

特约专栏

双面高温超导带材研究进展

赵晓辉, 陶伯万, 熊 杰, 刘兴钊, 李言荣

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘 要: 介绍了采用反应溅射法制备双面 Y_2O_3 双面种子层长带材, 通过引入水汽使 Y 原子在 RABiTS 基带上氧化成膜, 同时有效的避免了基带的氧化。通过对工艺参数的优化, 成功制备了高质量的 Y_2O_3 种子层, 其面内面外半高宽仅为 3.8° 和 1.4° , 大大改善了金属基带的双轴织构特性, 同时薄膜表面粗糙度仅为 2.8 nm 。在制备的高质量种子层上采用溅射方法外延生长 YSZ 阻挡层和 CeO_2 模板层, 薄膜表面光滑, 并具有良好的均匀性和双面一致性。用双倒筒靶溅射法制备 YBCO 超导层, 采用旋转结合轴向自动进退, 改善了薄膜受热不均的现象, 获得了高质量的双面高温超导带材。其中短样双面临界电流 I_c 之和超过了 400 A/cm-w , 同时成功制备了长度超过 1 m , $I_c > 210 \text{ A/cm-w}$ 的双面高温超导带材。

关键词: 高温超导; 涂层导体; YBCO; 薄膜生长

中图分类号: O511+.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2011)03-0022-6

Progress in Research of Double-Sided Coated Conductors

ZHAO Xiaohui, TAO Bowan, XIONG Jie, LIU Xingzhao, LI Yanrong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: High quality long double-sided Y_2O_3 seed layer was prepared with reactive sputtering method. The water vapor was used to form yttrium oxide thin film while avoiding the oxidation of the RABiTS substrate. And high quality Y_2O_3 seed layer was successfully fabricated. The full widths at half maximum of in-plane and out-of-plane rocking curves of the Y_2O_3 seed layer were only 3.8° and 1.4° , respectively. The texture of the seed layer was much better than that of the metallic substrate. The surface roughness (RMS) is 2.8 nm . YSZ barrier layer and CeO_2 cap layer were sputtered consequently on top of the Y_2O_3 seed layer. The film surface is smooth and crack free. Both the microstructure and surface morphology of the buffer layer is uniform along the tape length on both sides. YBCO superconducting layer was prepared with inverted cylindrical opposed target sputtering. Using rotation and automatic back and forth movement along the axis, the uniformity of the film is improved. High quality double-sided coated conductors with I_c over 400 A/cm-width in short sample, and $I_c > 210 \text{ A/cm-width}$ in 1 m long tape were successfully fabricated.

Key words: high-temperature superconductor; coated conductor; YBCO; thin film deposition

1 前 言

以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 为代表的第二代高温超导带材与第一代 Bi 系带材相比, 拥有更高的磁通钉扎能力, 所以在磁场下的性能远优于 Bi 系带材。同时 YBCO 带材是将 YBCO 薄膜生长在柔性的金属基带上形成可卷绕、可承载大电流、具有层状结构的超导带, 其载体材料一般为镍金属或合金基带, 不需使用贵金属材料, 因此其制备成本可以大幅降低。目前, 第二代高温超导带材已成为全世界超导材料研究的热点^[1-5]。

研究表明, 晶粒间夹角对 YBCO 薄膜临界电流密度影响很大, 当晶界角超过 5° 后薄膜电流承载能力会大幅下降^[6], 这就要求带材结构中的超导层晶粒排列相当整齐, 因而使得高性能的 YBCO 长带材的制备条件非常苛刻, 必须使用薄膜沉积方法制备。由于其制作方法主要是薄膜涂敷技术, 所以 YBCO 带材又被称作涂层导体。

目前, 美国和日本在第二代高温超导带材的研发方面居于领先地位。美国超导公司制备的带材性能超过 $500 \text{ m}/250 \text{ A}$ (分别为带材的长度和电流承载能力), 制备效率超过 720 km/a 。美国 Superpower 公司制备的带材性能超过 $1000 \text{ m}/280 \text{ A}$, IBAD/MgO 缓冲层和 YBCO 超导层的生产速度分别达到 $3000, 1500 \text{ km/a}$ 。日本藤仓公司所制备的带材性能也达到了 $500 \text{ m}/350 \text{ A}$, 实现了

