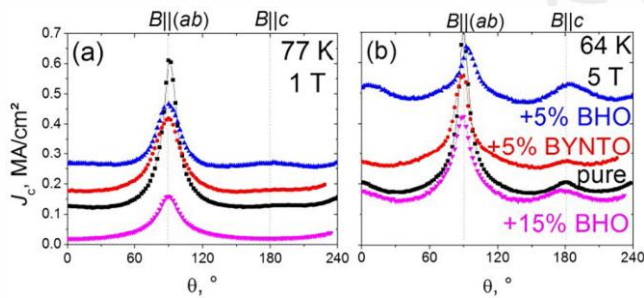


图 8 YBCO 纯膜和掺杂膜的  $J_c$  随磁场角度的变化

Fig.8 Angular dependence of the critical current density  $J_c(\theta)$  for YBCO pure and doped films, (a) 77 K / 1 T, (b) 64 K / 5 T<sup>[55]</sup>

YBCO 晶粒严格沿 c 轴形核生长时可获得最优结晶取向、平整致密的微观形貌和较高的载流能力。然而，在厚膜的实际制备过程中很容易形成 a 轴晶粒及随意取向的多晶晶粒，严重制约了超导电流的传输，降低了厚膜的  $J_c$ <sup>[43]</sup>。美国休斯顿大学 Selvamanickam 等<sup>[52, 53]</sup>通过解决传统金属有机物化学气相沉积设备中温度控制不精准、热量分布不均匀和沉积速率差异较大等问题，有效抑制厚膜中 a 轴取向晶粒的形成，制备出具有高度 c 轴织构、超导膜厚度为 1.8  $\mu\text{m}$ 、临界电流达到 916 A/12 mm 的涂层导体。上海大学 Cai 等<sup>[44]</sup>通过在 YBCO 多层膜结构中引入银薄层，明显抑制了 a 轴晶粒的形核生长，进一步改善了厚膜的载流能力。日本东京大学 Motoki 等<sup>[54]</sup>采用无氟 MOD 引入适量氯掺杂形成与 YBCO 晶格匹配的  $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$  第二相，促进了 YBCO 后续的形核生长，并将 0.93  $\mu\text{m}$  YBCO 厚膜的  $J_c$  (40 K, 5 T) 提升到 1 MA/cm<sup>2</sup> 以上。

在改善厚膜自身质量的基础上，引入适量的人工钉扎中心即与 REBCO 相干长度匹配的缺陷可显著提升

厚膜的有场  $J_c$ 。德国莱布尼茨固体与材料研究所 Pahlke 和 Sieger 等<sup>[51, 55, 56]</sup>采用 PLD 技术在 YBCO 厚膜中引入适量  $BaHfO_3$  和  $Y_2O_3$  掺杂，发现不仅能够降低孔隙率，改善表面形貌，还能形成纳米片状和棒状的磁通钉扎中心（图 7），从而提高厚膜在强磁场中的  $J_c$ 、不可逆场  $H_{irr}$  并降低  $J_c$  的各向异性（图 8）。美国休斯顿大学 Selvamanickam 团队<sup>[57, 58]</sup>采用 MOCVD 在 (Y,Gd)BCO 厚膜中掺入 15 mol% Zr，获得了以  $BaZrO_3$  和  $(Y,Gd)_2O_3$  为磁通钉扎中心的 4  $\mu\text{m}$  厚膜。该样品在 4.2 K, 14 T 下的  $J_c$  (B//c) 达到 12 MA/cm<sup>2</sup>，相同条件下的工程临界电流密度  $J_e$  超过 5 kA/mm<sup>2</sup>，是传统液氦、高场实用超导材料  $Nb_3Sn$  的 5 倍，展现了 REBCO 涂层导体在液氦、高场磁体领域应用的巨大潜力。中科院 Gu 团队<sup>[59]</sup>使用 TFA-MOD 方法掺杂钛离子在基体中形成  $BaTiO_3$  纳米第二相，制备了一系列 450~930 nm 的 YBCO 厚膜。研究发现，相同厚度下掺杂膜的  $J_c$  明显高于未掺杂膜，且掺杂降低了  $J_c$  随厚度的下降速率即减弱了膜厚效应。

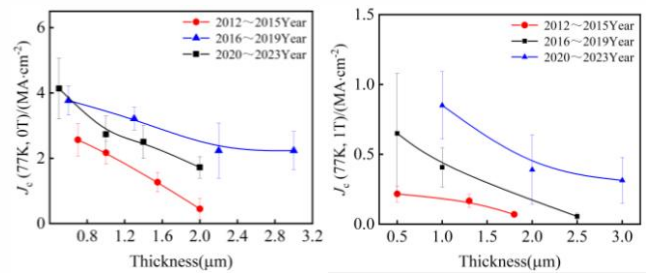


图 9 不同厚度的 REBCO 厚膜在磁场下的  $J_c$

Fig.9  $J_c$  of REBCO thick films at 77K, (a) 0 T and (b) 1 T<sup>[5, 10-12, 20-25, 28, 37, 47-51, 56-59]</sup>

