

漫谈第二代高温超导带材

王伟 刘林飞 李贻杰

(上海交通大学物理与天文学院 200240)

一、高温超导材料的问世

超导现象是1911年荷兰低温物理学家昂内斯(H. Onnes)发现的,他在莱顿实验室研究液氮温度下的物性时,发现汞在极低的温度下,其电阻突然减小为零,而且去掉外电场后,电流可以持续流动。后来经过长时间多次实验验证,他确定发现了一个新的现象——并将此现象称之为超导现象,从此揭开了超导研究的帷幕。1933年德国物理学家迈斯纳等人发现,当物体进入超导态后,其内部的磁感应强度为零,即物体进入一种完全抗磁的状态,这是超导体的第二个性质——完全抗磁性。从此,人们完全认识了超导体的两大基本性质:零电阻特性和完全抗磁性。在超导现象发现后,科学家们一直致力于寻找具有高超导临界转变温度(T_c)的新超导体。但在此后长达七十五年的时间内所有已发现的超导体都只是在极低的温度(23 K)下才表现出超导电性,如图1所示,因此它们的应用受到了极大的限制。

直到1986年,IBM公司苏黎世实验室的科学家德国人贝德柏诺兹和瑞士人缪勒等人宣布发现了 T_c 高达35 K的La-Ba-Cu-O氧化物超导体。这一突破性发现导致了更高温度的一系列的稀土钡铜氧化物超导体的发现。通过元素替换,1987年初美国吴茂昆、朱经武等和我国物理所赵忠贤等宣布了90 K钇钡铜氧超导体的发现,第一次实现了液氮温度(77 K)这个温度壁垒的突破。柏诺兹和缪勒也因为他们的开创性工作而荣获了1987年度诺贝尔物理学奖。液氮温度以上钇钡铜氧超导体的发现,使得普通的物理实验室具备了进行超导实验的

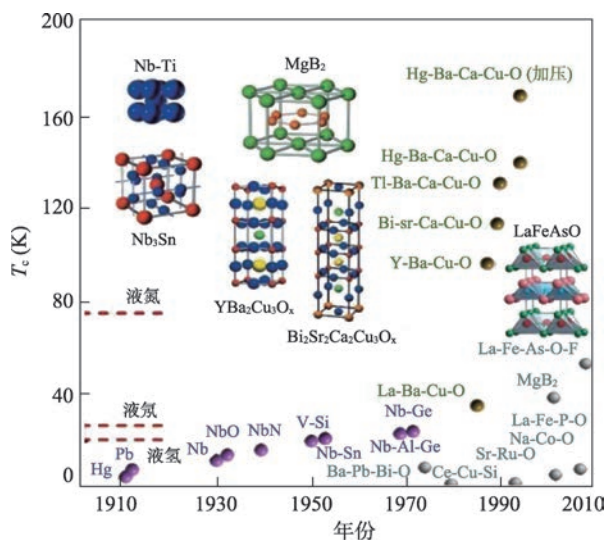


图1 超导材料的发展历史

条件,因此全球掀起了一股探索新型高温超导体的热潮。1987年底,我国留美学者盛正直等首先发现了第一个不含稀土的铋钡铜氧高温超导体。1988年初日本研制成功临界温度达110 K的铋锶钙铜氧超导体。1988年2月盛正直等又进一步发现了125 K铋钡钙铜氧超导体。几年以后(1993年)法国科学家发现了135 K的汞钡钙铜氧超导体。1993年,席林等人发现Hg-Ba-Ca-Cu-O超导体在30 GPa的高压下 T_c 高达164 K。这类超导体由于其临界温度在液氮温度(77 K)以上,因此通常被称为高温超导体,高温超导体并不是大多数人认为的几百甚至几千度的高温,只是相对原来超导所需的超低温高出许多,不过也有零下200摄氏度左右。

二、第二代高温超导带材的由来

高温铜氧化物超导体包括四大类:超导临界转变温度为90 K的稀土系,110 K的铋系,125 K的

铋系和 135 K 的汞系。它们都含有铜和氧,因此也总称为铜氧基超导体。它们具有类似的层状晶体结构,铜氧层是超导层。自从高温超导材料发现以来,在液氮温度运行的零电阻超导电力设备具有良好的发展前景,引起了世界范围的研究热潮。高温超导材料的研究包括强电和弱电领域。强电应用主要包括超导磁体、超导限流器、超导电机和超导电力传输线等。高温超导材料的所有这些强电应用都有一个共同的需求,那就是超导材料必须形成一个具有一定长度、强度和柔软性的导体,以致其可以代替目前所使用的铜线。而这就是问题所在,因为本质上高温超导材料是一种氧化物陶瓷材料,而不是柔软的金属铜。