收稿日期: 2011-02-15

基金项目: 科技部 863 计划项目 (2007AA03Z201)

通信作者: 陶伯万, 男, 1972 年生, 教授

规模化制备。同时 IBAD/MgO 缓冲层的制备效率达到了 $1 \text{ kg/h}^{[7]}$ 。

迄今, 各研究机构都在不断探索以期得到成本更低、性能更高、长度更长的 YBCO 带材。而双面高温超导带材是在合金基带的两面同时制备缓冲层和超导层薄膜。由于带材的厚度主要取决于基带, 如能实现缓冲层和超导层薄膜良好的均匀性和双面一致性, 将在几乎相同厚度的带材上实现其电流承载能力的成倍增长。因此双面高温超导带材成为进一步降低生产成本, 提高带材电流承载能力的一个契机。

目前国际上的研究都集中在单面超导带材的制备方面, 为进一步提高带材的工程电流密度, 双面高温超导带材及其缓冲层的制备技术受到了越来越多研究机构和学者的关注^[8-11]。其中美国洛斯阿拉莫斯国家实验室采用化学溶液法已开始尝试制备低成本的带材非晶隔离层, 并将发展 IBAD 路线的双面带材制备方法^[8]。

2 双面 YBCO 带材缓冲层的制备

2.1 高质量种子层的制备

本课题组采用轧制辅助双轴织构基带 (RABiTS) 作为衬底制备高温超导带材。YBCO 薄膜晶粒必须在面内面外排布整齐, 使薄膜中的 Cu-O 面尽可能连接以达到高的临界电流, 这就要求 YBCO 薄膜必须生长在具有良好匹配特性的模板层上。此外, 由于 YBCO 薄膜的生长需要 $700 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温 and 氧化性气氛, 在这样的条件下, 氧原子和金属原子很容易扩散。氧的扩散会使金属基带氧化, 破坏其良好的机械性能; 金属原子, 特别是 Ni 扩散进入 YBCO 薄膜中会破坏超导性能。所以, 在基带上必须要有能够阻挡氧原子和金属原子扩散的阻挡层。与 YBCO 晶格匹配的生长模板层和具有良好阻挡特性的阻挡层一般都是氧化物, 而在金属表面生长氧化物时, 我们还需要一层种子层以帮助氧化物结晶生长。种子层的质量和取向特性对后续生长的其他层薄膜的结构和性能影响至关重要。图 1 所示为典型的 YBCO 带材结构。

采用直流反应溅射法制备 Y_2O_3 种子层薄膜, 通过引入水汽使 Y 原子在 RABiTS 基带上氧化成膜, 从而有效的避免了在制备种子层薄膜时基带氧化所带来的不利影响。经过对溅射功率, 溅射温度以及水分压等工艺参数的优化, 在沉积温度 $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 工作气压 2.5 Pa , 水蒸汽分压 $1.2 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 溅射功率 40 W 时制得的薄膜的面内、面外半高宽仅为 3.8° 和 1.4° , 表面粗糙度仅为 2.8 nm , 如图 2 所示。这样高质量的种子层为提高阻挡层和模板层的外延生长质量奠定了基础。

