

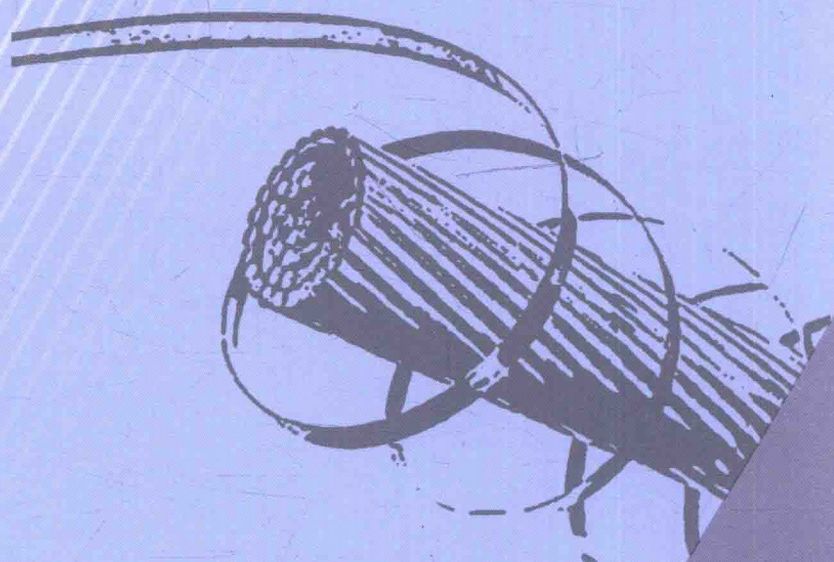
▲ 信息材料与应用技术丛书 ▲

Research on the Second Generation

High-Temperature Superconducting Coated Conductors

第二代高温超导涂层导体研究

熊 杰 夏钰东◎著



 科学出版社

信息材料与应用技术丛书

第二代高温超导涂层导体研究

熊 杰 夏钰东 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

第二代高温超导涂层导体具有优异的性能特征,是近十年超导领域研究的热点,在工业上具有广阔的应用前景。本书介绍了第二代高温超导涂层导体的应用、发展现状、结构特性和制备过程中一系列关键技术。作者结合本研究小组近年来在第二代高温超导带材缓冲层和超导层的主要研究工作,将本书分为5章,内容主要包括双面多层缓冲层模板层(CeO_2)/阻挡层(Y 稳 ZrO_2 , YSZ)/种子层(CeO_2 或 Y_2O_3)的制备工艺及生长机理, NiW基带上YBCO超导薄膜的生长控制研究,影响YBCO超导带材性能的因素,新型全导电缓冲层结构的设计与制备,低成本制备超导带材缓冲层的原位退火织构化(IPAT)技术等。

本书着重讨论YBCO超导材料的制备关键技术和生长机理,可作为超导物理与超导材料、材料科学与工程、薄膜物理和薄膜技术、物理、化学等相关学科大学生、研究生、教师及工程技术人员学习和使用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

第二代高温超导涂层导体研究/熊杰,夏钰东著.—北京:科学出版社,2015.5
(信息材料与应用技术丛书)

ISBN 978-7-03-044465-3

I. ①第… II. ①熊… ②夏… III. ①高温超导材料—涂层—研究 IV. ①TB35

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 114339 号

责任编辑:杨 岭 黄 嘉/责任校对:杨悦蕾

责任印制:余少力/封面设计:墨创文化

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2015年9月第一次印刷 印张:14 3/4

字数:300千字

定价:86.00元

前 言

高温超导材料在较高转变温度下的零电阻特性使得大容量、低电压、低损耗、小型化和低成本的电力电子系统成为现实。据相关机构预测,高温超导带材可广泛应用于大电流电缆、大电流限流器、高功率变压器、小型化强场磁体、高功率发电机、电动机、电磁弹射器、电磁储能器等的制作,具有广阔的应用前景。第一代高温超导带材(BiSrCaCuO 体系)的电流承载能力随着外加磁场的增加而显著下降,同时在制备时需要使用大量金属银,成本居高不下,使得其应用范围受到很大限制。以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 为代表的第二代高温超导带材具有较高的不可逆场(7T)和更高的电流承载能力(其临界电流密度的理论值可达 10^9 A/cm^2),大大扩展了高温超导带材的应用。同时,YBCO 可以在以镍为主的柔性金属基带上采用涂层的方法制备成带材,不仅大幅降低了生产成本,而且拥有更好的机械性能,预示了其广阔的应用前景。YBCO 高温超导带材的制备技术成为近年来发展的重点,对于这类复杂多元多层的氧化物薄膜,其晶格结构和特性比较复杂,尤其是直接在柔性金属 NiW 基带上制备 YBCO 涂层导体存在严重的晶格失配和互扩散困难问题,因此无论理论研究还是高质量薄膜的制备都受到一定的制约。

