

提高电泳法制备 YBCO 超导厚膜 J_c 的途径*

朱亚彬** 周岳亮 王淑芳 刘 震 熊季午 陈正豪
吕惠宾 杨国桢

(中国科学院物理研究所光物理实验室, 中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080)

肖 玲 任洪涛 焦玉磊 郑明辉

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要 电泳法制备 YBCO 超导厚膜的研究屡见报道, 然而其临界电流密度较低. 通过引入不同比例的 Y_2BaCuO_5 (Y211) 粒子作为磁通钉扎中心, 将顶部籽晶技术和熔融织构工艺相结合, 并且采用高压氧处理调节氧含量的均匀性, 制备出织构的 YBCO 超导厚膜, 有效改善了晶界弱连接, 提高了临界电流密度. 实验证明, 在 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) 电泳粉末中掺入 40 mol%Y211, 制备出 YBCO 超导厚膜的临界电流密度达到 $7.008 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ (77 K), 高于当前报道用电泳法制备的厚膜最高临界电流密度.

关键词 YBCO 超导厚膜 籽晶技术 熔融织构

Y 系带材具有较高的不可逆线, 在高温高磁场下能保持较高的载流能力, 比 Bi 系带材更适合在强电强磁中应用. Y 系超导带材一般由柔性金属基带、隔离层、YBCO 涂层和保护层构成. 制备金属基带和隔离层的独特方法是离子束辅助沉积法 (IBAD)^[1] 和轧制辅助双轴织构衬底法 (RABiTS)^[2]. 而 YBCO 涂层的制备多采用薄膜制备技术, 如脉冲激光沉积 (PLD)、金属有机气相沉积 (MOD, TFA-MOD) 等等^[2~4]. 其中 TFA-MOD 是近年来的研究热点, 该方法不需要昂贵的真空系统, 并且可重复性强, 应用此方法制备的超导膜的临界电流密度可达到约 10^6 A/cm^2 (77 K). 然而, 该方法所需的高质量涂层原液制备非常困难.

电泳法 (electrophoresis)^[5~12] 具有生长快速、膜厚容易控制、基片的形状和大小不受限制的特点. 目前文献中所报道的方法是在 Ag 芯上电泳沉积厚度为几十微米的 YBCO 厚膜, 其最高临界电流密度为 $1000 \sim 2000 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0 T)^[7,8]. 而以 Ag 做基带存在以下问题:

(i) 与 Bi 系带材一样成本较高;

(ii) 制备高质量的 YBCO 厚膜, 需要烧结温度高于转熔温度. 而 Ag 的熔点较 YBCO 低, 温度过高 Ag 熔化并与 YBCO 发生反应, 从而影响膜的超导电性;

(iii) 为改善膜表面裂纹、空洞, 大角度晶界等造成的弱连接而采取重复沉积和后退火处理过程, 使得制备时间过长^[5,7].

引入籽晶技术的熔融织构方法通过消除弱连接大大提高了临界电流密度^[13]. 我们在电泳

2003-08-26 收稿, 2003-09-16 收修改稿

* 国家重大基础研究资助项目 (批准号: G1999064604)

** E-mail: zyb@aphy.iphy.ac.cn

粉中引入适量的 Y211 作为磁通钉扎中心, 提高超导厚膜的临界电流密度. 采用籽晶诱导技术改善晶粒的排列方向. 烧结温度高于转熔温度改善弱连接, 避免重复多次的烦琐工艺. 经反复实验证明, MgO 是耐高温并且不与 YBCO 发生化学反应的基片, 将 MgO 作为柔性带材的隔离层, 就能够低成本、快速制备 Y 系超导带材. 通过表面氧化外延法(SOE)在织构的镍基带上制备 NiO 隔离层^[14]. 由于 MgO 比 NiO 更具有化学稳定性, 同时与 YBCO 的有较好的晶格匹配, 所以再通过自氧化的方法在 NiO 上生长一层 MgO 作为隔离层. 最后采用电泳的方法在 MgO 上制备 YBCO 厚膜. 这样就为工业化大量生长 YBCO 带材提供一种可行的方案. 本文详细介绍电泳法制备先驱膜, 用籽晶诱导熔融织构技术制备 YBCO 超导厚膜的实验过程, 并研究掺入不同比例的 Y211 和高压氧处理对超导电性的影响.