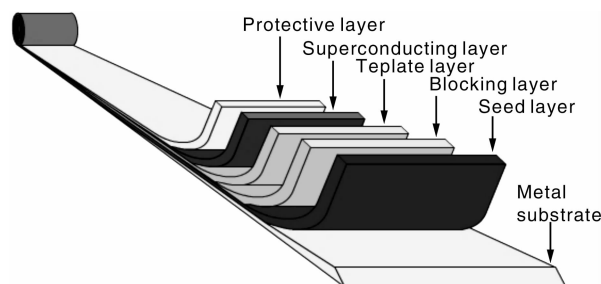


图 1 典型的 YBCO 涂层导体结构示意图

Fig. 1 The typical structure of YBCO coated conductor

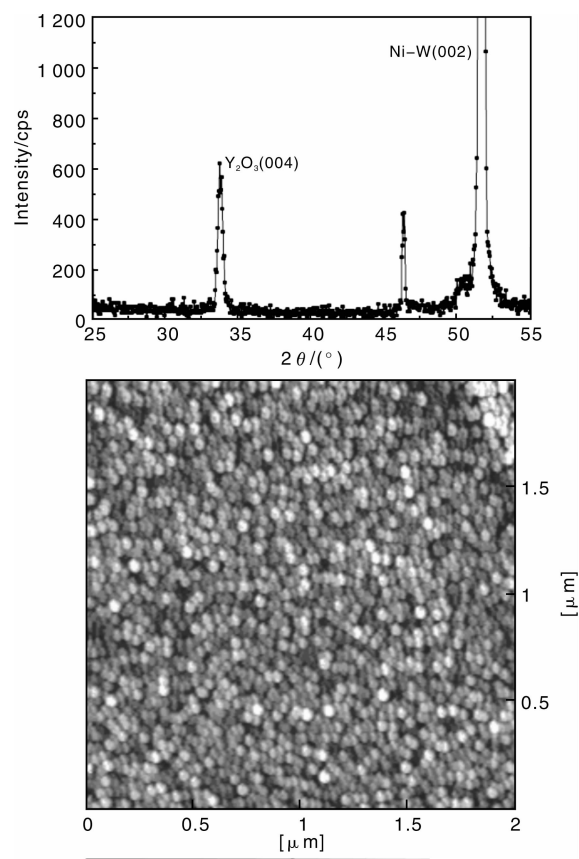


图 2 最优生长工艺下的 Y_2O_3 结构和形貌扫描图谱

Fig. 2 The structure and surface morphology of Y_2O_3 seed layer

2.2 双面缓冲层带材的一致性和均匀性

在此基础上, 利用对靶溅射的方法在基带的两面同时进行种子层薄膜的沉积, 有效的保证了种子层薄膜在长度方向上的均匀性以及两面一致性。实验所采用的反应溅射装置如图 3a 所示。

进而采用反应溅射法在拥有种子层的带材两面继续制备阻挡层和模板层薄膜, 双面缓冲层带材的结构如图 3b 所示。通过对各项工艺参数的不断调整和优化, 最终得到 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ (YYC) 缓冲层薄膜双面的 XRD 扫描图谱, 如图 4 所示。从扫描结果可以看出, YYC 缓

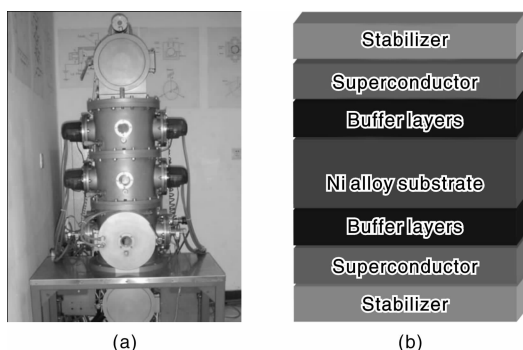


图 3 反应溅射制备过渡层的装置 (a) 和双面带材的结构 (b)
Fig. 3 The reactive sputtering system for double-sided buffer layers (a) and the structure of double-sided coated conductor (b)