本书介绍和总结了作者所在研究小组近几年来在第二代高温超导带材的溅射法制备的主要研究工作和研究成果。针对 YBCO 高温超导带材的特点,设计和制备了双面多层缓冲层模板层/阻挡层/种子层多层结构,研究了氧化物缓冲层的溅射法制备关键技术;针对缓冲层的特点和 YBCO 超导材料的特点,深入研究了缓冲层织构特性及表面形貌对 YBCO 超导带材载流能力的影响;为了降低高温超导带材的实用化要求,使其具有更高的承载电流能力和更低的成本,设计了新型的全导电缓冲层结构和原位退火织构化(IPAT)技术。本书着重讨论 YBCO 超导材料的制备技术和生长机理,为 YBCO 高温超导带材的制备和发展提供了有效的技术指导和理论依据。十余年来,作者始终密切关注和跟踪国内及国际高温超导涂层导体研究的最新发展动态,迄今为止在高温超导涂层导体研究方面已发表 60 多篇专业学术论文。

在本书出版之际,谨向支持和鼓励本书完成的家人、朋友、诸位同仁,以及为本书顺利出版付出巨大努力的科学出版社的编辑致以诚挚谢意!

由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,敬请读者和同行批评指正!

熊 杰

2015 年 4 月 28 日于成都

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高温超导材料简介	1
1.2 高温超导材料应用	2
1.3 高温超导带材的发展	4
1.3.1 第一代 BSCCO 高温超导带材	4
1.3.2 第二代 YBCO 高温超导带材	5
1.4 YBCO 超导材料的基本物理性质	7
1.4.1 临界转变温度	7
1.4.2 临界电流密度	8
1.4.3 临界磁场	9
1.5 YBCO 超导材料的制备及微观结构控制	10
1.5.1 结构要求	10
1.5.2 织构特性的获取	11
1.5.3 缓冲层的制备方法	15
1.5.4 缓冲层的选择	19
1.5.5 超导膜的制备及结构控制	21
1.6 YBCO 超导材料的实用化特性	34
1.7 YBCO 超导带材的发展现状与发展趋势	37
参考文献	41
第 2 章 双面 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 缓冲层制备研究	48
2.1 实验设备与基带	49
2.1.1 实验设备	49
2.1.2 基带	49
2.2 CeO_2 种子层制备研究	51
2.2.1 溅射粒子轰击对 CeO_2 薄膜结构的影响	51
2.2.2 气氛的选择以及对薄膜的影响	55
2.2.3 基片温度对 CeO_2 薄膜生长的影响	61
2.2.4 溅射功率对 CeO_2 薄膜生长的影响	66
2.2.5 均匀性研究	69

2.3	CeO ₂ 种子层上 YSZ 阻挡层生长研究	72
2.3.1	正交实验	72
2.3.2	种子层薄膜对 YSZ 薄膜生长的影响	77
2.3.3	阻挡层制备过程对种子层薄膜的影响	80
2.4	YSZ/CeO ₂ /NiW 上 CeO ₂ 模板层的制备研究	81
2.5	本章小结	84
	参考文献	85
第3章	双面 CeO ₂ /YSZ/Y ₂ O ₃ 缓冲层的生长控制研究	87
3.1	Y ₂ O ₃ 种子层制备研究	87
3.1.1	工作气体与反应气体的选择	87
3.1.2	水分压对 Y ₂ O ₃ 种子层外延生长的研究	88
3.1.3	溅射气压对 Y ₂ O ₃ 薄膜影响	91
3.1.4	沉积温度对 Y ₂ O ₃ 薄膜取向生长控制研究	93
3.1.5	Y ₂ O ₃ 薄膜面内外结构研究	95
3.1.6	Y ₂ O ₃ 薄膜宏观应力对面外织构的影响	98
3.1.7	Y ₂ O ₃ 种子层的 EBSD 表征	102
3.1.8	Y ₂ O ₃ 种子层晶界分布计算	107
3.1.9	Y ₂ O ₃ 薄膜表面形貌分析	111
3.1.10	Y ₂ O ₃ 薄膜的长带制备及均匀性研究	113
3.2	阻挡层 YSZ 的生长控制研究	116
3.2.1	水分压对 YSZ 阻挡层影响	116
3.2.2	溅射气压对制备 YSZ 薄膜的影响	117
3.2.3	沉积温度对 YSZ 薄膜的影响	118
3.2.4	卷绕速度 YSZ 薄膜的影响	120
3.2.5	YSZ 薄膜的长带制备及均匀性研究	122
3.3	模板层 CeO ₂ 的生长控制研究	124
3.3.1	沉积温度对 CeO ₂ 薄膜表面的影响	124
3.3.2	溅射功率对 CeO ₂ 薄膜表面的影响	127
3.3.3	卷绕速度对 CeO ₂ 薄膜表面的影响	129
3.4	双面缓冲层结构的表征	130
3.5	双面 CeO ₂ /YSZ/Y ₂ O ₃ 缓冲层的连续沉积	132
3.6	本章小结	134
	参考文献	135
第4章	NiW 基带上 YBCO 涂层导体生长研究	137

