

涂层超导体缓冲层的制备

邹金桥¹, 祝勇仁¹, 卢建树²

(1. 浙江机电职业技术学院现代系, 浙江 杭州 310053;

2. 浙江工业大学材料研究所, 浙江 杭州 310014)

[摘要] 综述了涂层超导体缓冲层的作用、可利用的材料及制备方法。着重介绍了几种制备缓冲层的真空及非真空方法, 即磁控溅射法、脉冲激光沉积(PLD)、溶胶-凝胶法(sol-gel)、电沉积等。展望了对下一步涂层超导体缓冲层的制备。

[关键词] 涂层超导体; 缓冲层; 真空沉积; 非真空沉积

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0081-03

Deposition of Buffer Layers for Coated Superconductors

ZOU Jin-qiao¹, ZHU Yong-ren¹, LU Jian-shu²

(1. Zhejiang Institute of Mechanic & Electric Engineering, Hangzhou 310053, China;

2. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

[Abstract] The functions, usable materials and deposition of buffer layers for coated superconductors were reviewed. From the viewpoint of vacuum and non-vacuum deposition of buffer layers, several primary methods were emphasized, such as magnetic sputtering, PLD, sol-gel and electrodeposition. The prospect for preparing the buffer layers for coated superconductors was put forward.

[Key words] Coated superconductor; Buffer layer; Vacuum deposition; Non-vacuum deposition

0 引言

高温超导(HTS)材料在电力方面的应用已取得突飞猛进的发展^[1-2]。目前已接近工程应用的是一种用粉末套管法制备的基于铋锶钙铜氧(BSCCO)超导材料^[3], 然而, 这种材料由于内在弱连接的特性, 而阻止了其在液氮高磁场中的应用。粉末套管法以银为包敷材料使其成本很高, 虽然这种方法能够制备出好的单轴织构, 但它却没有任何制备双轴织构(即各晶粒的 ab 面内和垂直 ab 面的 c 轴都平行排列)的基础, 而双轴织构对于减少弱连接而造成的电流阻碍却是必要的^[4]。另外, 由于氧化物超导材料(例如YBCO)具有强烈的各向异性, 要制备具有高临界电流密度的超导体, 必须使超导层材料具有双轴织构。而如果超导层直接沉积在金属基体上会表现出很差的超导特性, 这是因为高温下许多超导材料与大多数金属基体之间会互相反应^[5-6]。为了控制超导层的排列, 可以将没有织构的金属基体制成有织构的金属基体, 并在其上沉积上基体排列良好的缓冲层。这样涂层超导体就有多层薄膜结构(如图1)。

1 缓冲层的作用

处于基带和超导层之间的是氧化物陶瓷缓冲层, 缓冲层可

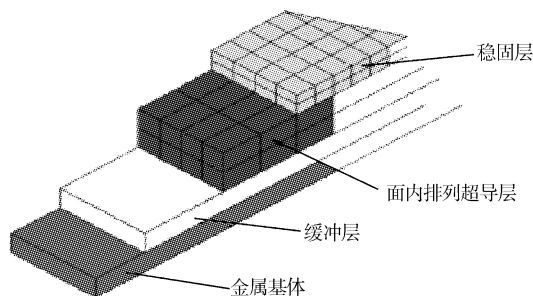


图1 涂层超导体结构简图

Figure 1 Schematic construction of advanced coated superconductor

以是单层结构, 也可以是多层结构, 其作用主要有3个方面: 1) 能够提高(至少保持)最终表面(超导层沉积于其上)的织构; 2) 在制备的过程前后, 需要有一定的阻挡性能, 防止YBCO与基体(如Ni)发生由扩散引起的化学反应; 3) 与YBCO的晶格参数、热膨胀系数比较接近, 防止内应力对YBCO膜的性能造成影响。另外, 它应在保持质量和经济性的基础上尽可能地薄^[7]。

2 可用于缓冲层的材料

对于YBCO缓冲层来说, 许多绝缘氧化物如 CeO_2 、 SrTiO_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO)、YSZ(Y-stabilized ZrO_2)、 Gd_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 等, 可导电氧化物 LaNiO_3 、 SrRuO_3 等, 以及一些巨磁电阻氧化物 LaCaMnO 、 LaSrMnO 、 YSrMnO 等都可以作为它的缓冲层。在所有这些缓冲层的材料中, 各种氧化物材料有其各自的特点: 如 CeO_2 晶格能与YBCO很好地相配, 而且它具有相对高的化学稳

