



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106242553 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610623602.1

(22)申请日 2016.08.02

(71)申请人 西北有色金属研究院

地址 710016 陕西省西安市未央路96号

(72)发明人 金利华 冯建情 李成山 王耀

张平祥

(74)专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 谭文琰

(51)Int.Cl.

C04B 35/45(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

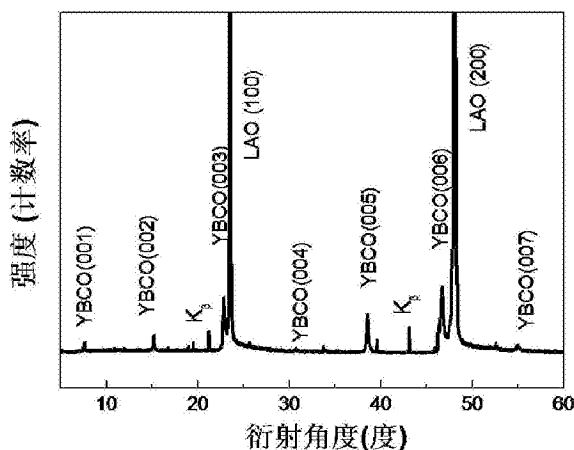
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种高温超导REBCO薄膜的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,该方法包括以下步骤:一、按照RE:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比制备无氟前驱液;二、按RE:Ba:Cu=1:(1.5~2):3的原子比制备含氟前驱液;三、采用旋涂法将所述无氟前驱液均匀涂覆在LaAlO₃衬底上,经热处理后得到无氟单层前驱膜;四、采用旋涂法将含氟前驱液均匀涂覆在无氟单层前驱膜上,经热处理后得到无氟/含氟双层前驱膜;五、所述无氟/含氟双层前驱膜经热处理后得到REBCO超导薄膜。本发明制备方法简单,制备的高温超导REBCO薄膜具有锐利的立方取向和优良的超导性能,并且提高了高温超导REBCO薄膜在77K下的载流性能。



1. 一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、制备无氟前驱液:将RE的丙酸盐、丙酸钡、丙酸铜按照RE:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中,在40℃~100℃的条件下搅拌至完全溶解,得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液;所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:(1~10);所述RE的丙酸盐为丙酸钪或丙酸钷;

步骤二、制备含氟前驱液:将RE的丙酸盐、钡的有机盐、丙酸铜按RE:Ba:Cu=1:(1.5~2):3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中,在40℃~100℃的条件下搅拌至完全溶解,得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L~2mol/L的含氟前驱液;所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:(1~10);所述RE的丙酸盐为丙酸钪或丙酸钷;所述钡的有机盐为三氟乙酸钡或者三氟乙酸钡与丙酸钡的混合物;

步骤二中所述RE的丙酸盐和步骤一中所述RE的丙酸盐相同;

步骤三、制备无氟单层前驱膜:将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上,然后置于温度为120℃~200℃的石英管式炉,并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛,以5℃/min的速率升温至400℃~500℃,恒温10min,随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜;

步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜:将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上,然后置于温度为120℃~200℃的石英管式炉,并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛,以5℃/min的速率升温至400℃~500℃,恒温10min,随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜;

步骤五、晶化热处理:将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内,向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气,然后再以10℃/min~100℃/min的速率升温至770℃~810℃,保温1h~2h,待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理,随炉冷却至室温,得到临界温度在液氮温度77K以上的高温超导REBCO薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,步骤一和步骤二中所述搅拌的时间均为1h~3h。

3. 根据权利要求1所述的一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,步骤二中所述钡的有机盐中三氟乙酸钡的摩尔百分数不小于15%。

4. 根据权利要求1所述的一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,步骤三和步骤四中所述旋涂的转速为500r/min~4500r/min,所述旋涂的时间为30s~180s。

5. 根据权利要求1所述一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,步骤三和步骤四中所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%~98%,余量为水汽。