4.1	溅射法制备 YBCO 超导带材的生长控制研究	137
4.1.1	基片温度的影响	137
4.1.2	溅射气压的影响	142
4.2	CeO ₂ /YSZ/Y ₂ O ₃ 缓冲层微结构对 YBCO 载流能力的影响	145
4.2.1	缓冲层结构对 YBCO 载流能力的影响	145
4.2.2	晶界模型化处理及计算	147
4.2.3	不同结构的缓冲层上生长 YBCO 性能表征	149
4.3	缓冲层表面形貌对 YBCO 载流能力的影响	150
4.3.1	YBCO 结构、形貌和性能变化	150
4.3.2	表面形貌对 YBCO 薄膜生长的理论分析	154
4.4	YBCO 薄膜的性能表征	156
4.5	本章小结	159
	参考文献	160
第 5 章	涂层导体实用化研究	163
5.1	薄膜电流承载能力研究	163
5.1.1	不同厚度 YBCO 薄膜的制备及表征	164
5.1.2	应力对 YBCO 薄膜性能的影响	167
5.1.3	多层结构优化 YBCO 厚膜的性能	181
5.2	低成本涂层导体的研制	186
5.2.1	退火温度的影响	187
5.2.2	退火时间的影响	192
5.2.3	YBCO 涂层导体的制备	195
5.3	中频磁控反应溅射快速制备 Y ₂ O ₃ 种子层	198
5.3.1	水分压对中频溅射制备 Y ₂ O ₃ 种子层的影响	201
5.3.2	阴极电压对中频溅射制备 Y ₂ O ₃ 种子层的影响	203
5.3.3	溅射气压对中频溅射制备 Y ₂ O ₃ 种子层结构的影响	205
5.3.4	溅射气压对中频溅射制备 Y ₂ O ₃ 种子层形貌的影响	209
5.3.5	Y ₂ O ₃ 种子层上中频溅射制备 YSZ 和 CeO ₂ 薄膜	210
5.4	全导电缓冲层 SRO/TiN 的制备	211
5.4.1	TiN 薄膜的制备	212
5.4.2	SRO 模板层的制备和 YBCO 电学性能表征	217
5.5	本章小结	221
	参考文献	223
索引		227

第 1 章 绪 论

1.1 高温超导材料简介

1908 年^[1]，荷兰莱登实验室在 Onnes 的指导下实现了氦气的液化，从而使实验温度可低到 4.1K 的极低温区，并开始在这样的低温区测量各种纯金属的电阻率。1911 年，Onnes 发现 Hg 的电阻在 4.2K 时突降到当时的仪器精度已无法测出的程度，随后，人们在 Pb 及其他材料中也发现这种特性：在满足临界条件（临界温度 T_c 、临界电流 I_c 、临界磁场 H_c ）时物质的电阻突然消失，这种现象称为超导电性的零电阻现象。直到 20 世纪 50 年代，超导只是作为探索自然界存在的现象和规律在研究，1957 年，Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 提出了著名的 BCS 理论，揭示了漫长时期不清楚的超导起因。至 1986 年，对于 T_c ，人们一直相信 BCS 的论断：超导电性不可能在 30K 以上的温度出现。1986 年 4 月，瑞士学者 Bednorz 和 Muller 报道了 La-Ba-Cu-O 体系的超导转变温度为 36K 后，在世界范围内掀起了研究、探索高温超导材料的热潮。最引人注目的突破性进展是几个系列高 T_c 超导氧化物的相继问世（表 1.1^[2]）。

表 1.1 高 T_c 氧化物超导材料的性质

	超导体	T_c /K	发现者(单位)	发现时间
La 系	(La, M) ₂ CuO ₄ M=Ba, Sr, Ca	40	Muller, Bednorz (IBM Zuroch 研究所)	1986 年
	(Bi, La)SrCuO	~40	Michel, Raveau (法国 Caen 大学)	1987 年 5 月
	LaBa ₂ Cu ₃ O _{7-y}	90		
Y 系	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y}	90	P. Chu, C(美国 Houston 大学)	1987 年
	LnBa ₂ Cu ₃ O _{7-y} (Ln-镧系元素)	90		
Bi 系	Bi ₂ Sr ₂ Cu ₁ O ₇	7	Raveau, 秋光纯(青山学院大学)	1987 年
	Bi ₂ Ca ₂ Sr ₂ Cu ₂ O _x	80	前田弘(日本金属材料技术研究所)	1987 年 12 月
	Bi ₂ Ca ₂ Sr ₂ Cu ₃ O _x	120	前田弘	1987 年 12 月
Tl 系	Tl _{1.2} Ba _{0.3} Cu ₂ O _x	20	佐藤正俊(日本分子科学研究所)	1988 年 1 月
	Tl ₂ Ca ₁ Ba ₂ Cu ₂ O _x	105	Hermann (美国 Arkansas 大学)	1988 年 1 月
	Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _x	125	Hermann	1988 年 1 月

续表

	超导体	T_c /K	发现者(单位)	发现时间
其他	Nd Sr-Ce-Cu-O	27	秋光纯	1988 年 2 月
	Ba ₃ La ₂ LuCu ₆ O _y	50	山田智秋等(日本 NTT 基础研究所)	1988 年

