

YBa₂Cu₃O_{7-x}涂层导体超导厚膜的结构演化和超导性能研究进展

陈宇^{1,2}, 王文涛¹, 吴赞^{1,2}, 韩磊磊^{1,2}, 王铭³, 陈嘉俊^{1,2}, 赵勇^{1,4}

(1. 磁浮技术与磁浮列车教育部重点实验室 西南交通大学电气工程学院, 四川 成都 610031)

(2. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

(3. 西南交通大学 物理科学与技术学院, 四川 成都 610031)

(4. 福建师范大学 物理与能源学院, 福建 福州 350117)

摘要: REBa₂Cu₃O_{7-x}高温超导涂层导体(即第2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(2025)05-1344-09

1 引言

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REBa₂Cu₃O_{7-x}(REBCO, RE为Y或其它稀土元素)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^[1-4]。

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Nb₃Sn的2倍^[5],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(J_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 J_c 主要由其 J_c 和REBCO超导层厚度 t 决定,定义为 $J_c(B, T) = J_c(B, T)t$ 。在 J_c 一定的情况下,超导层厚度越大,带材 J_c 就越高。反

之,当 t 不变时,增加 J_c 就可以提高 J_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77 K自场条件下,能够获得最大 J_c (约10 MA/cm²)^[6]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^[7-9],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 μ m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^[10-12]。

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

收稿日期:2024-05-20

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

作者简介:陈宇,男,1999年生,硕士生,西南交通大学材料科学与工程学院,四川 成都 610031,电话:028-87600787, E-mail:1242194649@qq.com

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,并进行总结和提出展望。

2 厚膜制备方法与生长机理

2.1 制备方法

YBCO超导膜的制备技术主要分为脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)、金属有机化学气相沉积(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)等原位沉积法和三氟乙酸盐金属有机沉积(trifluoroacetate metal organic deposition, TFA-MOD)、无氟金属有机沉积(fluorine-free metal organic decomposition, 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。

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2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^[13-14]。研究表明,使用PLD方法制备单层厚度超过1 μm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^[15]。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^[16]。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 ^[17]。

2.2 生长机理

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^[18]。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 ΔG^* 控制,因此需要计算 ΔG^* 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:

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

其中, v 和 γ 表示单胞体积和单位面积的表面自由能(γ_{lat} 为侧表面能, γ_{up} 为上表面能, γ_{int} 为界面能, γ_{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 ΔG^* 可以通过对公式(2)的 ΔG 求偏导数 $\left(\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0\right)$ 得到:

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

由于晶核在不同形核方向对应的 ΔG^* 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 ΔG^* 和化学势变化 Δu 之间的关系^[19](图2所示),c轴晶粒容易在化学势变化 Δu 较小即过饱和度较低时形成,而在 Δu 较大即过饱和度较高时,由于c轴和a轴晶粒的 ΔG^* 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和膜厚控制在较低的水平,以抑制a轴晶粒的形核生长^[20-21]。

在采用BaF₂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)^[22-23]:

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

其中, s 为过饱和度, T 为温度, Δu 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

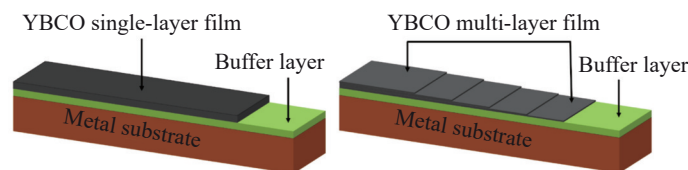


图1 制备YBCO厚膜的方法

Fig.1 Monolayer (a) and multi-layer (b) deposition methods for YBCO thick films

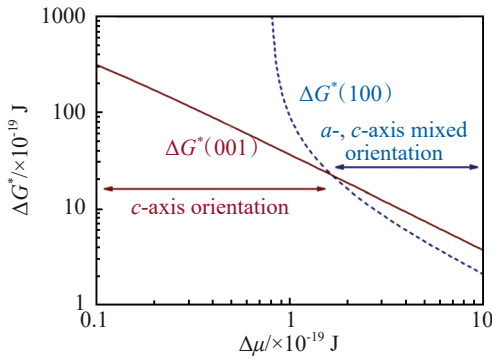


图2 YBCO膜生长的吉布斯形核能垒(ΔG^*)和化学势变化($\Delta\mu$)的关系
Fig.2 Relationship between nucleation energy barriers ΔG^* and chemical potential change $\Delta\mu$ in YBCO growth^[19]