6. 根据权利要求1所述一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,步骤五中所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为95.73%~98.78%,氧气的体积百分含量为0.02%~0.07%,余量为水汽。

一种高温超导REBCO薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高温超导材料技术领域,具体涉及一种高温超导REBCO薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 涂层导体是由金属基带/缓冲层/超导层/保护层组成的多层复合材料。由于其在高场下优异的载流能力,将是高温超导材料真正实现在液氮温区强电应用的唯一希望,近年来一直是发达国家发展的核心超导材料。目前采用低成本化学溶液沉积技术制备REBa₂Cu₃O_y(REBCO)超导层成为研究热点之一。

[0003] 化学溶液沉积法制备高温超导REBCO薄膜一般包括前驱液制备、涂敷、热解、晶化和渗氧等步骤。根据超导层成相机制分类,大致包含两类。第一种采用无氟前驱体获得无氟前驱液,成相过程为前驱体分解形成BaCO₃、CuO、RE₂O₃,这三种化合物反应生成REBCO超导相。第二种采用含氟前驱体制备传统全氟前驱液,成相机制为“BaF₂机制”。即含氟前驱体分解成BaF₂、CuO、RE₂O₃,BaF₂通过与水反应转化为BaO,进一步与CuO、RE₂O₃反应,最终形成REBCO超导相。这两种方法都有一定的缺陷,其中第一种方法在制备过程中含有难以分解的碳酸钡,一般需要较高晶化温度才能完全除去,残留碳酸盐会导致REBCO超导薄膜的性能降低。第二种方法氟含量会导致成相过程液相形成过多,出现非取向形核,生长缓慢,也会导致性能降低。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供了一种高温超导REBCO薄膜的制备方法。该方法制备了REBCO无氟/含氟双层前驱膜,通过上层含氟前驱膜中的氟的扩散到下层无氟前驱膜中,抑制了下层无氟前驱膜中的碳含量,可以促进双轴取向形核,避免残留碳酸钡降低超导薄膜的性能。同时,随着上层含氟前驱膜中氟的逐步向下层无氟前驱膜扩散,上层含氟前驱膜中的氟含量降低,有利于降低上层含氟前驱膜成相过程的液相,减少任意体形核,形成外延快速生长。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种高温超导REBCO薄膜的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0006] 步骤一、制备无氟前驱液:将RE的丙酸盐、丙酸钡、丙酸铜按照RE:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中,在40℃~100℃的条件下搅拌至完全溶解,得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液;所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:(1~10);所述RE的丙酸盐为丙酸铈或丙酸钪;

[0007] 步骤二、制备含氟前驱液:将RE的丙酸盐、钡的有机盐、丙酸铜按RE:Ba:Cu=1:(1.5~2):3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中,在40℃~100℃的条件下搅拌至完全溶解,得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L~2mol/L的含氟前驱液;所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:(1~10);所述RE的丙酸盐为丙酸铈或丙酸钪;所述钡的有机盐为三氟

乙酸钡或者三氟乙酸钡与丙酸钡的混合物；

[0008] 步骤二中所述RE的丙酸盐和步骤一中所述RE的丙酸盐相同；

[0009] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为120℃~200℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至400℃~500℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；

[0010] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为120℃~200℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至400℃~500℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；

[0011] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以10℃/min~100℃/min的速率升温至770℃~810℃，保温1h~2h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导REBCO薄膜。

[0012] 上述的高温超导REBCO薄膜的制备方法，其特征在于，步骤一和步骤二中所述搅拌的时间均为1h~3h。

[0013] 上述的高温超导REBCO薄膜的制备方法，其特征在于，步骤二中所述钡的有机盐中三氟乙酸钡的摩尔百分数不小于15%。

[0014] 上述的高温超导REBCO薄膜的制备方法，其特征在于，步骤三和步骤四中所述旋涂的转速为500r/min~4500r/min，所述旋涂的时间为30s~180s。