在发现超导现象之后的 80 余年间，人们对超导体的研究实现了从液氦温区到液氮温区的突破，从而跃过了液氦温区的制约。目前主要的研究还集中在液氮温区的铜氧化物高温超导体，自它问世以来，这一重大的科学发现在科学和技术上都已取得很大的进展。

进入 21 世纪之后，日本科学家 Akimitsu 在 2001 年发现 T_c 为 39K 的 MgB_2 新型超导体^[3]。2008 年，Kamihara 等^[4] 宣布发现了一种含铁的新型超导体 $LaOFeAs$ ，其临界转变温度为 26K，这种新型的超导体也被称为铁基超导体。随后，中国的科学家在几个月之内将铁基超导体的临界转变温度提高到 55K^[5]。这两种新型超导体的发现，给超导材料在应用及理论上带来了新的研究课题。图 1.1 为超导材料的发展历程。

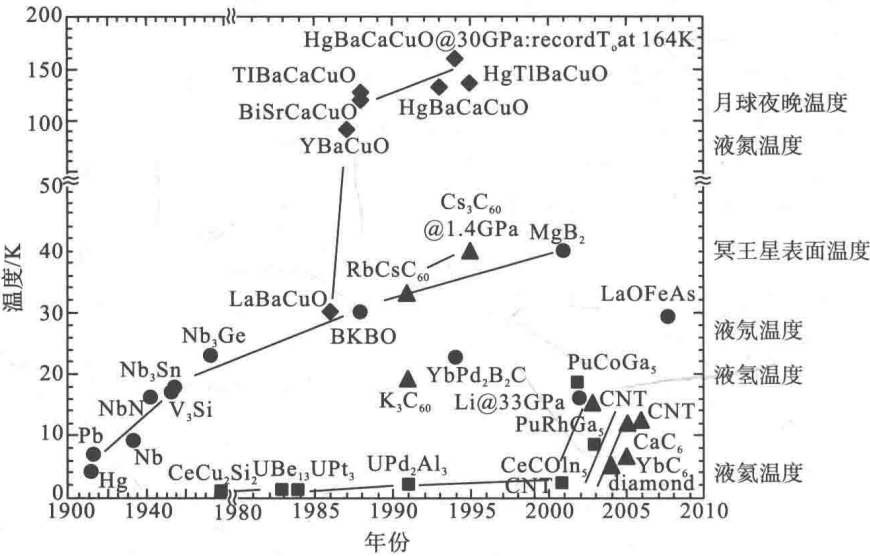


图 1.1 主要超导材料的发展历程

1.2 高温超导材料应用

超导材料具备常规金属不具备的高临界电流密度，能够有效地应用于发电和输电领域，具有明显的经济和环保效益。但是由于传统的低温超导材料只能在极低的温度才能够应用，而高温超导材料可以在液氮温区使用，在应用成本上比低温超导材料具备明显的优势。因此，自从高温超导材料发现以来，一直受到科研

界和工业界的关注,各个国家都投入了相当大的人力物力进行研究。

高温超导材料的应用最早是在弱电领域得以实现,高温超导材料的微波表面电阻 R_s 要比金属铜低两个数量级^[6],将高温超导薄膜制备在氧化物单晶基片上,然后通过微电子工艺制备成微波无源器件,能够有效地提高系统的灵敏度。此外,利用超导约瑟夫森效应,高温超导材料可以制备成超导量子干涉器件(SQUID)^[7],应用在超导强磁计和电子测量仪^[8]。

超导材料具有的零电阻特性和在强磁场中保持较高的载流能力,以及高温超导设备的更低运行成本,使高温超导材料在强电领域的应用受到了极大的关注。随着材料制备技术的发展,高温超导材料成功制备成高温超导带材,逐步应用在强电领域。高温超导带材能够应用在以下几个方面。

1) 超导发电机

高温超导带材制备的超导发电机功率更加强大,工作性能稳定,能够取代体积庞大的常规发电装置。此外,高温超导发电机比传统发电机具有更小的噪声,能够应用在需要低噪声的军事领域,高温超导发电机的快速发展在电力行业具有十分重要的意义^[9]。

2) 超导储能装置

超导储能装置的工作原理是将大量的电流储存在超导线圈中,以电磁能形式储存起来,并且没有欧姆损失。超导储能装置可以装置在电网中,当用电量减小时能够将电能储存起来,当电网用电量增大时能够将电能释放出来,保证电网的安全可靠,减小能源的浪费。低温超导材料 NbTi 已经被用来制备小型的机组,其存储能力达到 1 MJ^[9]。高温超导超导储能装置具有比低温超导储能装置更高的热稳定性,以及更高的运行温度,更具有市场发展潜力^[10]。

3) 超导输电

高温超导带材在输电行业的应用前景更加可观。高温超导带材传输容量能够达到传统电缆的 5 倍以上,而功率消耗仅为传统材料的 40%。超导传输在安全性、稳定性和可靠性上都具备明显的优势。第一代 BSCCO 高温超导带材已经开始进行并网实验^[11]。近年来,YBCO 超导带材也被尝试应用在输电领域,并且得到了快速的发展^[12]。