为此,人们就开始设法用其制备线材。然而,要得到有用的临界电流,晶粒必须有序排列起来。由于 T_c 为 110 K 的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BSCCO-2223) 和 T_c 为 85 K 的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO-2212) 的晶粒可以在银中排列起来,可以采用粉末装管法制备它们的单芯或多芯线材。首先发展起来的高温超导线材是 BSCCO-2223 和 BSCCO-2212,率先实现了产业化技术突破,使超导技术的大规模应用成为可能,因此 Bi 系超导线材被称为第一代高温超导线材。在开发的早期阶段, Bi2212 比 Bi2223 容易合成,而 Bi2212 线材比 Bi2223 线材在液氮温度附近的温度下有更高的临界电流。可是,因为 Bi2212 线材不能用于液氮温度下,而且由于 Bi2223 线材最近的改进,以及其应用的进展,目前最常用的铋基线材类型则是 Bi2223 线材。

Bi2223 的晶体结构具有薄片状的两维结构层状,超导电子对主要沿 CuO_2 面传输。这种特殊的结构导致了各向异性的传输性质,这使得超导电流主要沿 CuO_2 平面流动。由于这一性质,高临界超导电流的实现取决于 CuO_2 平面沿线材电流通道的准直。因为铜氧超导体是脆性的陶瓷材料,所以它不能像铜、铝和超导 Nb-Ti 合金一样通过变形来形成线材。因此铜氧超导体是用称为“粉末套管法”(powder-in-tube)或“银套管法”的方法制造的。即把

原材料粉末填充进银管内,使之变形成线材,经过退火而成为多晶的超导体(图 2)。铋基铜氧化物在其阻流层存在弱结合区,它们可以很容易被分开。由于这一易分离性,所以在多晶铋基高温超导材料中的 CuO_2 平面在用粉末套管法形成带子时(包括碾压、烧结)可很容易地准直。为了使结晶准直并提高临界电流值,采用了带状。即使是带状,超导铜氧化物还是陶瓷,是脆的。BSCCO 线材具有多芯线的结构,由埋置在银基质中的条带状单丝构成,因此在受到弯曲时几乎不会显著降低带材的超导性能。

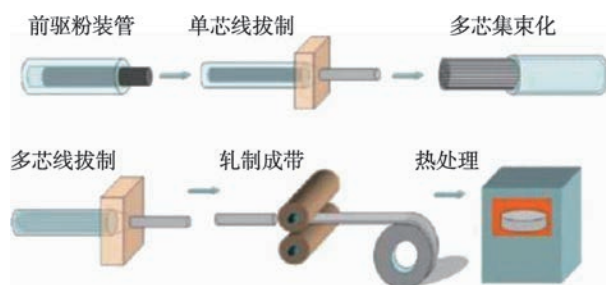


图2 铋基高温超导线材制造工艺

在 20 世纪 90 年代初期,人们发现了一种新的带材制备方法,这种方法制备的带材很快被证实其电学性在商业应用领域具有相当的竞争力,也就是所谓的第二代高温超导带材。不同于第一代高温超导线材的粉末套管法给予超导材料必要的强度和结晶度,第二代高温超导带材在薄的金属基带上使用涂层技术外延生长超导薄膜,如图 3 所示。第二代高温超导带材具有两个优势:第一,带材所需银材料非常少,从而使得降低成本成为可能,有利于带材的商业化应用;第二,能够使用 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO) 材料,这种材料在液氮温度的上临界磁场高达 7 T,而且临界电流密度高达 $1\sim 10 \text{ MA/cm}^2$,具有更高的载流能力。