[0015] 上述高温超导REBCO薄膜的制备方法，其特征在于，步骤三和步骤四中所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%~98%，余量为水汽。

[0016] 上述高温超导REBCO薄膜的制备方法，其特征在于，步骤五中所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为95.73%~98.78%，氧气的体积百分含量为0.02%~0.07%，余量为水汽。

[0017] 本发明与现有技术相比具有以下优点：

[0018] 1、本发明制备了REBCO薄膜的无氟/含氟双层前驱膜，该前驱膜的下层为无氟前驱膜，上层为含氟前驱膜，通过上层含氟前驱膜中的氟扩散到下层无氟前驱膜中，抑制了下层无氟前驱膜中的碳含量，可促进下层无氟前驱膜中双轴取向形核，避免残留碳酸钡降低超导薄膜的超导性能，同时随着上层含氟前驱膜中氟逐步向下层无氟前驱膜扩散，上层前驱膜中的氟含量降低，这利于降低成相过程的液相，减少任意体形核，形成外延快速生长，本发明制得的高温超导REBCO薄膜解决了传统无氟前驱体或全氟前驱体制备REBCO薄膜超导性能不佳的问题。

[0019] 2、本发明REBCO薄膜的无氟/含氟双层前驱膜中氟扩散可以在双层前驱膜中形成氟梯度，弱化超导层界面的影响，避免铜在上层含氟前驱膜的界面处富集，有利于外延生长跨越界面，使超导薄膜成为一个整体。通过降低超导薄膜中的空洞缺陷，提高了高温超导薄膜的均匀性，整体提高了高温超导薄膜的超导性能。

[0020] 3、本发明制备方法简单，制备的高温超导REBCO薄膜具有锐利的立方取向，具有良好的超导性能，并且通过改善超导薄膜的结构提高了高温超导REBCO薄膜在77K下的载流性

能。

[0021] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案做进一步的详细说明。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备的高温超导YBCO薄膜的X衍射图谱。

[0023] 图2为本发明实施例1制备的高温超导YBCO薄膜的扫描电镜图谱。

[0024] 图3为本发明实施例2制备的高温超导GdBCO薄膜的X衍射图谱。

[0025] 图4为本发明实施例2制备的高温超导GdBCO薄膜的扫描电镜图谱。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例制备高温超导YBCO薄膜的方法包括以下步骤：

[0028] 步骤一、制备无氟前驱液：将丙酸钇、丙酸钡、丙酸铜按照Y:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在70℃的条件下搅拌2h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:5.5；

[0029] 步骤二、制备含氟前驱液：将丙酸钇、钡的有机盐、丙酸铜按Y:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在70℃的条件下搅拌2h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.8mol/L的含氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:5.5；所述钡的有机盐为三氟乙酸钡与丙酸钡的混合物，所述钡的有机盐中三氟乙酸钡的摩尔百分数为60%；

[0030] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为160℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至450℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；所述旋涂的转速为2500rpm，所述旋涂的时间为105s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97.5%，余量为水汽；

[0031] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为160℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至450℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；所述旋涂的转速为2500rpm，所述旋涂的时间为105s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97.5%，余量为水汽；

[0032] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以55℃/min的速率升温至790℃，保温1.5h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导YBCO薄膜；所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为97.23%，氧气的体积百分含量为0.04%，余量为水汽。

[0033] 图1为本发明实施例1制备的高温超导YBCO薄膜的X衍射图谱，从图1中可以看出制备的YBCO薄膜具有(001)峰，且基本没有其他杂相峰，显示具有良好c轴取向，这说明无氟/含氟双层前驱膜促进了YBCO薄膜的c轴取向形核和生长。图2为本发明实施例1制备的高温超导YBCO薄膜的扫描电镜图谱，从图2中可以看出，YBCO薄膜表面无a轴晶，表明高温超导