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 multi-layer films

Layer	Thickness/nm	Heating temperature, $T/^\circ\text{C}$	Oxygen partial pressure, $P_{\text{O}_2}/\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$	$I_{\text{GaBCO}(005)}/I_{\text{LaO}(001)}$	(005) FWHM/ $^\circ$
2	418	820	100	0.001	0.403
2	390	845	100	0.052	0.163
5	1080	845	100	0.011	0.226
5	1010	855	100	0.120	0.138

杂相逐步增多。采用PLD技术在CeO₂/YSZ/Y₂O₃/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)^[24],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^[25-26]。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^[17]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CeO₂^[27]、Y₂O₃^[28]中间层改善织构生长。Jia等^[27]通过PLD技术在LaAlO₃上沉积具有周期性结构的YBCO/CeO₂多层膜。通过在相邻YBCO层之间使用CeO₂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^[29]采用PLD技术在以CeO₂为帽子层的RABiTS基带上通过插入10 nm厚的SrTiO₃(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_c 相当的1 μm YBCO厚膜。Zhang等^[30]

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。

3 研究进展

3.1 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动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。

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

采用全化学溶液法在以LaMnO₃为帽子层的哈氏合金基带上制备了YBCO/CaTiO₃/YBCO多层结构,因CaTiO₃优异的外延模板作用,YBCO厚膜的整体织构度得以提升, J_c 是相同厚度单层厚膜的1.6倍。

3.2 微结构演变

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_c ^[31-32]。Villarejo等^[33]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^[34]大于热膨胀系数差异导致的压应力^[35]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 σ 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, ν 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

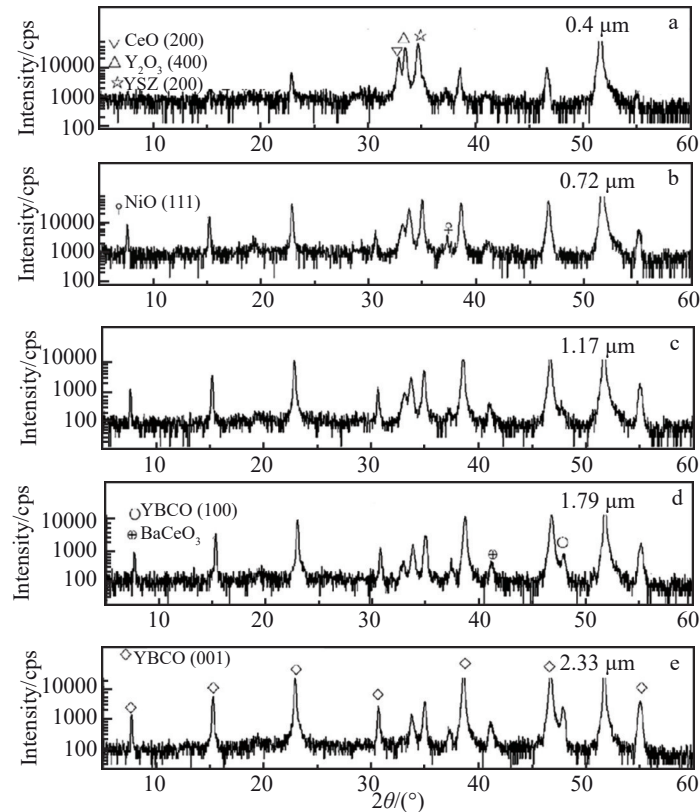


图3 沉积在 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{NiW}$ 基带上不同厚度的 YBCO 膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of YBCO films with different thicknesses^[24]: (a) 0.4 μm , (b) 0.72 μm , (c) 1.17 μm , (d) 1.79 μm , and (e) 2.33 μm