1 实验方法

YBa₂Cu₃O_{7- δ} (Y123)和 Y₂BaCuO₅(Y211)粉末采用固相反应制备, 粉末颗粒的大小均在 100 nm~2 μ m 之间. 将 Y123 粉末中分别加入 10 mol%和 40 mol%的 Y211 粉末, 经混粉、烧结、研磨得到配比为 Y123 + 10mol%和 Y123 + 40mol%的两种不同的电泳粉末.

分别取 Y123 + 10 mol%, Y123 + 40 mol%的粉末和丙酮, 按比例 20 g/L 混合, 再加入约 40 mg 的碘, 制成电泳悬浊液. 将 Ag/MgO 作为阴极, 取 15 mm $\times$ 40 mm $\times$ 1 mm 的银片作为阳极, 在两电极间加 950 V 的直流电压, 保持通电沉积 6 min, 得到深绿色均匀的厚膜 YBCO/Ag/MgO (样品 A(10%), 样品 B (40%)). 在此过程中, 影响电泳的厚膜均匀性的关键因素是电泳悬浊液中的电流密度, 电泳的时间直接影响膜层的厚度, 悬浊液的颗粒度影响厚膜的致密性.

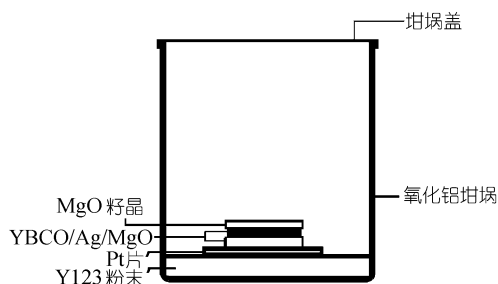


图 1 烧结坩埚的示意图

把大约 2 g 的 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 粉末放在氧化铝坩埚底部, 取 Pt 片(10 mm $\times$ 10 mm)放在粉末上, 将样品放在 Pt 片上, 在样品表面一角上放置 MgO 单晶 (10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 0.2 mm)作为籽晶, 然后盖上坩埚盖使其构成一个相对的封闭空间. 烧结装置如图 1 所示. 将坩埚放入方炉中烧结, 用 4 h 的时间使温度升至 1030 $^{\circ}$ C 并保温 0.5 h, 然后用大约 18 h 的时间降至室温.

将样品上面的籽晶用晶体切割技术除掉后, 得到黑色致密的 YBCO 超导厚膜. 将 10 mm $\times$

10 mm 的样品再切成 5 mm $\times$ 10 mm 的两个部分, 其中一部分样品在 470 $^{\circ}$ C, 1 MPa 的高压氧气中退火 24 h^[15]. 最后将未退火处理和退火处理的样品一起进行 X 射线衍射、扫描电镜、电阻测量、磁测量来分析其各种性质.

2 结果与讨论

图 2 为 YBCO 厚膜样品 A 退火前后的 XRD 谱图. 可以看出, 样品 A 退火前后的衍射线显示该衍射峰绝大部分都是 Y123 相的, (00l)峰相对强度高于其他峰, 表明晶粒具有 c-轴方向的择优取向; 并且退火前后的 XRD 谱图没有明显的区别. 图 3 是样品 B 的 XRD 谱图. 因为掺入

Y211 的比例高于样品 A, 所以样品 B 的衍射线既包括 Y123 相又包括较多的 Y211 相衍射峰. 退火后 Y211 相的衍射峰明显减少.