YBCO薄膜具有良好双轴取向,同时传统制备YBCO薄膜的方法中高含氟气体挥发会导致薄膜上出现很多孔洞,与之相比较,本实施例制得的YBCO表面具有很少量的孔洞,表明无氟/含氟双层前驱膜确实影响并降低该高温超导YBCO薄膜的氟含量,抑制了由于杂质气体挥发形成的孔洞。

[0034] 本例制备的高温超导YBCO薄膜具有锐利的c轴取向,表面孔洞较少、平整,超导层77K自场下的临界电流密度达到 $3\text{MA}/\text{cm}^2$ 。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例制备高温超导GdBCO薄膜的方法包括以下步骤:

[0037] 步骤一、制备无氟前驱液:将丙酸钷、丙酸钡、丙酸铜按照 $\text{Gd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:1.75:3$ 的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中,在 80°C 的条件下搅拌3h至完全溶解,得到总阳离子摩尔浓度为 $1.5\text{mol}/\text{L}$ 的无氟前驱液;所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:5;

[0038] 步骤二、制备含氟前驱液:将丙酸钷、钡的有机盐、丙酸铜按 $\text{Gd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:1.8:3$ 的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中,在 80°C 的条件下搅拌3h至完全溶解,得到总阳离子摩尔浓度为 $1.8\text{mol}/\text{L}$ 的含氟前驱液;所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:5;所述钡的有机盐为三氟乙酸钡与丙酸钡的混合物;所述钡的有机盐中三氟乙酸钡的摩尔百分数为50%;

[0039] 步骤三、制备无氟单层前驱膜:将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在 LaAlO_3 衬底上,然后置于温度为 160°C 的石英管式炉,并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 400°C ,恒温10min,随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜;所述旋涂的转速为3000rpm,所述旋涂的时间为105s;所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为98%,余量为水汽;

[0040] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜:将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上,然后置于温度为 160°C 的石英管式炉,并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 400°C ,恒温10min,随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜;所述旋涂的转速为3000rpm,所述旋涂的时间为105s;所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为98%,余量为水汽;

[0041] 步骤五、晶化热处理:将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内,向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气,然后再以 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 810°C ,保温2h,待炉温降至 450°C 时保温1h进行渗氧处理,随炉冷却至室温,得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导GdBCO薄膜;所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为97%,氧气的体积百分含量为0.05%,余量为水汽。

[0042] 图3为本发明实施例2制备的高温超导GdBCO薄膜的X衍射图谱,从图3中可以看出,制得的GdBCO薄膜具有(001)峰,且基本没有其他杂相峰,显示具有良好c轴取向,这说明无氟/含氟双层前驱膜促进了GdBCO薄膜的c轴取向形核和生长。图4为本发明实施例2制备的高温超导GdBCO薄膜的扫描电镜图谱,从图4中可以看出,GdBCO薄膜表面无a轴晶,且基本无孔洞,表明薄膜具有良好双轴取向和良好的微观结构。

[0043] 本例制备的高温超导GdBCO薄膜具有锐利的c轴取向,表面平整、微观形貌良好,在77K自场下的临界电流密度达到 $2\text{MA}/\text{cm}^2$ 。

[0044] 实施例3

[0045] 本实施例制备高温超导YBCO薄膜的方法包括以下步骤：

[0046] 步骤一、制备无氟前驱液：将丙酸钪、丙酸钡、丙酸铜按照Y:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在80℃的条件下搅拌1.5h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:8；

[0047] 步骤二、制备含氟前驱液：将丙酸钪、钪的有机盐、丙酸铜按Y:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在80℃的条件下搅拌2h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.8mol/L的含氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:8；所述钪的有机盐为三氟乙酸钪与丙酸钪的混合物，所述钪的有机盐中三氟乙酸钪的摩尔百分数为75%；

[0048] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为180℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至420℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；所述旋涂的转速为3000rpm，所述旋涂的时间为120s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%，余量为水汽；

[0049] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为140℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至480℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；所述旋涂的转速为2500rpm，所述旋涂的时间为150s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%，余量为水汽；