缓冲层双面均具有良好的 c 轴取向, 且两面的各层薄膜衍射峰值并无明显的差异。

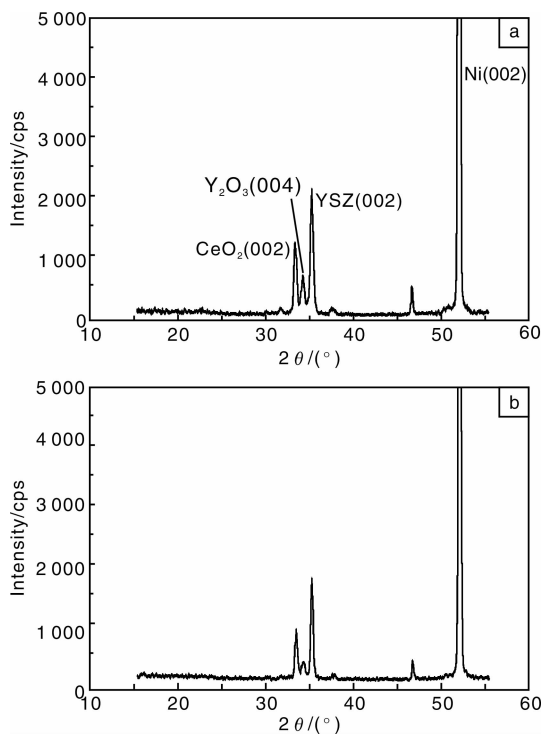


图 4 YBCO 薄膜 a, b 面的 XRD 扫描图谱
Fig. 4 XRD scan of double-sided YBCO buffer layer

与此同时, 还对 YBCO 缓冲层中的模板层 CeO_2 面内面外取向的一致性进行了研究, 结果如图 5 所示。 CeO_2 双面的面外半高宽分别为 1.9° 和 2.5° , 两面的面内半高宽分别为 4.8° 和 5.6° , 面内外的差异均小于 0.8° , 进一步表明 YBCO 缓冲层结构具有良好双面一致性。采取 AFM 对 YBCO 缓冲层双面进行形貌扫描 (扫描区域 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), 结果如图 6 所示。薄膜 a 与 b 的两面表面都比较平整, 颗粒致密度较高, 晶粒粒径均小于 $60\ \text{nm}$, 均方根粗糙度分别为 $2.8\ \text{nm}$ 与 $3.6\ \text{nm}$ 。通过对

YBCO 缓冲层的双面织构和形貌的分析可以看出, 所制备的 YBCO 双面缓冲层具有良好织构和表面形貌且双面一致性高。

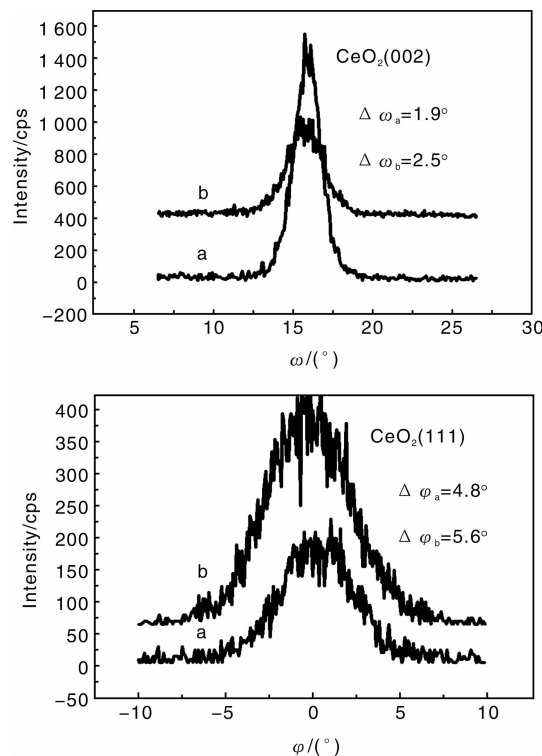


图 5 CeO_2 薄膜两面的 ω 扫描图谱和 ϕ 扫描图谱
Fig. 5 ω and ϕ scan pattern of the double-sided CeO_2 layer

取一段长度为 $50\ \text{cm}$ 的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 缓冲层带材进行研究, 在带材上每隔 $10\ \text{cm}$ 选择一个点, 利用 XRD 对该过渡层面内外织构进行扫描, 利用 AFM 进行过渡层各点形貌的扫描。XRD 扫描结果显示: 整根带材上面的点均为完全 c 轴取向, 衍射峰强度高, 峰型尖锐, 表明均具有良好的结晶取向。

Y_2O_3 , YSZ 和 CeO_2 各层的面内外织构分布如图 7 所示。在 $50\ \text{cm}$ 基带上, 各层薄膜的面内取向均在 $5^\circ \sim 6^\circ$ 之间, 面外在 $4^\circ \sim 6^\circ$ 之间, 其中模板 CeO_2 的面内取向变化小于 0.5° , 面外取向变化小于 1° , 具有良好的结构均匀性。其表面粗糙度均在 $6 \sim 7\ \text{nm}$ 之间, 表明带材形貌也具有良好均匀性。

3 双面 YBCO 长带材超导层的制备

由于具有重复性好, 成膜致密度高且面积大等优点, 故采用双倒筒靶溅射制备 YBCO 涂层导体长带材。由于溅射腔体大小的限制, 本课题组设计制作了卷筒, 将长有缓冲层的长基带缠绕起来进行溅射沉积。为了保证空间内温度场的均匀分布, 在原有的单轴旋转的基础上增加了卷筒的自动轴向进退 (如图 8 所示), 薄膜质量