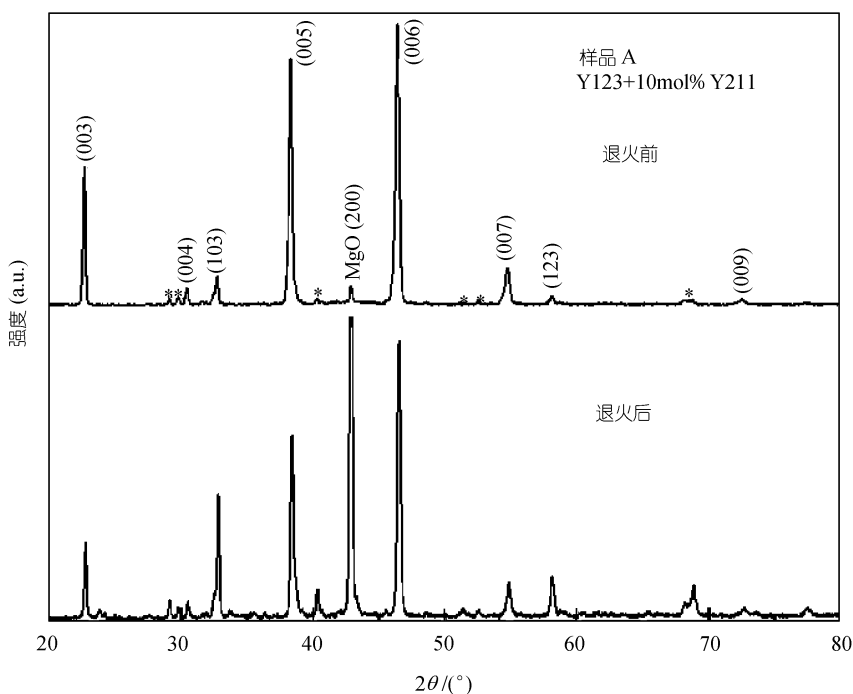


图 2 YBCO 厚膜样品 A 的 X 射线衍射谱图(XRD)

* 示的峰为 Y211 和 Y123 相的其他峰

采用标准四引线方法测量 YBCO 厚膜样品的电阻特性. 图 4 为样品 A 的电阻 R 随温度 T 的变化曲线(R - T). 从图中可以看出, 样品 A 的零电阻转变温度为 79.7 K, 退火后样品 A 的零电阻转变温度为 81.7 K. 从图 5 可以看出, 样品 B 零电阻转变温度为 78.0 K, 退火后样品 B 的零电阻转变温度为 81.5 K. 退火后, 样品 A、B 的超导转变宽度分别为 3.8 K 和 2.5 K. 虽然样品 B 的超导转变温度比样品 A 略低, 但是样品 B 的转变宽度比样品 A 小很多.

外磁场垂直膜表面, 通过磁测量得到磁滞回线, 再根据 Bean 模型估算出临界电流密度. 图 6, 图 7 为样品 A、B 的临界电流密度随磁场的变化曲线. 样品 A 的临界电流密度从退火前 1347 A/cm^2 (77 K, 0 T) 提高到退火后的 2699 A/cm^2 (77 K, 0 T). 样品 B 的临界电流密度从 3072 A/cm^2 (77 K, 0 T) 提高到 7008 A/cm^2 (77 K, 0 T). 在图 6 中可以看到有明显的“峰效应”, 是因为所掺入的 Y211 为非超导相, 并且 Y211 在膜中分布不均匀的缘故(图 8(样品 A)). 图 7 中也有“峰效应”, 但是由于 Y211 分布较匀, 所以“峰效应”不明显(图 8(样品 B)). 样品 B 的临界电流密度当磁场加到 1.2 T 时下降到零, 而在样品 A 中当磁场仅加到 0.2 T 时电流密度就下降到零. 说明样品 B 的超导电性大大提高了.