[0050] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以80℃/min的速率升温至800℃，保温1.5h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，临界温度在液氮温度(77K)以上的得到高温超导YBCO薄膜；所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为97%，氧气的体积百分含量为0.05%，余量为水汽。

[0051] 本例制备的高温超导YBCO薄膜具有锐利的c轴取向，表面平整、微观形貌良好，在77K自场下的临界电流密度达到2.6MA/cm²。

[0052] 实施例4

[0053] 本实施例制备高温超导GdBCO薄膜的方法包括以下步骤：

[0054] 步骤一、制备无氟前驱液：将丙酸钪、丙酸钡、丙酸铜按照Gd:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在50℃的条件下搅拌3h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:7；

[0055] 步骤二、制备含氟前驱液：将丙酸钪、三氟乙酸钪、丙酸铜按Gd:Ba:Cu=1:2:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在50℃的条件下搅拌3h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的含氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:7；

[0056] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为200℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至400℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；所述旋涂的转速为2500rpm，所述旋涂的时间为180s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%，余量为水汽；

[0057] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为200℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至400℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；所述旋涂的转速为2500rpm，所述旋涂的时间为180s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%，余量为水汽；

[0058] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以10℃/min的速率升温至810℃，保温1h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导GdBCO薄膜；所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为98.78%，氧气的体积百分含量为0.05%，余量为水汽。

[0059] 本例制备的高温超导GdBCO薄膜具有锐利的c轴取向，表面平整、微观形貌良好，在77K自场下的临界电流密度达到2.1MA/cm²。

[0060] 实施例5

[0061] 本实施例制备高温超导YBCO薄膜的方法包括以下步骤：

[0062] 步骤一、制备无氟前驱液：将丙酸钇、丙酸钡、丙酸铜按照Y:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在40℃的条件下搅拌3h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:10；

[0063] 步骤二、制备含氟前驱液：将丙酸钇、三氟乙酸钡、丙酸铜按Y:Ba:Cu=1:2:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在40℃的条件下搅拌3h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为2mol/L的含氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:10；

[0064] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为200℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至500℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；所述旋涂的转速为4500rpm，所述旋涂的时间为30s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为98%，余量为水汽；

[0065] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为200℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至500℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；所述旋涂的转速为4500rpm，所述旋涂的时间为30s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为98%，余量为水汽；

[0066] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以100℃/min的速率升温至810℃，保温1h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导YBCO薄膜；所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为98.78%，氧气的体积百分含量为0.07%，余量为水汽。

[0067] 本实施例制备的高温超导YBCO薄膜具有良好的c轴取向和双轴织构，表面平整，超导薄膜77K自场下的临界电流密度达到2.7MA/cm²。

[0068] 实施例6

[0069] 本实施例制备高温超导YBCO薄膜的方法包括以下步骤：

[0070] 步骤一、制备无氟前驱液：将丙酸钇、丙酸钡、丙酸铜按照Y:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在100℃的条件下搅拌1h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:1；

[0071] 步骤二、制备含氟前驱液：将丙酸钇、钡的有机盐、丙酸铜按Y:Ba:Cu=1:1.5:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在100℃的条件下搅拌1h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的含氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:10；所述钡的有机盐为三氟乙酸钡和丙酸钡的混合物，所述钡的有机盐中三氟乙酸钡的摩尔百分数为15%；；

[0072] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为120℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至400℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；所述旋涂的转速为500rpm，所述旋涂的时间为180s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%，余量为水汽；

[0073] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为120℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至400℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；所述旋涂的转速为500rpm，所述旋涂的时间为180s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为97%，余量为水汽；

[0074] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以10℃/min的速率升温至770℃，保温2h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导YBCO薄膜；所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为95.73%，氧气的体积百分含量为0.02%，余量为水汽。