4) 超导磁体

相对于传统磁体,超导磁体能够提供更高的磁场,具有较小的功耗。较典型的应用就是超导磁体在核磁共振成像(MRI)中的使用。最常用的超导磁体使用的是 NbTi 制备的超导线圈,其使用温度为 4.2K,只能使用在昂贵的液氦环境下。高温超导磁体不需要在液氦环境下运行,并且在磁场下具有更优的 $I_c(H, T)$ 值,一直作为这方面研究的热点^[13]。另外,超导磁体还在高能加速器、核聚变装置以及磁悬浮等方面有着非常广阔的应用前景^[14]。

5) 超导限流器

超导限流器是在安置电路中,通过电阻转换减少电路中的故障电流,其反应

时间小于 1ms, 在传统电路中断路器跳闸花费时间大约为 50ms。因此在保护电路方面具有可靠性应用。2009 年, 第一个商用超导限流器已经在欧洲进行并网使用, 目前, 美国正在进行两个超导限流器并网使用项目^[15]。

高温超导的强电应用, 其中大部分都在实验室中进行研究工作, 如果高温超导材料能够在制备的稳定性、成本等方面有所突破, 则有望取代 NbTi 和 Nb₃Sn 低温超导材料。对于目前已经能够量产的 BSCCO 超导带材, 较低的临界电流与较低的不可逆场始终限制了它的应用。高温超导带材的材料与制备成本需要降低至 30 \$/(kA·m) 以下, 就要求在高温超导带材的研究和应用工作中, 要有一种带材在成本和性能上均优于现有的 BSCCO 带材, 这样才能更加广泛地在市场中应用。

1.3 高温超导带材的发展

1.3.1 第一代 BSCCO 高温超导带材

自从高温超导材料发现以来, 各国研究者都希望能够将高温超导材料制备成超导电缆, 其中, BSCCO(Bi 系)高温超导材料首先采用氧化物粉末装管(oxide power in tube, OPIT)法制备成了高温超导带材, 称为第一代高温超导带材^[16], 其工艺原理如图 1.2 所示。将适当配比的前驱粉填充到银套管内, 拉拔至一定尺寸(圆线或六角形线)之后截成多股芯线(19、37、55、85 芯等), 再次装入银套管内拉拔, 然后轧制成宽 3~5mm、厚 0.20~0.30mm 的带材, 最后进行多次反复的形变热处理, 使晶粒沿 *ab* 面择优取向, 形成所谓的形变织构, 最终得到成品带材。1994 年, 美国超导公司(AMSC)首先制备出长度达千米级的 BSCCO 高温超导带材, 1996 年, 美国超导公司与日本住友超导公司都能稳定生产出千米级的 BSCCO 高温超导带材, 其临界电流密度能够达到 1×10^4 A/cm²。第一代 Bi 系高温超导带材很快就用于制备小型的超导磁体且进行了超导电缆的并网实验^[17]。近年来, 随着对高温超导体传导机理、结构形成机理的不断研究, 并且随着工艺条件的不断改善, BSCCO 超导带材的长度与临界电流密度 J_c 不断提高。目前, BSCCO 超导带材已经在电力传输、超导磁体、超导限流器、超导发电机等诸多领域有了一定的应用。但是, BSCCO 超导带材存在不利因素^[18,19]。①BSCCO 超导带材在制备过程中需要使用大量的银或银合金, 使得第一代带材的制备成本过高。根据可靠的市场评估, BSCCO 超导带材最终的市场价格大约为 50 \$/(kA·m), 明显高于市场承受的 30 \$/(kA·m) 的价格^[20]。②BSCCO 超导带材在制备的过程中, 采用粉末套管后退火的方式制备的 BSCCO 带材晶粒为多晶结构, 晶粒间的各向异性十分明显, 其不可逆场较小, 在液氮温区(77K)仅为 0.2T。③第一代带材的载流能力在外加磁场下急剧下降, 而高温超导带材的

应用大多都应用在外加磁场下。因此,第一代 Bi 系高温超导带材不可能广泛地应用在工业中,被普遍认为是一种过渡产品。

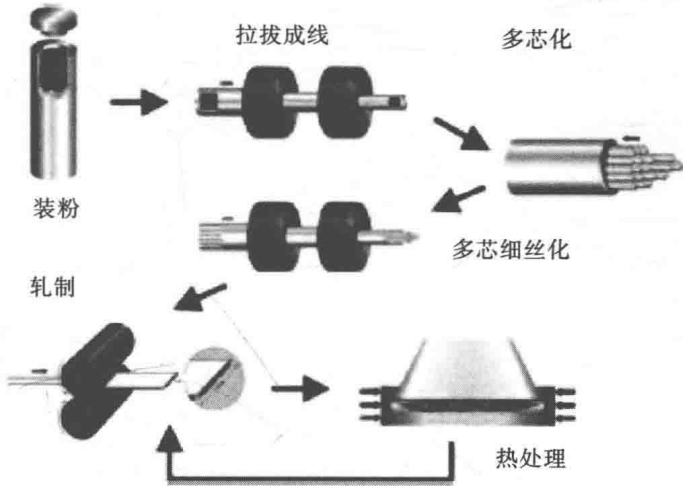


图 1.2 OPIT 法制备 BSCCO 超导带材示意图

1.3.2 第二代 YBCO 高温超导带材

为了与 BSCCO 相区别,人们把 YBCO 超导线称为第二类或第二代(second generation) HTS 线材(或带材)或根据其制备工艺称为 HTS 涂层导体(coated conductor),而把 BSCCO 称为第一类(first generation) HTS 线材。