三、第二代高温超导带材的制备

为了实现 REBCO 超导带材的大规模应用必须满足:较高的载流能力,稳定的超导性能,良好的机械性能等条件。这也为 REBCO 超导带材的制备提

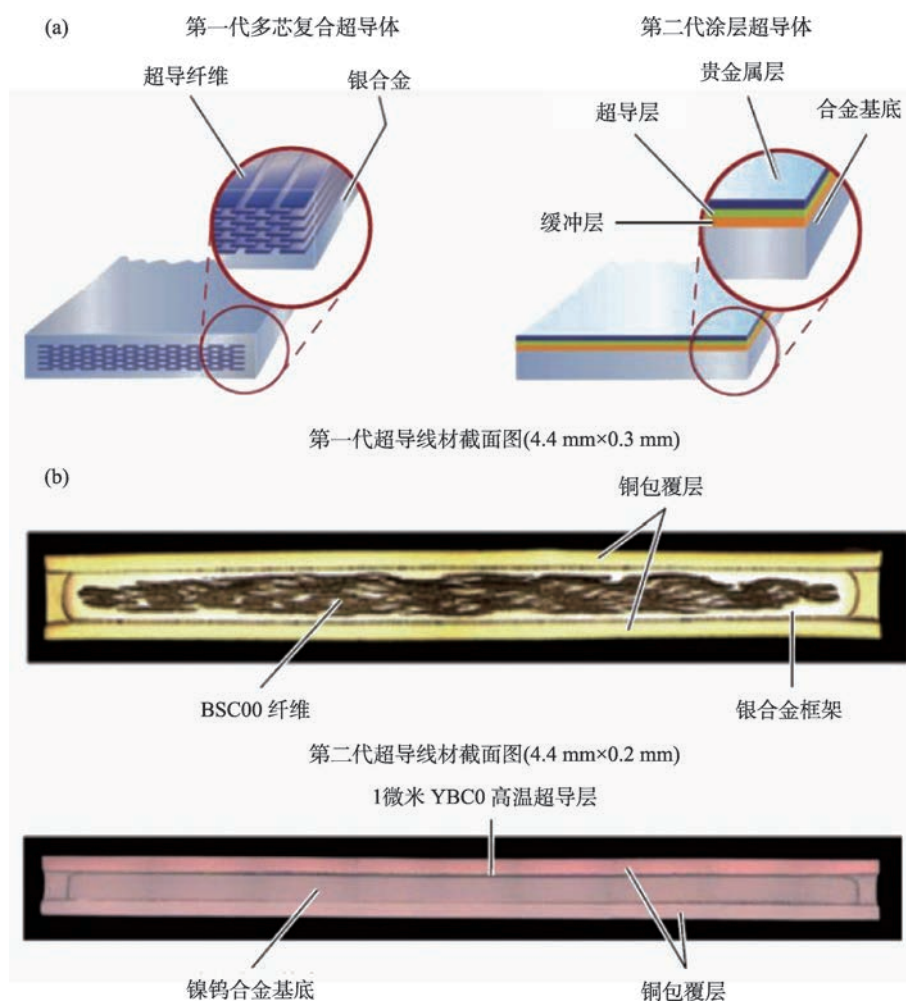


图3 第一代和第二代高温超导带材结构(a)和横截面(b)示意图

出了相当高的要求。REBCO高温超导带材基本包括金属基带、缓冲层、超导层和银保护层。REBCO高温超导带材的制备主要有两种方法,一种是利用具有双轴织构的轧制基带,然后在其上外延生长缓冲层和超导层的方法,即RABiTS技术。另一种是利用离子束辅助沉积技术在基底上制备具有立方织构的MgO织构层,然后在其上外延生长缓冲层和超导层的技术,即IBAD技术。图4即为通过以上两种方法制备的第二代高温超导带材各层结构的示意图。

1. 金属基带

考虑到超导带材的工业化应用需求及制备环境的要求,基带必须具备优异的晶体结构、表面化

学稳定性、热膨胀系数匹配性、耐高温特性以及抗氧化能力等要素。经过反复试验与研究,科学家们发现具有(102)取向的镍合金基带,它的机械性能足以满足第二代高温超导带材的应用要求。金属镍不仅易于机械加工,而且其晶体结构为立方结构,通过RABiTS技术可以制成{001}<100>双轴立方织构,与多种缓冲层材料有较好的适配度,如SrTiO₃、Y₂O₃、CeO₂等。综合各方面的因素,镍合金可以作为第二代高温超导带材的基带,但单纯的镍基带机械性能较差,拉伸后易出现裂纹,而且具有很高的交流损耗和很强的磁性,不利于第二代高温超导带材在强场下使用。因此,人们经过改进,将纯镍基带改成了镍合金基带,如Ni-Cr、Ni-W等,其中应用最广的为Ni-W基带。虽然Ni-W基带可以作为第二代