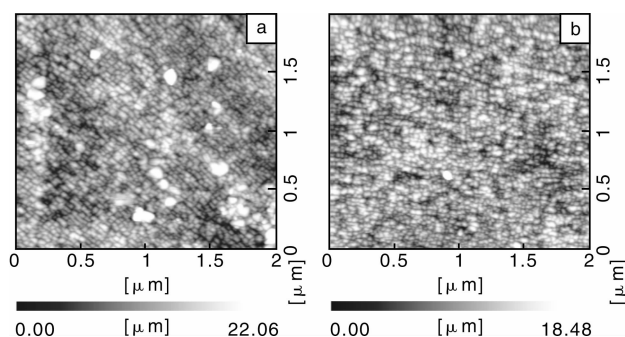
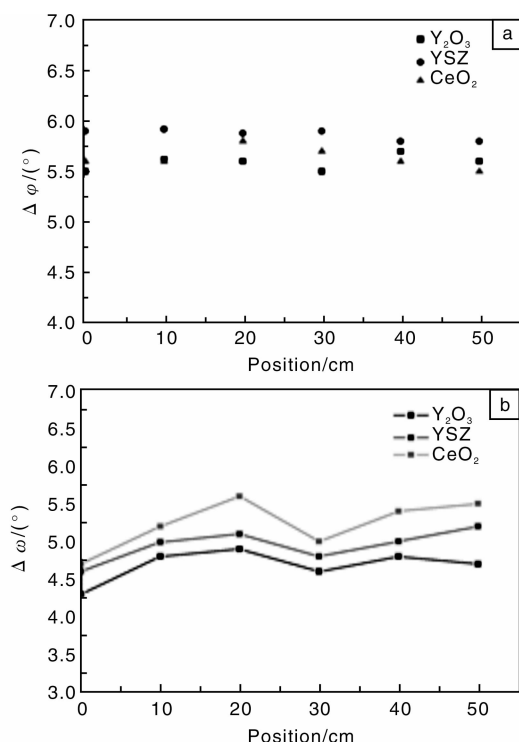
图6 CeO₂ 薄膜两面的表面形貌图谱Fig. 6 Surface morphology of the double-sided CeO₂ layer图7 Y₂O₃, YSZ 和 CeO₂ 各层的面内外织构变化

Fig. 7 In plane and out of plane texture variation of the buffer layer

的均匀性得到了很大的提升。图9为YBCO单面长带材的扫描图谱。整条带材均为完全c轴取向,并且具有很好的一致性。在完成单面YBCO薄膜生长后,将基带翻转,重新缠绕在卷筒上进行第二面的沉积。

采用透射电镜对薄膜样品的断面进行观察,并对特定区域进行选区电子衍射分析,结果如图10所示。YSZ, CeO₂ 缓冲层都拥有很好的外延生长特性,由于晶格常数相近,两者之间的界面并不清晰,厚度大致分别为80 nm和60 nm。左上角为YSZ区域的电子衍射花样,可以看出缓冲层薄膜形成良好的(001)取向生长。YBCO薄膜与CeO₂之间界面清晰且较为平整,薄膜致密且缺陷较少,右下角的YBCO衍射花样也证明了