[收稿日期] 2007-06-07

[作者简介] 邹金桥(1978-), 男, 湖北孝感人, 讲师, 硕士, 从事超导材料的研究工作。

定性,将 CeO_2 基面旋转 45° ,它与 YBCO 的晶格失配仅为 1.3%。由于以上的这些优点, CeO_2 可在各种基体上作为缓冲层。YSZ 由于具有同 CeO_2 一样的结构,并且不易形成微裂纹,也用作缓冲层,常与 CeO_2 联合使用^[8]; LaAlO_3 与 SrTiO_3 的晶格常数与 YBCO 比较匹配,比较容易生长双轴织构的 YBCO 层^[9-10]; LaNiO_3 和 SrRuO_3 在高温时具有较好的导电性,从而可以在失超情况下保护 YBCO 膜^[11]等。

3 缓冲层的制备方法

沉积缓冲层的技术大致上可分为真空技术和非真空技术。真空技术包括溅射^[8,12]、脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, 简称 PLD)^[13-14]、电子束蒸发(electron beam evaporation)^[15]等;非真空技术则包括溶胶-凝胶法(sol-gel)^[16-17]、表面氧化外延法(Surface-Oxidation Epitaxy method, 简称 SOE)^[18]、电沉积(electrodeposition)^[19]等。然而,真空技术制备长的线材或带材有 2 个亟待解决的问题:首先,很难将此真空系统制成一个连贯的系统;其次,真空过程均是相互依赖的过程。尽管如此,真空的制备方法对于批量生产来说仍是经济的。如若非真空的制备方法成熟,则其制备过程的商业应用潜力巨大。无论如何,现今,制备具有一定数量和长度的涂层超导体缓冲层的能力是至关重要和必须的前提条件^[7]。

3.1 真空制备技术

对于真空方法,其优点主要是:1)可以生长出外延性很好的缓冲层;2)可很好地控制薄膜表面的颗粒度等。而缺点主要是:1)不能准确控制薄膜的组分(主要因为沉积过程中,不同粒子的沉积率不同);2)沉积速率比较慢、制备周期比较长;3)不适合于大规模连续生产、制备成本高^[7]。

北京有色金属研究总院的杨坚等人利用磁控溅射的方法将 CeO_2/MgO 缓冲层沉积到立方织构的 Ni 基体上,实验结果表明 CeO_2 及 MgO 缓冲层有很好的面内排列。他也利用电子束蒸发技术将 YSZ 沉积到 Ni 基体上,也获得了令人满意的织构^[20]。美国橡树岭国家实验室的 X. Cui 等人利用电子束蒸发技术将 CeO_2 沉积到 Ni 基体上,所获得的 CeO_2 缓冲层具有良好的织构和表面质量^[21]。

日本的 Takemi Muroga 等人利用 PLD 方法将 CeO_2 缓冲层沉积到 YSZ(100)单晶基体上,最终获得了厚度为 50 ~ 600nm、织构和表面质量良好的 CeO_2 缓冲层^[14]。另外,还有日本的 ISTE C 和 Nagoya 大学在 2000 年时就利用 PLD 将 CeO_2 沉积在 MgO (100)单晶基体上^[22]。具体的作法如下:首先将 MgO 基体在流动的 O_2 氛围、1000℃ 下退火 12h。沉积时所使用的仪器是 Kr-F 激光发射器(波长为 248nm,频率为 50Hz);退过火的 CeO_2 多晶体作为靶体,基体的温度为 800℃,氧压为 4Pa,激光器的能量密度为 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 。沉积后,在同样的氧压下,薄膜以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却到室温,这样得到的 CeO_2 薄膜的厚度大约是 $1\mu\text{m}$ 。此薄膜在空气中晾干,而后在闭式炉中 425°C 下烧灼以除掉有机物。将上述过程重复几次,可增加薄膜的厚度。这样就得到了 CeO_2/MgO 的带材。

日本的 Ataru Ichinose 等人利用电子束蒸发技术将 Y 金属

作为蒸发源而沉积到双轴织构的 Ni 基体上^[23]。所获得的 Y_2O_3 缓冲层具有强烈的面内和面外取向。通过对 Y_2O_3 (222)顶点的 X 射线 Φ 扫描表明其有清晰的 4 点面内对称结构,而且其半高宽(Full Width at Half Maximum,简称 FWHM)为 10.9° 。

3.2 非真空制备技术

对于非真空方法,其优点主要是:1)可以精确控制薄膜的成分;2)不需要昂贵的真空系统;3)可实现连续化的工业生产。而缺点主要有:不易控制表面的颗粒度以及薄膜的外延性^[7]。