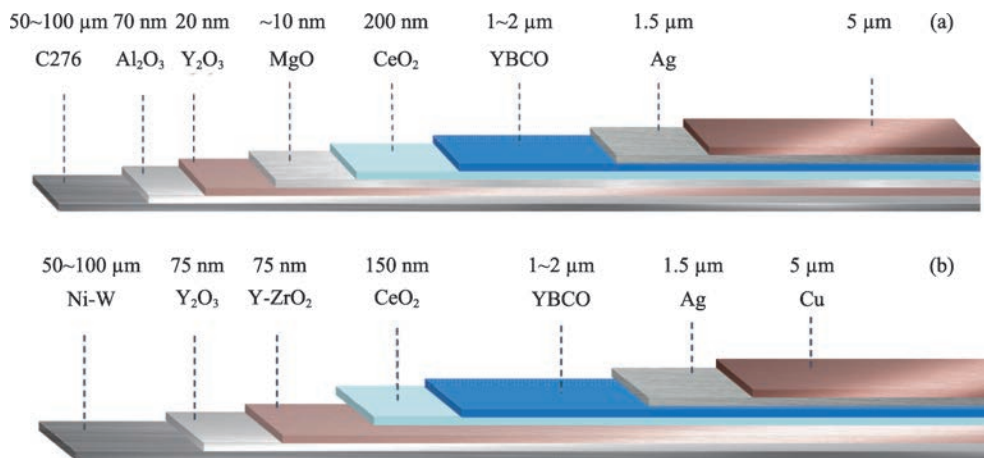


图4 (a)以IBAD为基础的涂层导体结构 (b)以RABiTS为基础的涂层导体结构

高温超导带材的基带,但其价格对于产业化而言仍然太高,而且其机械强度在许多应用仍不能满足。

人们又研制出了以IBAD技术为核心的基板,首先选取哈氏合金带或者不锈钢带作为金属基底,然后将其采取电化学抛光后,在其上制备缓冲层如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等,再采用IBAD在缓冲层上制备具有双轴织构的种子层,从而成为第二代高温超导的基板,这种基板不仅价格低廉,而且机械强度高,非常适用于第二代高温超导带材的大规模生产。

2. 缓冲层

为了阻止基底与超导层原子之间的原子互扩散;减小基底与超导层的热胀冷缩系数;防止基底与超导层在高温下发生化学反应;减小基底与超导层的晶格失配度。在基带与超导层之间沉积数层缓冲层就显得至关重要。其中,比较常见的缓冲层材料有 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 、 MgO 、 SrTiO_3 、 CeO_2 等,每一种材料作为缓冲层都有其特点。

对于缓冲层的结构而言,一般有单层结构和多层结构两种。采用单层结构,其制备工艺简单,但缓冲层需要一定的厚度才可以达到阻挡原子扩散的效果。采用多层结构,每一层都可以依据其不同的作用选取不同的材料,这样不仅可以减小缓冲层的厚度,而且YBCO超导层可以获得比单层结构高的超导临界电流。

第二代高温超导带材的缓冲层的制备方法很多,其中基于成本低、重复性好以及可大规模生产的方法主要分为两大类:化学溶液法(简称CSD)和物理气相沉积法(简称PVD)。PVD方法主要包括:磁控溅射沉积法、蒸发法、脉冲激光沉积法(简称PLD)等。

一般而言,物理气相沉积法制备的薄膜表面形貌平整光滑、微观结构致密,生长工艺比较稳定、生长过程容易控制。但物理气相沉积法通常需要在真空环境中进行,因此沉积速率比较慢,制备成本比较高。化学溶液法生长速率高、薄膜制备成本低,但制备的薄膜表面孔洞和微裂纹多、表面粗糙而且成分复杂,并且化学溶液法薄膜生长过程不稳定,不适合大规模生产。

3. 超导层

第二代高温超导带材的超导层一直以REBCO为主要材料,REBCO超导层的制备工艺是第二代高温超导带材制备过程中的核心,目前国际上比较流行的制备方法有:金属有机化学气相沉积法、三氟乙酸盐-金属有机物沉积法、反应共蒸发法和脉冲激光沉积法。接下来分别对这几种制备方法进行介绍。

3.1 金属有机化学气相沉积法

金属有机化学气相沉积法(简称MOCVD)是一

种适用于大规模工业化生产的薄膜原位外延技术,也是现在用于制备REBCO超导薄膜的主流技术之一,其特点主要有:相较于磁控溅射和脉冲激光沉积等物理制备技术而言,MOCVD对真空度的要求非常低,增加了镀膜环境的灵活性,减少了因真空系统而产生的成本;镀膜的源材为金属有机物的混合溶液,可以非常精确的调控配比,有利于在薄膜中引入掺杂;薄膜生长速率快,可以通过调节金属有机源的温度和气体的流量控制薄膜的生长速度,且生长速率的调控范围广;MOCVD制备的薄膜物相很均匀,能够达到原子量级。

图5是采用MOCVD技术生长YBCO超导层的示意图。采用Y、Ba、Cu的2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(TMHD)盐作为前驱物,溶于四氢呋喃(THF)、四乙二醇二甲醚和异丙醇组成的混合体中,形成的混合溶液作为源材料。在薄膜制备的过程中,首先采用蒸发器将混合溶液进行溶剂与有机盐的分离,其次通过载流气体将有机盐引导到反应腔中,然后Y、Ba、Cu三种元素以高纯度有机盐的气态形式沉积到基底上,在此过程中,还需要通入 N_2O 和 O_2 来促使化学反应的持续进行。最后,需要对所制备的YBCO超导薄膜进行热处理。