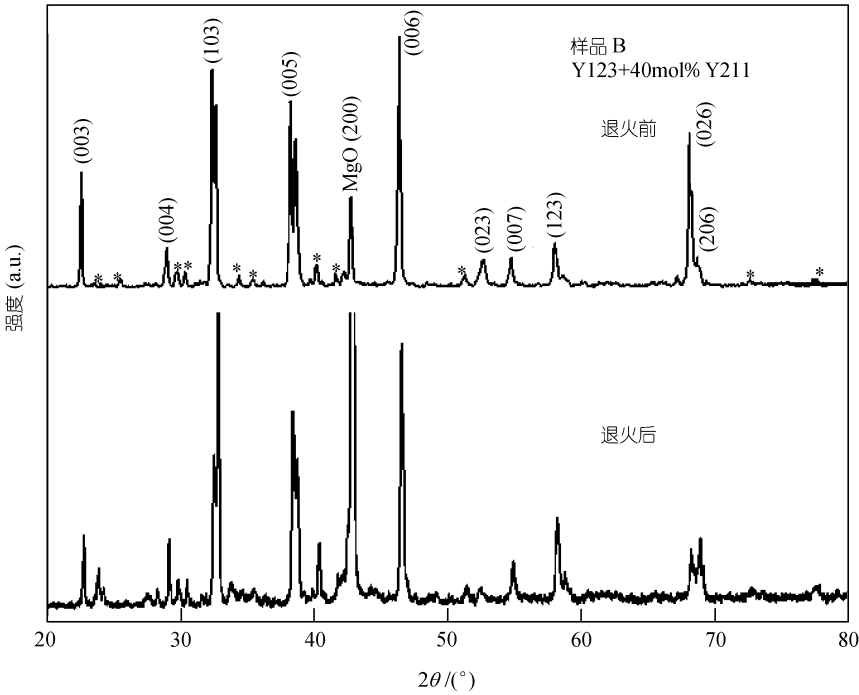


图 3 YBCO 厚膜样品 B 的 X 射线衍射谱图(XRD)
*示的峰为 Y211 和 Y123 相的其他峰

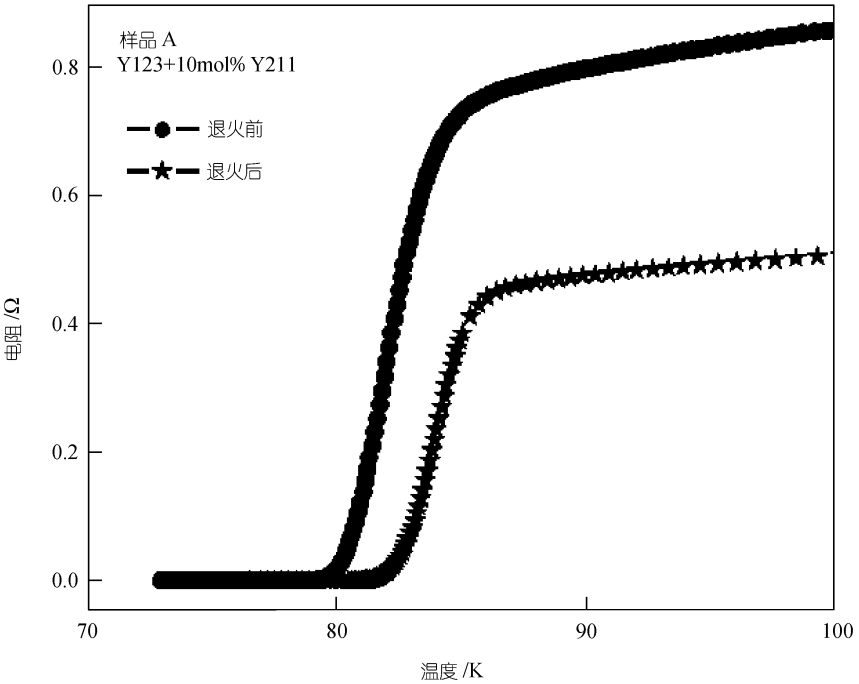


图 4 YBCO 厚膜样品 A 的电阻 R 随温度 T 变化曲线

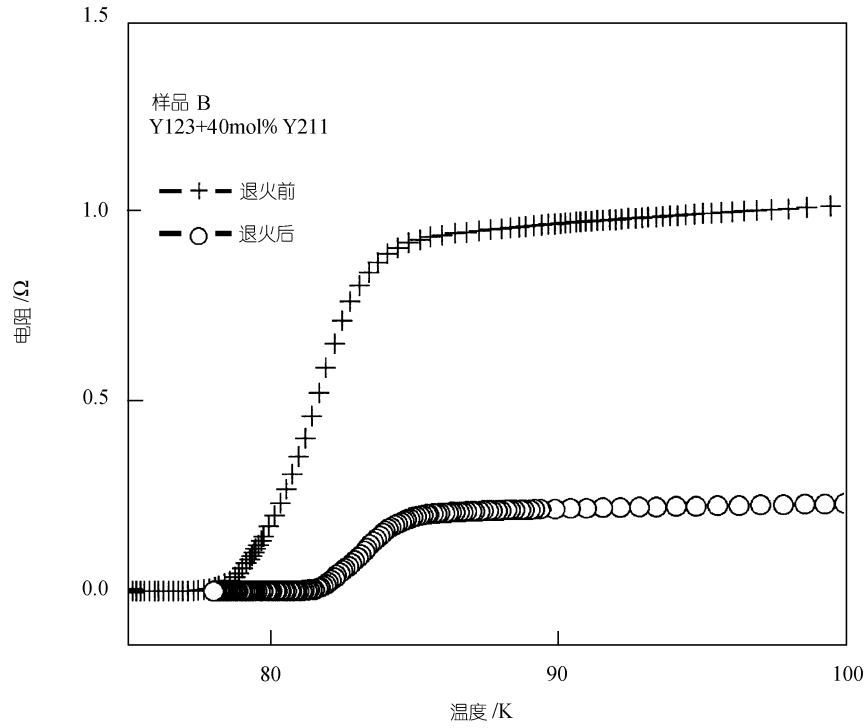


图 5 YBCO 厚膜样品 B 的电阻 R 随温度 T 变化曲线

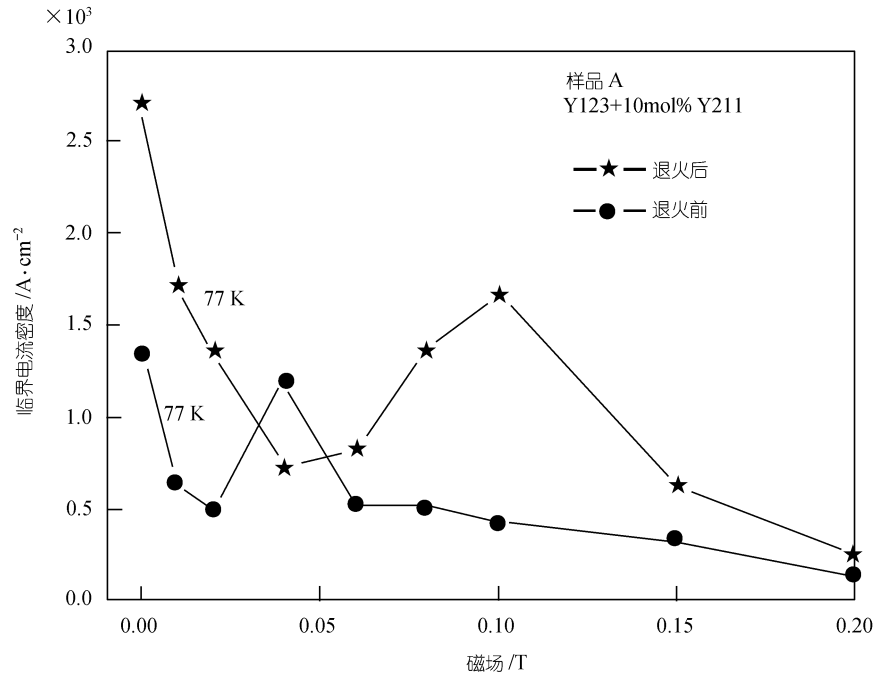


图 6 YBCO 厚膜样品 A 的临界电流密度随磁场的变化曲线

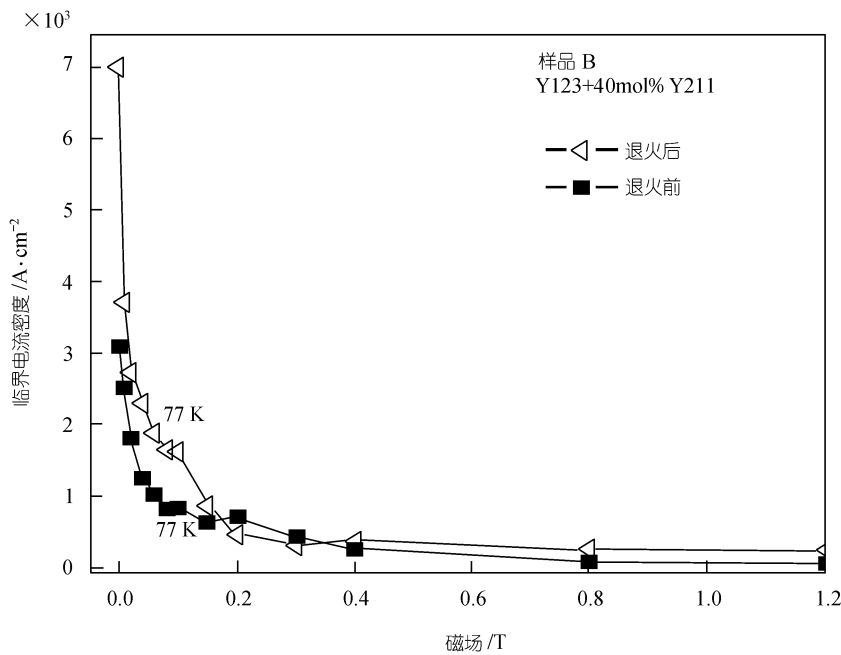


图 7 YBCO 厚膜样品 B 的临界电流密度随磁场的变化曲线

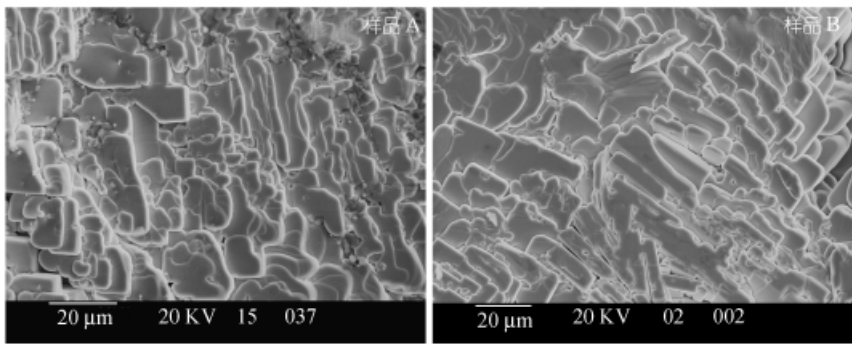


图 8 YBCO 厚膜样品的扫描电镜图片(SEM)

3 结论

采用配比为 Y123 + 40 mol% Y211 的电泳粉，将顶部籽晶技术和熔融织构工艺相结合，并且采用高压氧退火调节氧含量的均匀性，制备出织构的 YBCO 超导厚膜的临界电流密度达到 $7.008 \times 10^3 A/cm^2$ (77 K)，高于当前报道用电泳法制备的厚膜最高临界电流密度。

参 考 文 献

1 Goyal A, Norton D P, Budai J D, et al. High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $YBa_2Cu_3O_x$ thick films on biaxially textured metals. Appl Phys Lett, 1996, 69(12): 1795~1797

- 2 Knierim A, Auer R, Geerk J, et al. High critical current densities of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films on buffered technical substrates. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(5): 661~663
- 3 Verebelyi D T, Schoop U, Thieme C, et al. Uniform performance of continuously processed MOD-YBCO-coated conductors using a textured Ni-W substrate. *Supercond Sci Technol*, 2003, 16 (5): L19~L22