[0075] 本实施例制备的高温超导YBCO薄膜具有良好的c轴取向和双轴织构，表面平整，超导薄膜77K自场下的临界电流密度达到2.5MA/cm²。

[0076] 实施例7

[0077] 本实施例制备高温超导GdBCO薄膜的方法包括以下步骤：

[0078] 步骤一、制备无氟前驱液：将丙酸钆、丙酸钡、丙酸铜按照Gd:Ba:Cu=1:1.75:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在60℃的条件下搅拌2h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为1.5mol/L的无氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:3；

[0079] 步骤二、制备含氟前驱液：将丙酸钆、钡的有机盐、丙酸铜按Gd:Ba:Cu=1:2:3的原子比溶解于丙酸和乙醇的混合溶剂中，在60℃的条件下搅拌2h至完全溶解，得到总阳离子摩尔浓度为2mol/L的含氟前驱液；所述混合溶剂中丙酸和乙醇的体积比为1:3；所述钡的有机盐为三氟乙酸钡与丙酸钡的混合物；所述钡的有机盐中三氟乙酸钡的摩尔百分数为35%；

[0080] 步骤三、制备无氟单层前驱膜：将步骤一中所述无氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在LaAlO₃衬底上，然后置于温度为140℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至480℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟单层前驱膜；所述旋涂的转速为4500rpm，所述旋涂的时间为120s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体

积百分含量为98%，余量为水汽；

[0081] 步骤四、制备无氟/含氟双层前驱膜：将步骤二中所述含氟前驱液采用旋涂法均匀涂覆在步骤三中所述无氟单层前驱膜上，然后置于温度为180℃的石英管式炉，并向所述石英管式炉内通入潮湿的氧气气氛，以5℃/min的速率升温至420℃，恒温10min，随炉冷却至室温得到无氟/含氟双层前驱膜；所述旋涂的转速为4500rpm，所述旋涂的时间为120s；所述潮湿的氧气气氛中氧气的体积百分含量为98%，余量为水汽；

[0082] 步骤五、晶化热处理：将步骤四中所述无氟/含氟双层前驱膜置于石英管式炉内，向所述石英管式炉通入潮湿的氩氧混合气，然后再以30℃/min的速率升温至810℃，保温1h，待炉温降至450℃时保温1h进行渗氧处理，随炉冷却至室温，得到临界温度在液氮温度(77K)以上的高温超导GdBCO薄膜；所述潮湿的氩氧混合气中氩气的体积百分含量为96%，氧气的体积百分含量为0.05%，余量为水汽。

[0083] 本实施例制备的高温超导GdBCO薄膜具有良好的c轴取向和双轴织构，表面平整，超导薄膜77K自场下的临界电流密度达到1.9MA/cm²。

[0084] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例，并非对本发明做任何限制，凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效结构变化，均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