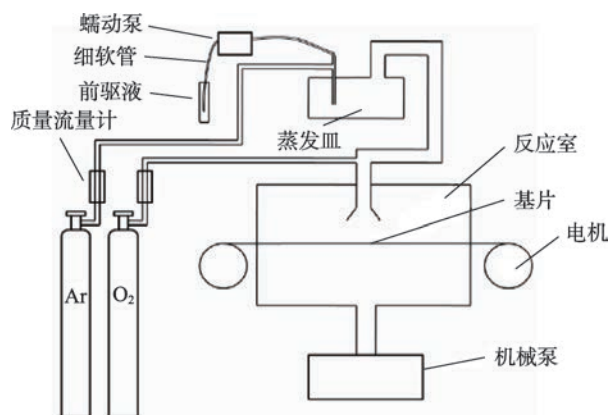


图5 采用MOCVD制备YBCO超导薄膜的工艺流程图

3.2 金属有机物沉积法

金属有机物沉积法(简称MOD)中的TFA-MOD法是在1988年Gupta等人首次尝试的一种工艺路线,图6是TFA-MOD的工艺流程图。采用TFA-MOD法制备YBCO超导层主要分为三个步骤:前驱溶液的合成、基底上前驱溶液的涂敷和热处理。

现今最流行的前驱溶液的合成有两种方式:一种是直接将Y、Ba和Cu的乙酸盐与三氟乙酸以一定的化学计量比溶于水后,经过蒸馏得到的溶质再溶于甲醇形成前驱液。这种前驱液的制备方法既简单又容易控制。另一种是将YBCO粉末与三氟

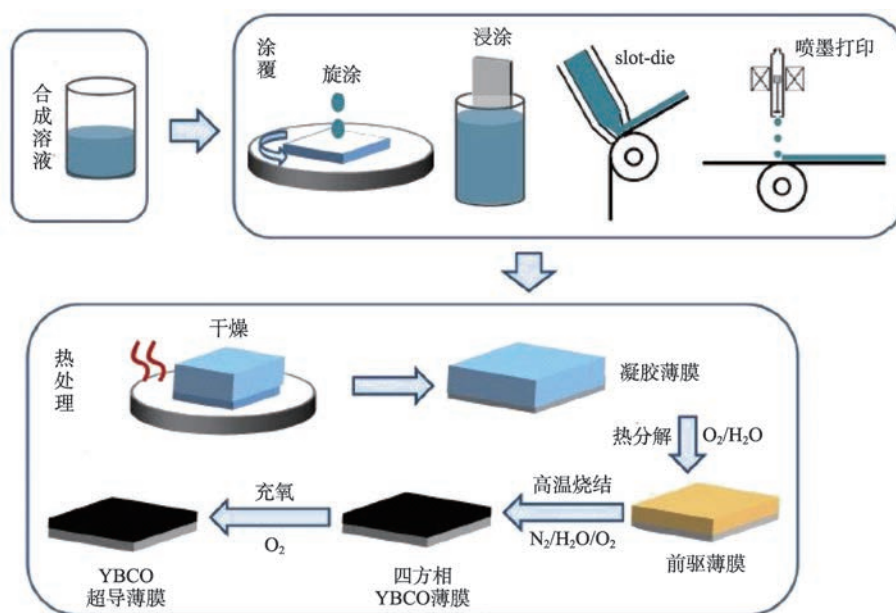


图6 采用TFA-MOD制备YBCO超导薄膜的工艺流程图

乙酸酐在催化剂的作用下反应生成三氟乙酸盐,最后溶于甲醇中形成前驱液。这种前驱液的制备方法可以将水杂质降到最低,为热处理的精确调控打下基础。目前最新的涂敷技术就是喷墨打印技术,它具有非常高的灵活性、精确性和可控性。热处理过程包括热分解过程、烧结过程和充氧三个过程。

TFA-MOD制备YBCO超导层的特点有:采用溶液涂敷的方法,镀膜速率非常快,易于规模化生产;在薄膜制备过程中,不需要精密的真空系统,镀膜成本相对较低;制备过程中容易出现裂纹、褶皱与气泡。

3.3 反应共蒸发法

反应共蒸发法(简称REC)是将金属共同蒸发后沉积到基底实现薄膜原位生长的技术。图7是采用REC法制备YBCO超导薄膜的工艺原理图,采用电子束蒸发的方式将金属Y和Cu蒸发,同时采用射频感应加热的方式将金属Ba蒸发后,三种金属蒸气以特定的方向进入反应腔,在反应腔内同时控制氧分压、温度等参数,使金属蒸气在基底上发生反应,制成高质量的YBCO超导薄膜。在这个过程中,通过原子吸收谱对三种金属蒸气在进入反应腔前的检测,控制YBCO薄膜的化学计量比,这种检测方法的控制精度可以达到1at.%。为了确保氧分压与温度的稳定性,通常将基底绕在一个圆柱形的转子上,通过匀速旋转达到目的。