韩国的金明姬等人试图利用 sol-gel 法将 ZrO_2 沉积在具有织构的 Cu 基体上用来作为缓冲层,虽然获得的 ZrO_2 缓冲层光滑、致密,而且与 Cu 基体的附着性也很好,但其织构却很差^[24]。北京有色金属研究总院超导中心的刘慧舟、杨坚以无机盐为前驱物,利用 Sol-Gel 法制得 Y 系涂层导体 $\text{MgO}/\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ 缓冲层, MgO 缓冲层表现出明显的(200)择优取向, CeO_2 缓冲层(200)取向可通过调整工艺得到强化, SrTiO_3 缓冲层则表现出随机取向的多晶结构^[25]。

日本的 ISTE C 解决了在 Ni 基体表面生成双轴织构 NiO 的问题,并将其称之为 SOE^[18]。国内西北有色金属研究总院等单位也进行了这方面的研究工作,基本解决了 NiO 的立方织构制备工艺问题。所制得的 NiO(200)峰摇摆曲线的 FWHM 为 7° ,在其上制备的 YBCO 膜 77K 自场下的临界电流密度 J_c 为 $0.5 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

韩国的 Jaimoo yoo 等人利用电沉积法沉积出具有强烈双轴织构的 Ni 缓冲层^[19]。他们的实验是在修整过的瓦特浴中进行的,外部有 0.3T 的磁场,阳极是 Cu、SUS 或 Ti 板(1cm^2 园环或 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的正方形),阴极是纯的 Ni 板。最终所获得的 Ni 缓冲层具有面外排列为 7° 以及面内排列小于 20° 的织构。

另外,美国新墨西哥州立大学的 Vladimir Semak 等人利用非真空的脉冲 TEA- CO_2 激光沉积技术,将 CeO_2 缓冲层成功地沉积到多晶的 Ni 基体上^[7]。EDS 及 X 射线衍射分析表明沉积其上的 CeO_2 缓冲层具有较好的化学特性。

4 结 语

对于涂层超导体材料的研究,现今提高其性能,降低成本将是考虑的中心问题。因而进行大范围的基础研究是必须的。下一步需要进行的工作是:对现有的设备寻找新的和其他更广的应用范围;从基本的起点水平上对一些工艺方法进行更深入更全面的理解和认识;在大量基础研究结果的基础上开拓新的工艺范例^[26]。

[参 考 文 献]

- [1] Blaugher R D, Bhattacharya R N. Alternative HTS coated conductors [J]. Physica C, 2002, 381(1): 72-79
- [2] Balachandran U, Li M, et al. Development of YBCO-coated conductors for electric power applications [J]. Physica C, 2002, 372-376(2): 869-872
- [3] Le L, Lay, Friend C M, et al. Fabrication and performance of long $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}/\text{Ag}$ composite tapes [J]. Cryogenics, 1997,