与 Bi 系材料相比, Y 系超导体的钉扎力较强,超导临界电流密度要比 Bi 系超导体高出两个数量级,在液氮温度(77K)下具有很高的不可逆场(高达 7T),因此, Y 系比 Bi 系具有更好的磁场特性,如图 1.3^[21]所示。采用廉价的金属基带,使得制备 Y 系超导体的成本低于 Bi 系超导体(图 1.4^[22]),规模化制备性价比(价格/(kA·m))甚至可以低于金属铜导线,而采用金属镍也使其机械性能大幅改善。第二代高温超导带材——ReBCO 涂层导体(Re=Y、Nd、Sm 等稀土元素)的基本架构见图 1.5^[23]。涂层导体的最底层为金属基带层,由于 ReBCO 系超导材料是硬、脆的氧化物,要制造长的超导带材,必须将超导材料沉积在柔性的金属基带上。

为了避免超导层与金属基带之间的互扩散,并提供具有高 J_c 的 ReBCO 双轴结构生长所需的模板(template),需要在超导层与金属基带之间加入过渡层(buffer layer)。过渡层一般是由单层或多层氧化物组成的,其作用主要为:①阻止基带与超导层之间产生互扩散,这种互扩散会严重影响带材的超导性能;②要在过渡层上实现高 J_c 的超导层,需要过渡层具有连续、平整、无裂纹、致密,高温下化学性能稳定的表面;③为了克服大角晶界间的弱连接以获得高 J_c 的超

导带材^[24]，过渡层需将基带的双轴织构顺延到超导层。超导层之上是稳定层，一般是 Ag 或者 Au，厚度约为 1 μ m。除了保护超导层表面不被破坏，还起着与引线的连接以及失超保护的作用。

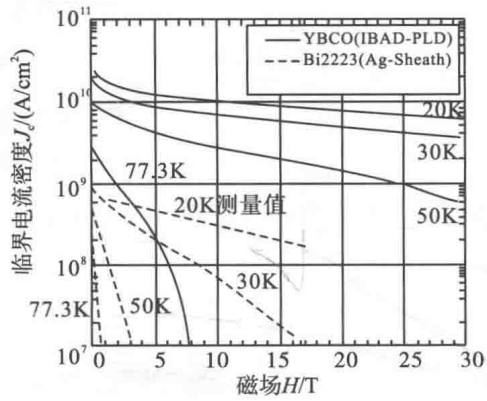


图 1.3 Y 系带材与 Bi 系带材在磁场下性能对比图

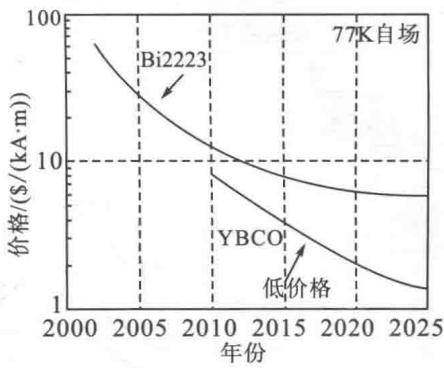


图 1.4 Bi2223 和 YBCO 的预估性价比(77K/0T)

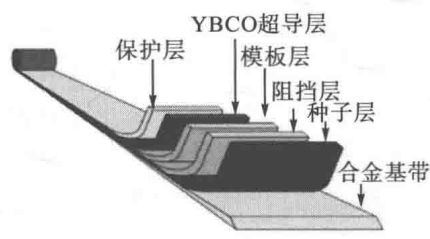


图 1.5 YBCO 带材结构示意图

作为强电应用的带材，必须是具有柔性的能够卷绕的材料形式。因此，必须将 YBCO 材料制作在柔性多晶金属基带上。与 Bi 系高温超导材料不同，Y 系超导材料晶粒流动变形性差，难以通过粉末装管拉拔工艺或者是先涂敷再进行后处理的方法实现高性能长带材的制备。由于 Y 系超导材料中晶粒间的弱连接影响更为明显，在传输电流的二维平面上，所有晶粒的 Cu-O 面必须有很好的连接，

晶界角大于 5° 后薄膜电流承载能力会大幅下降,这就要求超导层中的晶粒在整条带材上都排列非常整齐,而且还需要考虑高温下金属基带的抗氧化、原子扩散等其他的问题,所以将 Y 系高温超导材料制备成具有高性能的长带材的要求是非常苛刻的。