- 4 Araki T, Yuasa T, Kurosaki H, et al. High- J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on metal tapes by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates. *Supercond Sci Technol*, 2002, 15(1): L1~L3
- 5 Hein M, Müller G, Piel H, et al. Electrophoretic deposition of textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on silver substrates. *J Appl Phys*, 1989, 66(12): 5940~5943
- 6 Eggenhöfner R, Tuccio A, Masini R, et al. Oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thick films grown by cryoelectrophoretic deposition. *Supercond Sci Technol*, 1997, 10(3): 142~146
- 7 Ondoño-Castillo S, Casañ-Pastor N. Deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ over metallic substrates by electrophoresis of suspensions in isobutylmethylketone Influence of electric field, thermal and mechanical treatments. *Physica C*, 1996, 268(3-4): 317~333
- 8 Woolf L D, Raggio W A, Elsner F E, et al. Continuous fabrication of high-temperature superconductor coated metal fiber and multifilamentary wire. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(5): 534~536
- 9 Bhattacharya D, Roy S N, Basu R N, et al. Critical current in electrophoretically deposited thick films of YBCO superconductor. *Mater Lett*, 1993, 16(6): 337~341
- 10 Chu C T, Dunn B. Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting coatings by electrophoretic deposition. *Appl Phys Lett*, 1989, 55(5): 492~494
- 11 Niu H, Shinkawata H, Hagiwara Y, et al. Fabrication of Y-Ba-Cu-O superconducting films by electrophoresis with the use of firing in helium ambience. *Supercond Sci Technol*, 1991, 4(6): 229~231
- 12 Soh D H, Shan Y Q, Park J C, et al. Preparation of YBCO superconducting thick films by electrophoresis. *Physica C*, 2000, 337(1-4): 44~48
- 13 Jin S, Tiefel T H, Sherwood R C, et al. Melt-textured growth of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{delta}}$ with high transport J_c at 77 K. *Phys Rev B*, 1988, 37(13): 7850~7853
- 14 Matsumoto K, Kim S B, Hirabayashi I, et al. High critical current density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tapes prepared by the surface-oxidation epitaxy method. *Physica C*, 2000, 330(3-4): 150~154
- 15 Zheng M H, Xiao L, Ren H T, et al. Study of oxygenation process during the preparation of single domain YBCO bulk superconductors. *Physica C*, 2003, 386: 258~261