图 9 是在调研大量文献的基础上整理得近十年 YBCO 厚膜在零场和加场条件下  $J_c$  的发展历程。可以看出， $J_c$  随时间基本呈现稳步上升的趋势。2020 年到 2023 年期间，超导厚膜的零场  $J_c$ （均值）随膜厚下降的速度明显减缓。在 77 K 零场和 1 T 磁场条件下，同等厚度（1  $\mu\text{m}$ ）超导厚膜的  $J_c$  较 2012~2015 年分别提高了 60% 和 300%。这表明经过科学家们十多年的深入研究，厚膜的织构和微观形貌随厚度增加而严重退化的难题得到初步解决，膜厚效应对 YBCO 超导厚膜性能的影响被逐渐减轻，有力推动了高性能 YBCO 涂层导体的批量化生产和实用化进程。

### 3 结语

超导厚膜中的“膜厚效应”限制了带材载流性能的进一步提升，不利于降低应用成本，因此深入研究厚膜的相变过程对解决这一问题具有重要意义。“膜厚效应”主要归因于随膜厚增加诱导的织构恶化、微结构退化、

裂纹形成和界面反应。通过优化热处理工艺,插入与超导膜晶格匹配的中间层可有效改善厚膜的织构和微结构,降低界面反应的剧烈程度。在此基础上,在高性能纯膜中引入人工磁通钉扎中心可显著提升厚膜在磁场下的 $J_c$ ,从而减弱“膜厚效应”。

近年来,随着科研人员对超导厚膜的深入研究,厚膜在磁场下的 $J_c$ 呈现不断上升的趋势,而且高性能厚膜的膜厚也在逐渐增大,这说明厚膜的性能还有潜在的上升空间。精确调控影响厚膜相变过程的热动力学因素,积极探索提升厚膜生长质量的新工艺、新结构,深入研究增强有场 $J_c$ 的人工磁通钉扎路径将有助于进一步提升厚膜的超导性能。作为第二代高温超导带材的核心部分,高性能超导厚膜的研发将积极推动带材在强磁场和电力传输领域的广泛应用。