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^[36]。Emergo 等人^[37]将 PLD-YBCO 厚膜的微结构演变分为3个阶段(图4所示):第1阶段是晶粒和晶界随着膜厚增加快速粗化;第2阶段是晶粒和晶界的粗化速度随着膜厚增加而减缓;第3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接性下降,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^[38]。此外,3.1 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结构的同时也优化了厚膜的微观形貌。

3.3 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 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。

大量研究表明,在高温热处理过程中 CeO_2 会与 YBCO 发生界面反应,生成 BaCeO_3 杂相^[39-40],如图5所

示。随机取向的 BaCeO_3 晶粒往往会导致 YBCO 织构恶化,从而降低膜的超导性能。Araki 等^[41]认为,如果 BaCeO_3 在 YBCO 外延生长后形成,则对 J_c 没有实质性影响。Pop 等^[23]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 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^[39]。当 BCO 优先形核时,由于 BCO 和 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^[42]。Chu 等^[43]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 CeO_2 和 YBCO 的界面反应,这就需要通过离子掺杂^[44]、调控 Cu 含量^[45]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 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 Co^{3+} 可降低 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^[46]。因此,精确调控 YBCO 形核生长的热动力学

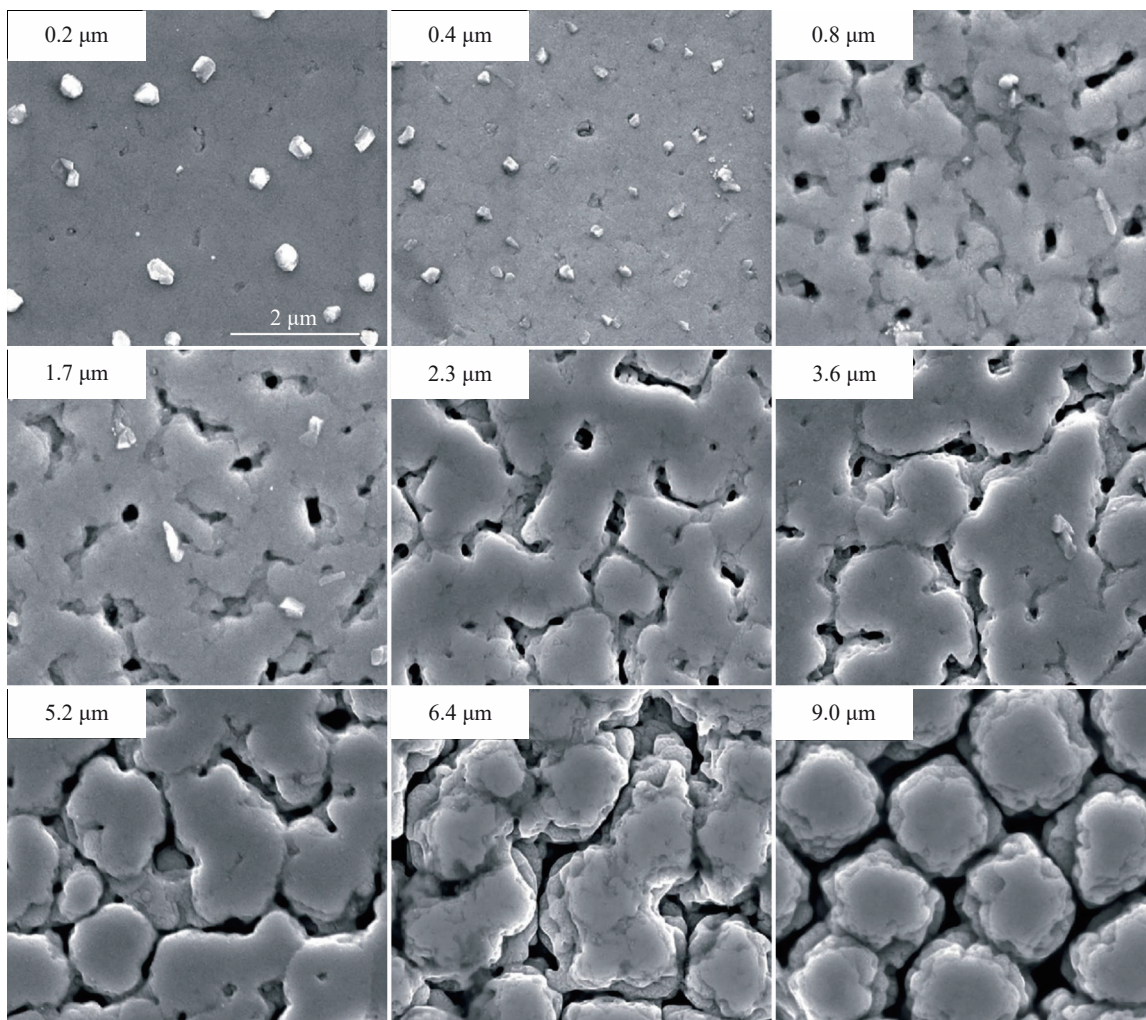


图4 PLD法制备的不同厚度YBCO单层膜的表面形貌
Fig.4 SEM images of PLD-YBCO films with various thicknesses^[37]

条件是避免发生界面反应、提高厚膜超导性能的关键。

3.4 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结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^[47-50]。

YBCO晶粒严格沿 c 轴形核生长时可获得最优结晶

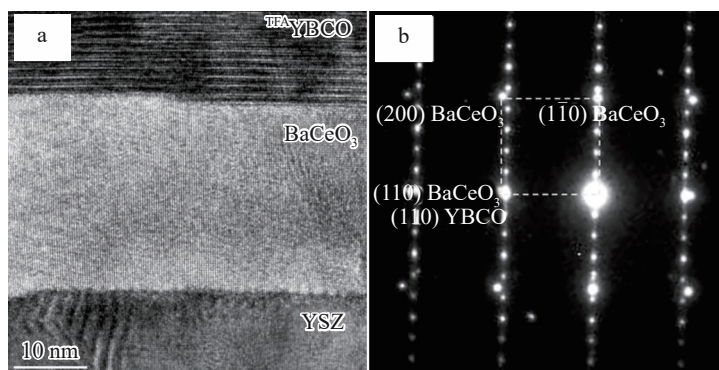


图5 YBCO与CeO₂发生界面反应的TEM形貌
Fig.5 High-resolution TEM image (a) and SAED pattern (b) of YBCO-BaCeO₃ interface^[39]