采用REC法制备YBCO超导薄膜的特点:镀膜的速率快,过程容易控制;制备YBCO超导薄膜的

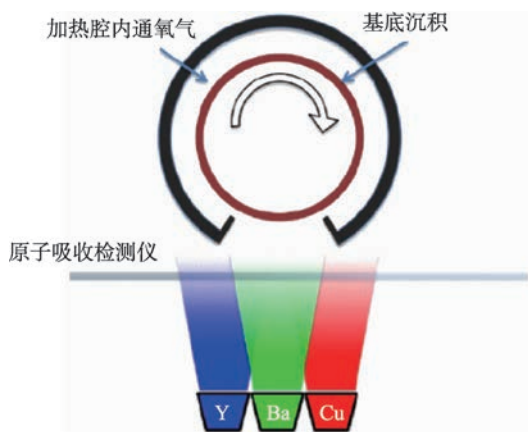


图7 采用TFA-MOD制备YBCO超导薄膜的工艺流程图

温度相较于PLD和MOCVD都低;对于薄膜引入掺杂困难度比较高。

3.4 脉冲激光沉积技术

脉冲激光沉积技术(简称PLD)的迅速发展是源于1987年,高温超导材料刚被发现不久,贝尔实验室的(D. Dijkkamp)等人采用PLD成功制备出了高质量的YBCO高温超导薄膜。世界各地的学者纷纷开始研究PLD法制备YBCO超导薄膜。图8是采用PLD法制备YBCO超导薄膜的示意图。

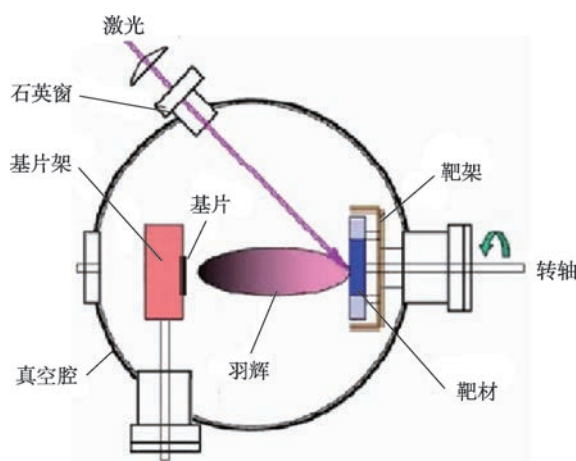


图8 采用PLD法制备YBCO超导薄膜的示意图

脉冲激光沉积设备主要由准分子激光器、光路系统(聚焦透镜、激光窗口等)、真空系统(真空泵、真空腔体、靶材系统、加热系统等)等组成。整个PLD镀膜过程通常分为三个阶段。

激光脉冲沉积设备运行后,准分子激光以45°角斜入射到靶材表面,由于激光经过透镜聚焦后,能量密度非常高且激光的脉冲宽度非常小,靶材表面迅速吸收激光的能量,形成等离子体,由于激光的不断入射,靶材表面形成了大量的等离子体。大量的等离子体继续吸收激光的能量后,其温度与压力急速升高,等离子体发生绝热膨胀,便沿着垂直于靶面的方向运动,这个过程相当于爆炸,大量的等离子体以一定的能量飞向基底,从而在靶材表面形成了垂直于靶材表面的光亮而细长的羽辉。带有强大能量的等离子体在飞向基底的过程中,由于等离子体能量过大因此在运动的过程中发生碰撞,

等离子体的能量会发生相互转移,从而达到一定高度后等离子体能量逐渐趋于稳定,这个等离子体趋于稳定的过程叫做稳定区,基底在稳定区的界面处沉积的薄膜质量是最好的。

PLD法制备超导薄膜的特点有如下几点:制备工艺直接简单,应用范围广泛;采用真空镀膜方式,减少外部环境的污染,可为镀膜过程提供洁净的环境;采用激光溅射镀膜的方式可以确保非常精确的化学计量比;与MOCVD和TFA-MOD方法相比,镀膜速度速率较慢,而且表面容易出现大颗粒,影响厚膜质量。