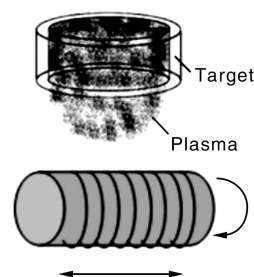


图8 长带材卷筒缠绕溅射制备及轴向自动进退装置及示意图

Fig. 8 Sketch of sputtering system of long coated conductors

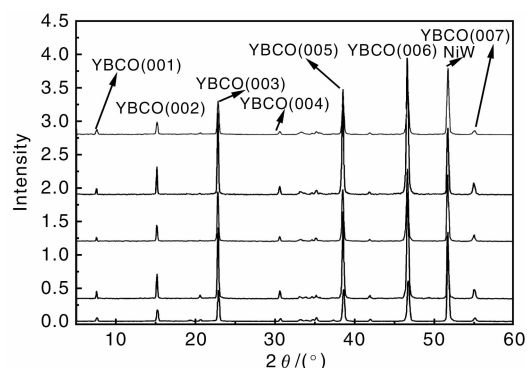


图9 高温超导长带材不同位置的 XRD 扫描图谱

Fig. 9 XRD scan of coated conductor at different positions

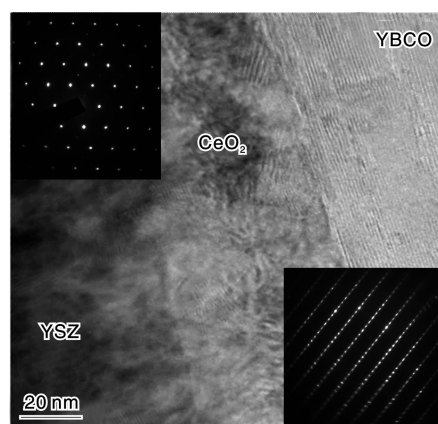


图10 样品断面的 TEM 图谱及选区电子衍射花样

Fig. 10 TEM image and SAED patterns of the coated conductor

YBCO薄膜形成了良好的c轴取向生长。

最优YBCO薄膜SEM表面形貌如图11a所示。薄膜表面较为平整,晶粒已基本连成一片,只存在少许孔洞。

采用德国Leipzig大学制作无损伤感应法 J_c 测试系统对最优样品的两面进行 J_c 测量。沉积时间为30 h膜厚约为1 000 nm的样品一面的最高 J_c 值为2.0 MA/cm²,而另一面的最高 J_c 值已超出设备的测试范围,如图11b右侧中部有一枚深紫色的圆点,其 J_c 应高于2.0 MA/cm²。

计算得到双面超导带材的临界电流 I_c 之和超过 400 A/cm-w。再次证明了最优工艺条件下所制备的 YBCO 薄膜具有良好的两面一致性及电学性能。

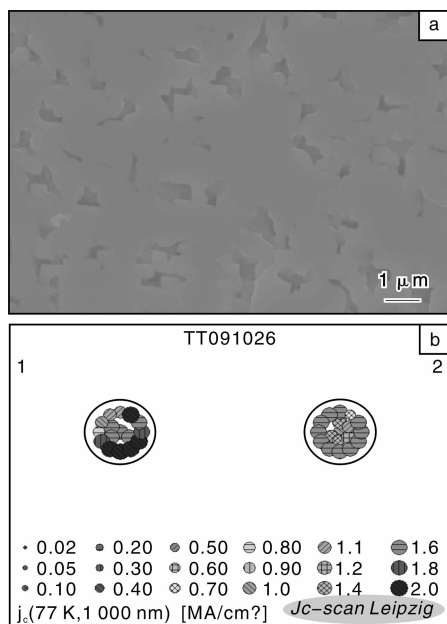


图 11 双面超导带材的 SEM 照片 (a) 和 J_c 分布图 (b)

Fig. 11 SEM image (a) and J_c scan (b) of the double-sided coated conductor

为进一步切实表征带材样品的电流承载能力,把样品送到美国 Los Alamos 国家重点实验室对双面带材短样的临界电流进行了测试。实验主要通过刻蚀形成微桥结构,采用四探针法来测量薄膜的临界电流。结果如图 12 所示,薄膜的两面的临界电流 I_c 分别为 135 A/cm 和 176.7 A/cm,双面临界电流 I_c 之和为 311.7 A/cm-w。进一步证明我们制备的 YYC 缓冲层和 YBCO 薄膜具有良好的结构和性能。在此基础上,进一步开展了双面长带材的研究。通过优化溅射时间,溅射温度等工艺参数,得到了长度超过 1 m,厚度 1.2 μm ,双面 J_c 分别为 1.17 和 0.58 MA/cm^2 , $I_c > 210$ A/cm-w 的双面超导带材。