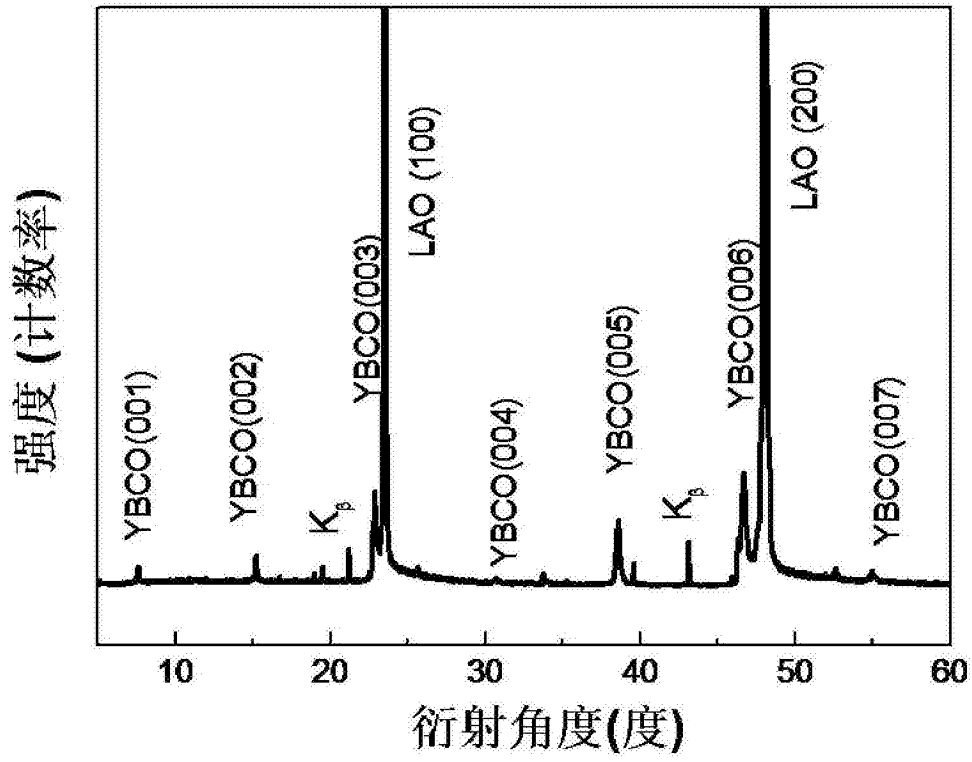


图1

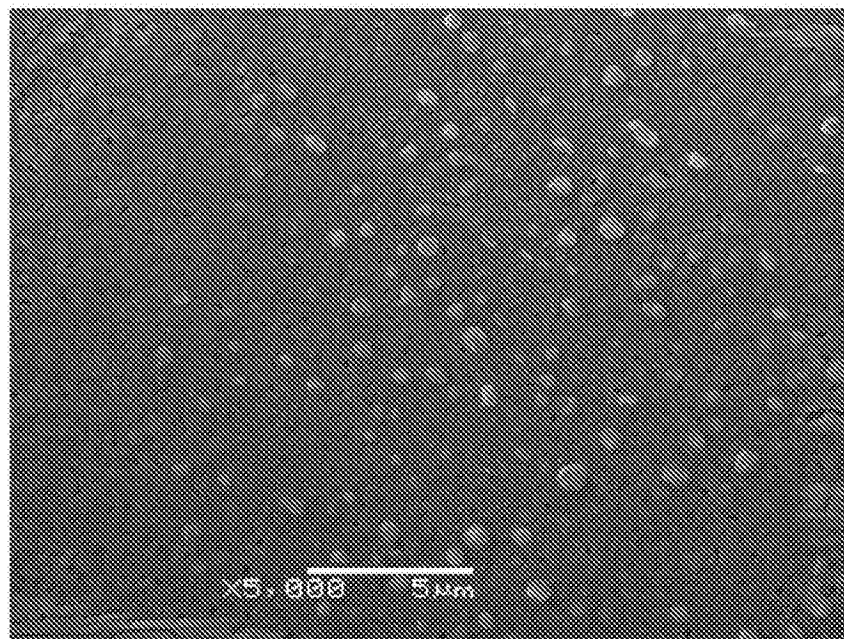


图2