#### 参考文献 References

- [1] Barth C, Komorowski P, Vonlanthen P *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2019, 32(7): 075005.
- [2] Cai C, Chi C, Li M *et al.* *Chinese Science Bulletin*[J], 2018, 64(8): 827.
- [3] Tsuchiya K, Kikuchi A, Terashima A *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2017, 27(4): 1.
- [4] Du Z Y(杜卓越), Chen Y Q(陈玉泉), Wu W(吴巍)*et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(10): 3900.
- [5] Tsuchiya K, Wang X, Fujita S *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2021, 34(10): 105005.
- [6] Zhang H, Ding F, Gu H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 664: 5.
- [7] Pahlke P, Sieger M, Ottolinger R *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2018, 31(4).
- [8] Xu D, Wang Y, Liu L *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2013, 529: 10.
- [9] Pahlke P, Hering M, Sieger M *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2015, 25(3): 1.
- [10] Lin JX, Liu XM, Cui CW *et al.* *Advances in Manufacturing*[J], 2017, 5(2): 165.
- [11] Matsuzaka J, Tsuchiya Y, Ichino Y *et al.* *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2020, 1590(1): 012031.
- [12] Gangqiang S, Minjuan L, Boubeche M *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2014, 24(5): 1.
- [13] Zeng L, Lu Y M, Liu Z Y *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 112(5): 053903.
- [14] Palonen H, Huhtinen H, Paturi P. *Thin solid films*[J], 2011, 519(22): 8058.
- [15] Lin J, Yang W, Gu Z *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2015, 28(4): 045001.
- [16] Schwartz R W, Schneller T, Waser R. *Comptes Rendus Chimie*[J], 2004, 7(5): 433.
- [17] Holesinger T G, Maiorov B, Ugurlu O *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2009, 22(4): 045025.
- [18] Ichino Y, Shimazaki N, Miura S *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2018, 28(4).
- [19] Obradors X, Mart ínez-Juli án F, Zalamova K *et al.* *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2012, 482: 58.
- [20] Obradors X, Puig T, Ricart S *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2012, 25(12): 123001.
- [21] Shi J, Zhao Y, Wu Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2023, 612: 155820.
- [22] Solovyov V F, Wiesmann H J, Suenaga M. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2005, 15(2): 2739.
- [23] Pop C, Villarejo B, Pino F *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2019, 32(1): 015004.
- [24] Zhang H, Yang J, Wang S *et al.* *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2014, 499: 54.
- [25] Ding FZ, Gu HW, Wang HY *et al.* *Acta Physica Sinica*[J], 2016, 65(9): 097401.
- [26] Cui C W, Liu Z Y, Lin J X *et al.* *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2016, 29(6): 1611.
- [27] Jia Q X, Foltyn S R, Arendt P N *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(9): 1601.
- [28] Wu C, Zhao G, Nishii J *et al.* *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2017, 30(7): 1719.
- [29] Krylova T S, Chernykh I A, Chernykh M Y *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2016, 598: 289.
- [30] Zhang C, Du X, Zhang H. *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2020, 578: 1353737.
- [31] Llord é A, Zalamova K, Ricart S *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(5): 1686.
- [32] Gu Z, Cui C, Yu J *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2016, 26(8): 1.
- [33] Villarejo B, Pop C, Ricart S *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2020, 8(30): 10266.
- [34] Cop P, Kitano S, Niinuma K *et al.* *Nanoscale*[J], 2018, 10(15): 7002.
- [35] Kwon S J, Park JH, Park JG. *Physical Review E*[J], 2005, 71(1): 011604.
- [36] Zhou H, Maiorov B, Bailly S A *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2009, 22(8): 085013.
- [37] Emergo R L S, Wu J Z, Aytug T *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(4): 618.
- [38] Motoki T, Shimoyama J-i, Yamamoto A *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2014, 27(9): 095017.
- [39] Coll M, Gázquez J, Huhne R *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2009, 24(4): 1446.
- [40] Sutoh Y, Nakaoka K, Matsuda J *et al.* *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2007, 463: 571.
- [41] Araki T, Yuasa T, Kurosaki H *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2001, 15(1): L1.
- [42] Zhao Y, Tang X, Wu W *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2017, 27(4): 1.
- [43] Chu J, Zhao Y, Ji Y *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(10): 5705.
- [44] Sun M J, Yang W T, Liu Z Y *et al.* *Materials Research Express*[J], 2015, 2(9): 096001.
- [45] Soler L, Jareño J, Banchewski J *et al.* *Nature communications*[J], 2020, 11(1): 344.
- [46] Wang W, Guan Y, Liu L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 925: 166579.
- [47] Goyal A, Wee S H. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2017, 871: 012039.
- [48] Nakaoka K, Yoshida R, Kimura K *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2017, 30(5): 055008.
- [49] Matsui H, Yamaguchi I. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2022, 61(4): 043001.
- [50] Wang DX, Chen J, Zhou DF *et al.* *Advances in Manufacturing*[J], 2023, 11(3): 523.
- [51] Sieger M, Pahlke P, Lao M *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2018, 28(4): 1.
- [52] Majkic G, Galstyan E, Selvamanickam V. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2015, 25(3): 1.
- [53] Majkic G, Pratap R, Galstyan E *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2017, 27(4): 1.
- [54] Motoki T, Ikeda S, Honda G *et al.* *Applied Physics Express*[J], 2017, 10(2): 023102.
- [55] Sieger M, Pahlke P, Lao M *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2017, 27(4): 1.
- [56] Sieger M, Hänisch J, Pahlke P *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2014, 25(3): 1.
- [57] Majkic G, Pratap R, Xu A *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2018, 31(10): 10t01.
- [58] Paidpilli M, Pratap R, Kochat M *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2021, 31(5): 1.
- [59] Zhang H L, Ding F Z, Gu H W *et al.* *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2017, 535: 30.

---

# Structure evolution and superconducting properties of the superconducting thick films in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors

Chen Yu<sup>1</sup>, Wang Wentao<sup>1</sup>, Wu Yun<sup>1</sup>, Han Leilei<sup>1</sup>, Wang Ming<sup>2</sup>, Chen Jiajun<sup>1</sup>, Zhao Yong<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Magnetic Levitation and Maglev Trains (Ministry of Education of China), School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(2. School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(3. College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fujian, 350117, China)

**Abstract:**  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  high-temperature superconducting coated conductors (CCs), i.e. the second generation high-temperature superconducting tapes, with excellent current carrying properties and mechanical behaviors, are potentially applied in the fields of power, transportation, medical care, and military, receiving extensive attention from superconductor research teams at home and abroad in recent years. Increasing the thickness of the superconducting layer in CCs is facilitated to enhance the superconducting current transmission capability and increase the engineering critical current density, thus being one of the major routes to reduce the cost of CCs. The "thickness effect", i.e. critical current density ( $J_c$ ) decrease with the increase of film thickness, mainly hinders the fabrication of high-quality superconducting thick films. This article introduces the preparation methods and epitaxial growth mechanism of YBCO thick films, discusses various factors that affect  $J_c$  and main ways to improve  $J_c$ , and summarizes the latest research progress in YBCO thick films by major international teams.

**Keywords:** YBCO coated conductors; superconducting thick film; thickness effect; structure evolution; critical current densities

Corresponding author: Wang Wentao, Ph. D., Associate professor, Key Laboratory of Magnetic Levitation and Maglev Trains (Ministry of Education of China), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 028-87600787, E-mail: wtwang@swjtu.edu.cn