同时采用美国 Los Alamos 国家重点实验室脉冲激光沉积设备在制备的 YYC 缓冲层上进行了 YBCO 超导层的制备,并引入 5% BaZrO_3 和 3% Y_2O_3 进行磁通钉扎,在温度为 775 $^\circ\text{C}$,氧分压为 26.6 Pa,脉冲频率为 10 Hz 的条件下生长 20 min,得到厚度为 1.36 μm 的 YBCO 薄膜。XRD 扫描结果显示:薄膜具有良好的 c 轴取向生长。四探针法测量薄膜的临界电流密度和临界转变温度,结果如图 13 所示。薄膜的临界电流密度 J_c 为 1.83 MA/cm^2 ,经过计算得到临界电流 I_c 为 248 A/cm。YBCO 薄膜的临界转变温度 T_c 为 88.8 K,转变温度区间 ΔT_c 仅为 0.3 K。表明所制备的 YBCO 薄膜具有良

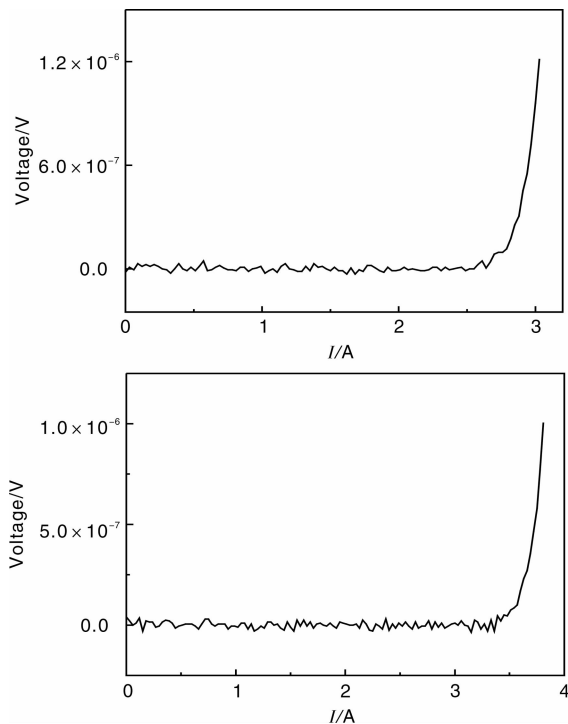


图 12 四探针法测试双面超导带材的临界电流图谱

Fig. 12 Critical Current measurement results of the double-sided coated conductor

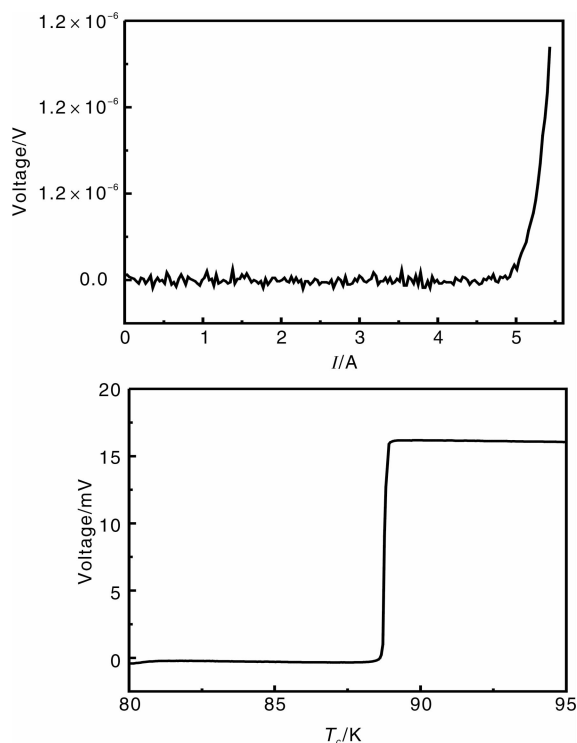


图 13 双面超导带材的临界电流和临界转变温度测试结果

Fig. 13 Critical Current and Critical Transition Temperature measurement results of the coated conductor

好的超导性能。以上结果证明制备的 YYC 缓冲层薄膜具有良好的结构和性能,如能在超导层制备方面提高

技术水平, 就完全能够实现高质量百米级带材的成功制备。

4 结 语

双面高温超导带材可以在几乎相同的带材厚度下实现其电流承载能力的成倍增长, 因此成为提高高温超导带材制备技术的下一个主要研究热点。我们采用反应溅射的方法成功制备了高性能的双面缓冲层带材, 并且实现了长度超过 1 m, 电流承载能力超过 210 A/cm-w 的双面超导带材的制备。相信随着缓冲层制备效率的进一步提升以及超导层制备技术的不断创新与提高, 实现百米级高性能的高温超导带材大规模量产指日可待。