尽管如此, Y 系高温超导材料的优异性能仍然吸引着人们进行不懈的努力,所以,在过去的 20 年里,各国投入了大量的人力物力采用薄膜沉积的手段开发 Y 系超导带材。1991 年日本藤仓公司采用离子束辅助沉积 (IBAD)^[25,26] 在柔软的多晶金属带上获得了一层高度织构钇稳定的氧化锆 (YSZ) 膜,接着又用脉冲激光沉积 (PLD) 工艺,在该基带涂层上外延沉积了 YBCO 功能层,宣告了采用薄膜沉积手段制备的 Y 系高温超导带材的问世。后来,美国橡树岭国家实验室又开发出完全不同的基带轧制辅助双轴织构 (RABiTS)^[27] 的技术路线,通过机械加工的方法获得 YBCO 带材所需的双轴织构特性。此外,德国 Theva 公司还独立开发出基带倾斜沉积 (ISD)^[28,29] 的另一条路线,丰富了 YBCO 带材的制备方法。后面章节将会对这三种高温超导带材进行详细介绍。

1.4 YBCO 超导材料的基本物理性质

1.4.1 临界转变温度

YBCO 高温超导体的临界转变温度 T_c 为 92K,当采用不同的稀土元素替代 Y 时,其 T_c 在一定范围内变化,最高可达 95~96K。即使是 YBCO 体系,报道的 T_c 值也会随着金属元素的比例、氧含量、材料形态、加工工艺、测试方法等多种因素发生变化。对于薄膜或带材,其 T_c 会由于基底晶格的影响有一定程度的变化。表 1.2 的数据为采用 PLD、溅射、蒸发、MOCVD、MOD、LPE 等不同工艺在单晶基片和金属带材上所沉积的 $1\mu\text{m}$ 膜层的典型 T_c 值。总体而言,当 YBCO 的 T_c 在 90K 左右,转变宽度小于 1K 时,材料就能够具有较好的性能。一般地,如果膜层较纯,含氧量较高,则 T_c 较高;当薄膜进行掺杂时, T_c 一般都会下降^[30]。

表 1.2 Y 系高温超导膜的 T_c

材料	T_c/K
YBCO	89~92
SmBCO	91~96
DyBCO	90~92
HoBCO	90~92
GdBCO	90~92

续表

材料	T_c/K
NdBCO	91~95
YSm _{0.5} BCO	92
YSm _{0.11} Nd _{0.05} BCO	90.3

1.4.2 临界电流密度

从强电方面应用的角度来看，主要是追求在应用条件下更高的电流输运能力。临界电流密度 J_c 是表征超导材料承载电流能力的本征指标，用单位截面积的材料所能承受的输运电流大小表示，以 A/cm^2 为单位。与 T_c 类似， J_c 的高低主要取决于膜层的缺陷结构和晶界结构。影响缺陷结构和晶界结构的因素很多，包括膜层纯度、氧含量、致密度、晶粒取向、晶粒大小和厚度等。目前，采用不同工艺在单晶基片和金属基带上能够获得具有 $1\sim7MA/cm^2$ 的 J_c 。

判断材料电流输运能力的高低还可以用临界电流(I_c ，以 A 为单位)、工程电流密度(J_e ，一般以 A/cm^2 为单位)等几个指标来作为标准。需要注意的是，这些参数受温度和磁场的制约，所以，当我们讨论 J_c 、 I_c 、 J_e 时，应该指定温度和磁场条件(磁场强度及方向)；如果没有特别的说明，则通常是在液氮温度(随当地海拔高度变化，一般取 77K)和自场下的结果。

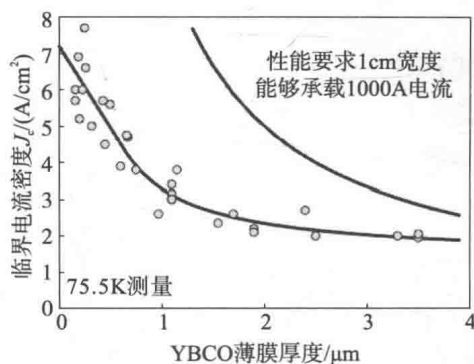
上述几个指标的相互关系可以用以下的公式表示：

$$I_c = J_c \times S_s$$
$$J_e = J_c \times S_s / S_T$$

式中， S_s 表示纯超导体的截面积； S_T 表示整个材料的截面积(应包括保护层、绝缘层材料在内)。

对于一定宽度的矩形带材， I_c 还可以直接用 $I_c = J_c \times h$ 来表示，单位为 $A/cm\text{-width}$ 。式中， h 表示超导层厚度。

根据上式可知，一定宽度的带材的电流承载能力与超导材料的 J_c 和厚度成正比。但实际上，无论单晶上的薄膜还是金属基带上的厚膜，随厚度的增加， J_c 并不是恒定不变的，而是有一定程度的下降(图 1.6)，因而 I_c 并不会随厚度的增加而线性上升。因此，简单地提高超导层的厚度并不是提高载流能力的有效方法。其主要原因是当超导膜厚度增加时，其与基底界面的晶格失配所带来的钉扎效应迅速减弱，使得磁通蠕动更容易进行，导致 J_c 降低。因此，如何在膜层厚度增加的情况下增强材料的内部钉扎效应而阻止磁通线的移动成为各种制备手段中的关键问题。