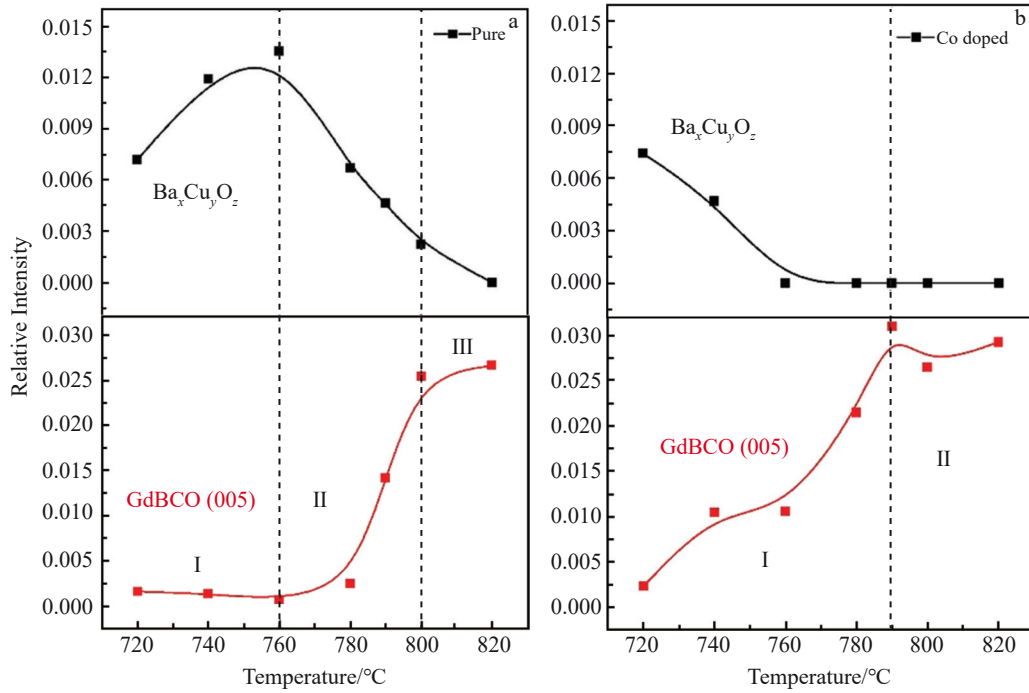


图6 Ba_xCu_yO_z和GdBCO (005)衍射峰相对强度随烧结温度的变化

Fig.6 Variation of relative intensity of Ba_xCu_yO_z and GdBCO (005) peak with sintering temperature: (a) pure film and (b) Co-doped film^[46]

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,严重制约了超电流的传输,降低了厚膜的 J_c ^[43]。美国休斯顿大学 Selvamanickam 等^[51-52]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 μm 、临界电流达到916 A/12 mm的涂层导体。上海大学 Sun 等^[44]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^[53]采用

无氟MOD引入适量氯掺杂形成与YBCO晶格匹配的Ba₂Cu₃O₄Cl₂第二相,促进了YBCO后续的形核生长,并将0.93 μm YBCO厚膜的 J_c (40 K, 5 T)提升到1 MA/cm²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^[54-56]采用PLD技术在YBCO厚膜中引入适量BaHfO₃和Y₂O₃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_{ir} 并降低 J_c 的各向异性(图8)。美国休斯顿大学 Selvamanickam 团

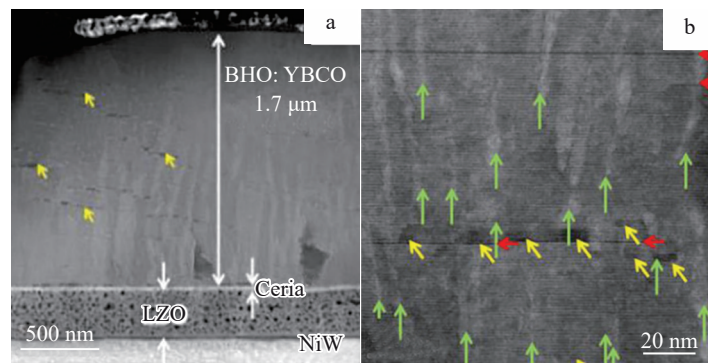


图7 在RABiTS-Ni5W衬底上沉积掺杂5mol% BHO的YBCO厚膜的TEM形貌

Fig.7 Low-resolution (a) and high-resolution (b) TEM images of 5mol% BHO doped YBCO thick film (the green arrows represent the BHO nanorods parallel to the c -axis, the yellow arrows represent the Y₂O₃ platelates parallel to the ab plane, and the red arrows represent the stacking faults)^[54]