4. 第二代高温超导带材及进展

通过选取可靠的基带材料,利用以上各镀膜工艺完成中间层与超导层的制备,最后进行保护和封装,一根如图9所示的超导带就制备完成了。



图9 第二代高温超导带材成品

截至到目前,国内外在第二代高温超导带材方面的研发都取得了显著的进展。在国外:美国超导公司采用RABiTS+MOD的技术路线并进入生产终试阶段,推出了一系列的带材产品,其中基准电流值为250 A/cm,长度从几十米到几百米不等。美国的Superpower公司采取IBAD+MOCVD的技术路线进行第二代高温超导带材的生产,已经可以生产公里级的第二代高温超导带材,平均电流在280 A/cm左右。日本藤仓公司基于IBAD-GZO技术制备短样的电流达到1000 A/cm长带电流已经可以达到600 A/cm。昭和公司2008年宣布采用IBAD+TFA-MOD技术路线制备出了一根500 m长带,临界电流

为310 A/cm。住友公司采用IBAD+PLD的技术路线制备了临界电流超过400 A/cm的百米级带材。韩国的Sunam公司在2004年成立与首尔大学进行合作,加入韩国的“超导应用发展计划”。Sunam公司从2007年正式进入第二代高温超导带材产业化的研究,采用IBAD+REC的技术路线,已经可以制备近千安的公里级第二代高温超导带材。德国的Theva公司采用ISD+REC的技术路线在2005年可以制备临界电流为486 A的1 m长的带材,2012年,在ISD-MgO基板上制备出临界电流可以达到1000 A/cm的超导厚膜。在国内,第二代高温超导带材的研制工作主要承担机构包括上海交大、上海大学、北京有色院、电子科大、清华大学、中科院电工所、西北有色院等。2011年,上海交通大学李贻杰教授研究小组采用RABiTS+PLD的技术路线成功制成了国内首根临界电流为194 A的百米级长带。近几年,国内的研究Y系超导带材产业化的高科技公司也纷纷成立。2011年,上海赣商集团与上海交通大学合作成立了上海超导科技股份有限公司,采用的技术路线为IBAD+PLD;苏州新材料研究所采用的技术路线为IBAD+MOCVD;上创超导公司与上海大学合作,采用的技术路线为IBAD+MOD。上海超导科技股份有限公司在2015年可以稳定生产500~1000 mm长的带材,临界电流为300 A/m,带材宽度为10 mm。经过近几年的研发,上海超导和苏州新材料研究所都已研制成功千米级第二代高温超导带材,并实现了商业化销售。期待经过不断的研究与国家的支持,我国的第二代高温超导带材能够实现大规模生产和应用。

四、应用及展望

第二代高温超导带材有广泛的应用领域,如超导电机、超导发电机、超导变压器、超导故障电流限制器、超导电缆,以及高磁场核磁共振成像NMR/磁共振成像MRI。此外,第二代高温超导导线也可以广泛应用于核聚变发电、超导磁悬浮列车和直流输电等领域。图10列举了第二代高温超导带材的应

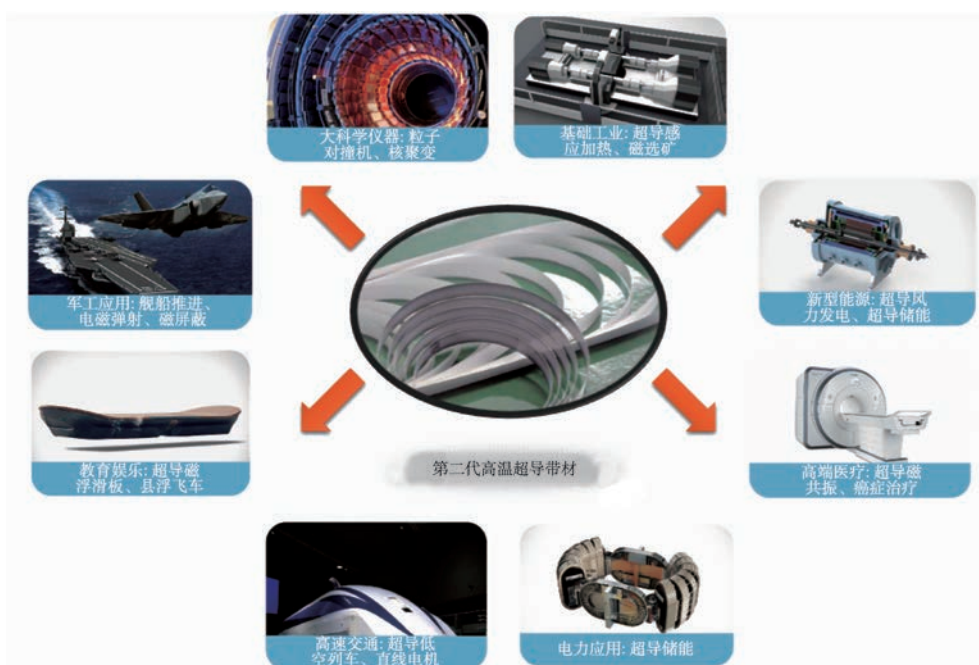


图10 第二代高温超导带材的应用

应用领域。随着高温超导带材的发展,与之相关的超导应用也逐渐展开。下面举几个方面的例子说明其具体应用及优点。

(1) 直流电缆

第二代高温超导带材具有非常优异的电学性能,可以应用于超导直流电缆中。高温超导直流电缆是采用高温超导带材制作而成的用于直流传输的电缆,它适合长距离输电而且具有输电损耗小、传输稳定等功能。目前国外已经有了一些直流电缆的示范线,国内的研究正在进行中,目前国内第二代高温超导带材的价格仍然比传统的铜导线高很多,但从整个电缆的总成本看,基本持平,图11是第二代高温超导直流电缆的成本与传统电缆的成本对比图。