参考文献 References

- [1] Rupich M W, Li X, Thieme C, *et al.* Advances in Second Generation High Temperature Superconducting Wire Manufacturing and RD at American Superconductor Corporation[J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23(1): 014 015.
- [2] Foltyn S, Wang H, Civalé L, *et al.* Overcoming the Barrier to 1 000 A/cm Width Superconducting Coatings[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 162 505.
- [3] Foltyn S R, Civalé L, MacManus-Driscoll J L, *et al.* Materials Science Challenges for High-Temperature Superconducting Wire[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(9): 631 - 642.
- [4] Tixador P. Development of Superconducting Power Devices in Europe[J]. *Physica C*, 2010, 470: 971 - 979.
- [5] Izumi T, Shiohara Y. R&D of Coated Conductors for Applications in Japan[J]. *Physica C*, 2010, 470: 967 - 970.
- [6] Durrell J H, Rutter N A. Importance of Low-Angle Grain Boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Coated Conductors[J]. *Supercond Sci Technol*, 2009, 22: 013 001.
- [7] Hanyu S, Tashita C, Hanada Y, *et al.* Km-Length IBAD-MgO Fabricated at 1 km/h by a Large-Scale IBAD System in Fujikura[J]. *Physica C*, 2010, 470(Supple. 1): S1 025 - S1 026.
- [8] Matias V, *Progress in Reactive Co-Evaporation on IBAD*[M]. Alexandria: Presented at DOE Advanced Cables & Conductors Peer Review, 2010.
- [9] Paranthaman P, Chirayil T G, List F A, *et al.* Fabrication of Long Lengths of Epitaxial Buffer Layers on Biaxially Textured Nickel Substrates Using a Continuous Reel-to-Reel Dip-Coating Unit[J]. *J American Ceram Soc*, 2001, 84(2): 273 - 278.
- [10] Watanabe T, Iwata H, Murogaa T, *et al.* Advances in Coated Conductor Development at SRL-Nagoya Coated Conductor Center[J]. *Physica C*, 2004, 412 - 414: 819 - 823.
- [11] Goyal A. *Second-Generation HTS Conductors*[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005.

中国成功研发出目前世界上最大功率 LED 光源

由武汉光电国家实验室(筹)微光机电系统研究部和华中科技大学能源学院合作, 共同封装出了目前世界上最大功率 LED 光源, 开发出了具有中国自主知识产权的封装技术, 在国际上处于领先水平。

据称, 经过多次修改设计方案, 并不断借鉴海内外先进封装技术, 上述研究团队完成了 1 500 瓦世界最大功率 LED 光源的封装。该光源在多次长时间点亮后, 性能稳定, 满足照明功能需求。经测试, 该封装技术有效降低了 LED 结温, 改善了光源出光效果, 提高了光源可靠性, 解决了 LED 光源体积庞大、散热能力不足、出光效果差的缺点, 在单位面积内可提供更高的散热解决方案。

LED 技术是指利用半导体材料的电致发光特性, 而将其制作成适于照明用的半导体发光二极管(即 LED)及其应用灯具的技术。近几年, 国外 LED 技术和产业发展迅速, 日本、美国和德国等相关公司, 已形成高度技术垄断。

自 2002 年开展功率型 LED 封装技术研究以来, 武汉光电国家实验室(筹)微光机电系统研究部建立了一支涵盖光学、热学、电学、材料和机械等多学科交叉的研究团队。通过多年的积累, 研究部已掌握 LED 封装的核心技术。2006 年 7 月, 该研究团队已成功封装出 220 瓦中国国内最大功率 LED 光源, 并于当年 7 月 12 ~ 14 日在深圳半导体照明论坛及展会上展出, 得到中国科技部、国内外学者和厂商的广泛关注。

数据显示, LED 光源比白炽灯节电 87%、比荧光灯节电 50%, 而寿命比白炽灯长 20 ~ 30 倍、比荧光灯长 10 倍。LED 光源因具有节能、环保、长寿命、安全、响应快、体积小、色彩丰富、可控等系列独特优点, 被认为是节电降耗的最佳实现途径。

(来源: 中新网)