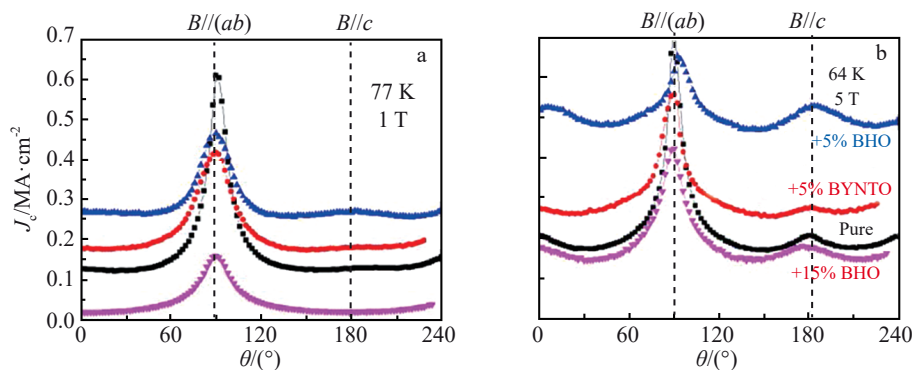


图 8 YBCO 纯膜和掺杂膜的 J_c 随磁场角度的变化

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

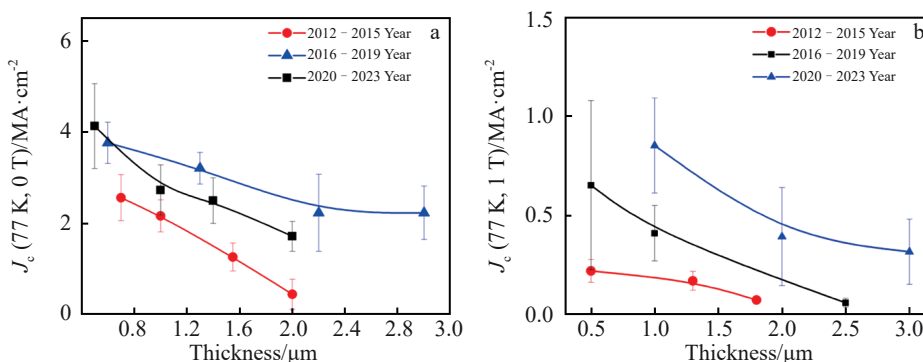


图 9 不同厚度的 REBCO 厚膜在磁场下的 J_c

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

队^[57-58]采用 MOCVD 在 (Y,Gd)BCO 厚膜中掺入 15mol% Zr, 获得了以 BaZrO₃ 和 (Y,Gd)₂O₃ 为磁通钉扎中心的 4 μm 厚膜。该样品在 4.2 K, 14 T 下的 $J_c(B//c)$ 达到 12 MA/cm², 相同条件下的工程临界电流密度 J_c 超过 5 kA/mm², 是传统液氮、高场实用超导材料 Nb₃Sn 的 5 倍, 展现了 REBCO 涂层导体在液氮、高场磁体领域应用的巨大潜力。中科院 Gu 团队^[59]使用 TFA-MOD 方法掺杂钛离子在基体中形成 BaTiO₃ 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 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 μm) 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。

4 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 B, Chi C X, Li M J *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 Zhuoyue(杜卓越), Chen Yuquan(陈玉泉), Wu Wei(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 L, Ding F Z, Gu H W *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): 044007
- [8] Xu D, Wang Y, Liu L F *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 J X, Liu X M, Cui C W *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 X, Yang W T, Gu Z H *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): 7500304
- [19] Obradors X, Martínez-Julián 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 T, 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 M *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2014, 499: 54
- [25] Ding F Z, Gu H W, Wang H Y *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 Y, Du X Y, Zhang H L. *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2020, 578: 1353737
- [31] Llordés A, Zalamova K, Ricart S *et al. Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(5): 1686
- [32] Gu Z H, Cui C W, 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 J H, Park J G. *Physical Review E*[J], 2005, 71(1): 011604
- [36] Zhou H, Maiorov B, Baily 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, Gàzquez 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 Y, Zhao Y, Ji Y T *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 T, Guan Y M, 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 D X, Chen J, Zhou D F *et al. Advances in Manufacturing*[J], 2023, 11(3): 523
- [51] Majkic G, Galstyan E, Selvamanickam V. *IEEE Transactions on*

- Applied Superconductivity*[J], 2015, 25(3): 1
- [52] Majkic G, Pratap R, Galstyan E *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2017, 27(4): 1
- [53] Motoki T, Ikeda S, Honda G *et al. Applied Physics Express*[J], 2017, 10(2): 023102
- [54] Sieger M, Pahlke P, Lao M *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2018, 28(4): 1
- [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: 10LT01
- [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

Research Progress of Structure Evolution and Superconducting Properties of Superconducting Thick Films in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Coated Conductors

Chen Yu^{1,2}, Wang Wentao¹, Wu Yun^{1,2}, Han Leilei^{1,2}, Wang Ming³, Chen Jiajun^{1,2}, Zhao Yong^{1,4}

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

(2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

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

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

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

Key words: YBCO coated conductors; superconducting thick film; thickness effect; structure evolution; critical current density

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: 0086-28-87600787, E-mail: wtwang@swjtu.edu.cn