图 1.6 YBCO 的 J_c 随膜层厚度的变化规律

1.4.3 临界磁场

YBCO 属于第二类超导材料，有下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} 。与 J_c 一样，临界磁场 H_c 也随温度变化。从磁体应用来讲，材料在一定温度下的不可逆场 H_{ir} 更有意义。图 1.7 所示为 YBCO 超导材料的不可逆场随温度的变化曲线，为了便于对比，图中也给出了 Bi 系材料和低温超导材料的变化情况。从图中可以看出，超导材料中 Y 系高温超导材料具有较高的不可逆场。

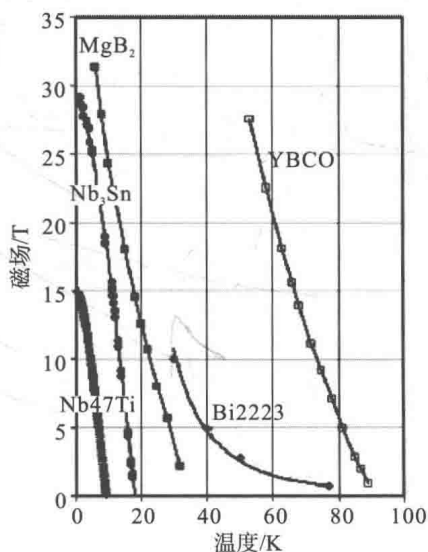


图 1.7 YBCO 超导材料的不可逆场随温度的变化曲线

在超导带材实际使用的时候，人们更关心的是在一定磁场下的高载流能力，因此， $J_{c(T,H)}$ 成为高场应用情况下最关键的性能指标，而这也是涂层导体磁通钉扎研究的主要目标。

1.5 YBCO 超导材料的制备及微观结构控制

1.5.1 结构要求

与传统的金属或合金低温超导体(LTS)结构不同, YBCO 是含有三种以上金属元素的层状结构铜氧化物, 具有强烈的各向异性。其超导电子对只有在垂直于 c 轴的铜氧面上才能高速传递, 只有在晶格排列比较整齐的材料中优异的超导特性才能充分体现出来。因此, 只有在基片上沿 c 轴外延生长的 YBCO 膜层(图 1.8)才具有良好的超导性能和实用价值。

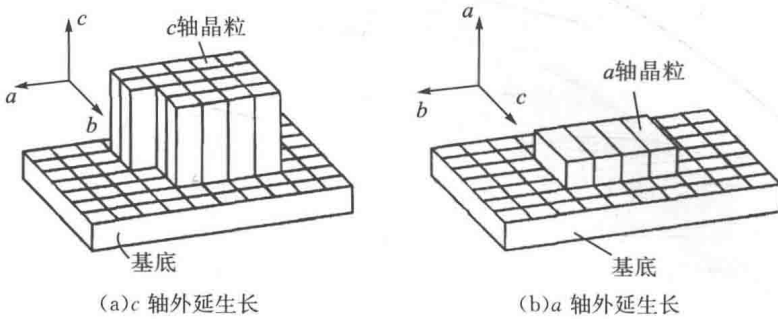


图 1.8 YBCO 膜的外延生长

相对于 YBCO 块材, 其薄膜材料由于尺寸效应、界面效应以及应变等具有更加优异的超导性能。根据 YBCO 超导材料的弱电和强电应用, 衬底材料分别是单晶基片和多晶金属基带。

在单晶基片制备的 YBCO 薄膜主要应用于微波器件和超导量子干涉器件。由于 YBCO 薄膜超导 T_c 高(92K 左右)、 J_c 大以及 R_s 低。在液氮温区(65~77K), 频率在 100GHz 以下, YBCO 高温超导薄膜比传统的金属材料微波表面电阻 R_s 低 1~2 个数量级, 利用其 R_s 较小而制作的微波器件具有极窄的带宽、极低的插损、极高的带外抑制、噪声小、体积小、重量轻等优点, 可广泛应用于星载、机载和地面通信系统中, 具有良好的军事、民用市场前景。

YBCO 超导材料在强电应用的物理基础在于超导体的零电阻特性和在强磁场中超导材料的高载流能力。随着高温超导带材制备技术的进步和性能的提高, 极大地推动了高温超导在强电方面的应用。

对于强电应用的材料必须是具有柔性的能够卷绕的材料形式。由于 YBCO 超导材料的延展性极低, 采用常规的加工手段很难形成线带材, 而且要获得高性能 YBCO 材料必须避免材料中的大角晶界, 消除超导相之间的弱连接, 所以 Bi 系带材的粉末装管法技术不适应于其线带材的制备。鉴于工业上难以生产上千米尺寸的单晶基片以及单晶基片极差的延展性及柔韧性, 因此, 必须将具有强立