- 37(10):583-587
- [4] 邹金桥,卢建树. YBCO 涂层超导体的最新研究进展[J]. 表面技术,2003,32(1):1-4
- [5] Goyal A, Lee D F. Recent progress in the fabrication of high-Jc tapes by epitaxial deposition of YBCO on RABiTS[J]. Physica C, 2001, 357-360(1):903-913
- [6] Kumay A, Russo R E, Reade R P, et al. Metal buffer layers and Y-Ba-Cu-O thin films on Pt and stainless-steel using pulsed laser deposition[J]. J. Appl. Phys., 1990, 68(3): 1354
- [7] Narendra B Dahotre, Vladimir Semak. Non-vacuum laser deposition of buffer layers for coated conductors[J]. Thin Solid Films, 1999, 340(1/2):77-86
- [8] Yang Jian, Shi Dongqi. Epitaxial YSZ/CeO₂ and YBCO on cube textured nickel[J]. Physical C, 2000, 337(1-4):67-70
- [9] Benavidez E, Gonzalez Oliver C J R. Chemical method to prepare YBCO films by dipping onto SrTi(Nb)O₃ ceramics[J]. Mater. Chem. Phys., 2000, 62:9-12
- [10] Siegal M P, Clem P G. All chemical approach for YBCO coated conductors[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 80:2710
- [11] Aytug T, Wu J Z, et al. Growth and superconducting properties of YBCO films on conductive SrRuO₃ and LaNiO₃ multilayers for coated conductor applications[J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76:760
- [12] Yoshitaka Nakamura. YBCO thin films on TiO₂ buffer layer deposition by RF magnetron sputtering[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2005, 15(2):3028-3030
- [13] Vasco E, Vazquez L. Epitaxial growth of Y-stabilised zirconia on (100) InP substrates by pulsed laser deposition[J]. J. of Crystal Growth, 2000, 209:883-889
- [14] Takemi murogan. CeO₂ buffer layers deposited by pulsed laser deposition for TFA-MOD YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting tape[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2003, 13(2):2532-2534
- [15] Yang J, Gong S K. Texture and surface morphology of yttria-stabilized zirconia buffer layer on Ni-based tapes by electron beam evaporation[J]. Physica C, 2003, 386:337-341
- [16] Erdal Celik. Sol-gel Processing of buffer layers on Ni tapes for YBCO surface coated conductors[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2000, 10(1):1162-1165
- [17] Okuyucu H, Celik E. Textured buffer layers for YBCO coated conductors by continuous sol-gel processing[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2002, 11(1):2889-2892
- [18] Tomonori Watanabe, Kaname Matsumoto. Long length oxide template for YBCO coated conductor prepared by surface-oxidation epitaxy method[J]. Physica C, 2001, 357-360(2):914-922
- [19] Jaimoo Yoo, Jaewoong Ko. Fabrication of biaxially-textured Ni substrates for YBCO coated conductor by electrodeposition[J]. IEEE Tran. Appl. Supercond., 2001, 11(1):3154-3157
- [20] Yang Jian, Gu Hongwei. Epitaxial CeO₂/MgO buffer layers on cubic textured Ni substrates for superconducting tapes[J]. Physica C, 2000, 341-348:2495-2496
- [21] Cui X, List F A. Continuous growth of epitaxial CeO₂ buffer layers on rolled Ni tapes by electron beam evaporation[J]. Physica C, 1999, 316:27-33
- [22] Yamagiwa K, Hiei H. Preparation of bi-axially YBCO films on CeO₂-buffered MgO by chemical solution deposition[J]. Physica C, 2000, 334(1):301-305
- [23] Ataru Ichinose. Deposition of Y₂O₃ buffer layers on biaxially-textured metal substrates[J]. Physica C, 1998, 302:51-56
- [24] Jin Mingji, Hanb SangChul. Biaxial texturing of Cu sheets and fabrication of ZrO buffer layer for YBCO HTS films[J]. Physica C, 2000, 334(3/4):243-248
- [25] 刘慧舟,杨坚. 溶胶-凝胶法制备 Y 系涂层导体隔离层[J]. 低温物理学报, 2003, 25(增刊):129-133
- [26] Finnemore D K, Grayb K E. Coated conductor development: an assessment[J]. Physica C, 1999, 320(1/2):1-8
- ~~~~~
- (上接第 77 页)
- [J]. Metal Forum, 1984, 7(4):211-217
- [3] Hinton B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by rare earth metal cations[J]. Corrosion Australas, 1985, 10(3):12-17
- [4] 李久青,高陆生. 铝合金表面四价铈盐转化膜及耐蚀性[J]. 辐射科学与防护技术, 1996, 8(4): 271-274
- [5] 李久青,高陆生. 铝合金表面稀土铈盐耐蚀膜[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(6):584-589
- [6] 李久青,高陆生,卢翠英,等. 铝合金稀土转化膜处理对 LC₄ 合金耐 SCC 性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(2):139-143
- [7] 许越,陈湘,吕祖顺,等. 金属表面稀土转化膜的研究进展[J]. 稀土, 2002, 23(3):58-62
- [8] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition[J]. Mater Manuf Process, 1991, 6(1):87-115
- [9] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge(ANOF)[J]. Cryst. Res. Technol., 1984, 19(7):973-979
- [10] 郝建民,陈宏. 微弧氧化和阳极氧化处理镁合金的耐蚀性对比[J]. 材料保护, 2003, 36(1):20-21
- [11] 滕敏,赫晓东,李肴. 铝合金等离子体微弧氧化陶瓷层组织与性能研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(6):47-49
- [12] 田修波,杨士勤. 等离子体浸没离子注入技术的应用与发展趋势[J]. 机械工人(热加工), 2004, 9(专家视点):24-27
- [13] 廖家轩,夏立芳. 铝合金等离子体基离子注入氮/钛层的结构[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3):449-453
- [14] 梁秀兵,徐滨士. 先进的冷喷涂技术[J]. 中国设备工程, 2001, 12(修理与制造):19-20
- [15] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(3):13-15
- [16] 王爱华. 铝合金的激光熔敷及其过渡区行为的研究[D]. 武汉:华中理工大学, 1997. 68-79
- [17] 王爱华,谢长生,黄为,等. Al-Si 合金表面激光熔敷铝青铜合金的工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(6):41-46