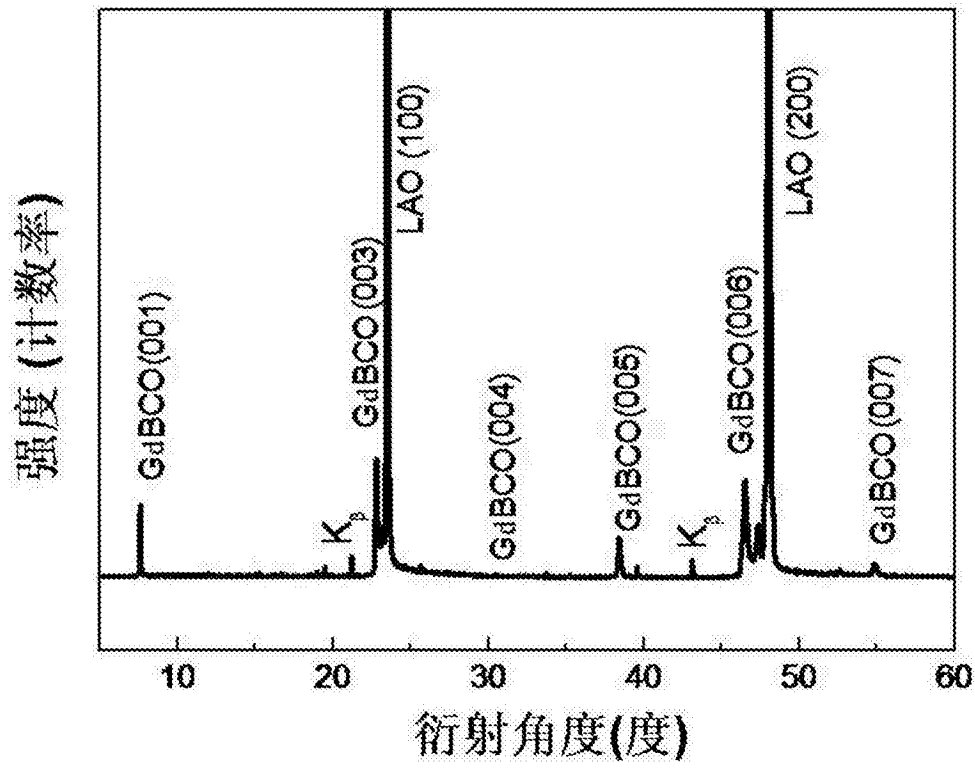


图3

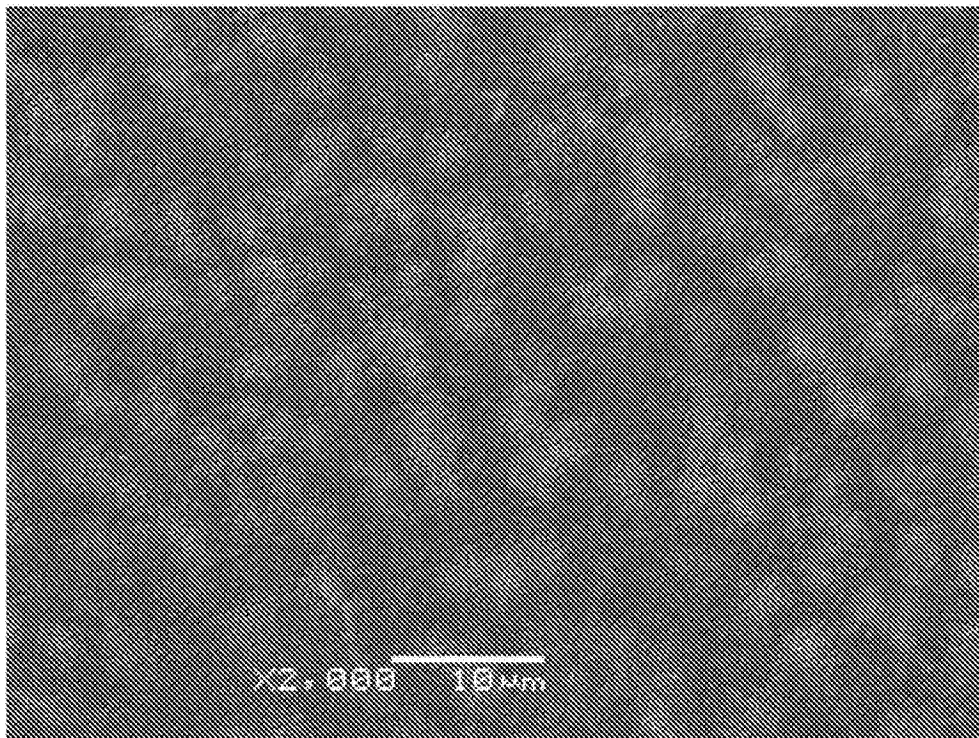


图4