(2) 超导电机

随着高温超导带材性能的改进,高温超导电机的研究也日渐成熟。高温超导电机包括高温超导同步电机、高温超导直流电机、高温超导直线电机和高温超导永磁电机等。使用高温超导电机不仅可以大大减小电机的体积和重量,而且可以大幅度

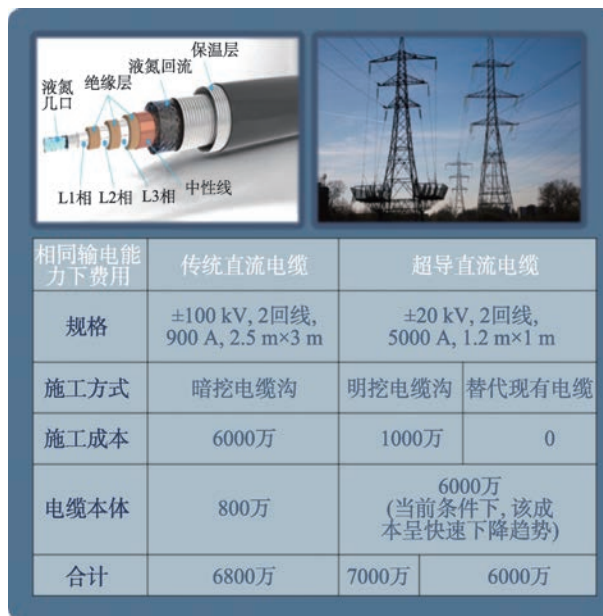


图11 传统直流电缆与超导直流电缆成本对比图

增加电机的功率。到目前为止,美国超导已经研制成功了100 MW的高温超导同步电机,德国西门子研制成功了4 MW高温超导发电机。超导电机一般是在30~50 K的环境中使用的,因此要求第二代高温超导带材低温高场下的性能要好,而且对高温超

导带材的机械性能也有要求。图 12 是超导电机的模型图。

(3) 粒子加速器

随着人们对粒子加速器的研究,欧洲的核子研究组织(CERN)在 20 年前开始启动建造一台粒子加速器,这台粒子加速器有 27 千米长的环形隧道,采用低温超导材料制造而成。目前,中国需要一台能量是 CERN 四倍的粒子加速器,在 4.2 K 超低温下的磁场需要达到 12~15 T,因此低温超导无法使用,需要使用第二代高温超导材料,以现在的二代高温超导带材的水平,整个项目需要 126 万千米的超导带材,数量非常庞大,而且价格非常昂贵,这就要求我们的高温超导带材的性能在未来的 5~10 年里性价比提高 10 倍。

随着科研工作者的不懈努力,第二代高温超

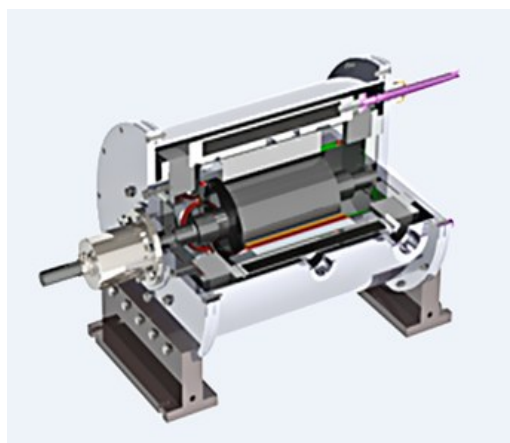


图 12 高温超导电机模型图

导带材性能必将不断趋于完善,也必将在电能传送及存储、受控核聚变、交通、医疗等等领域内获得更加深入的应用。在不远的将来一场新的技术革命即将到来,人类社会也将进入超导时代。

科苑快讯

暗物质只通过引力相互作用的新证据

暗物质是一种神秘的物质,能够将一个星系凝聚成一个整体,再隐于幕后。三年前,一个天文学家小组报告,暗物质可能通过引力以外的其他力与自身相互作用,这一发现可以帮助理论家们想清楚它到底是什么。然而,这个研究组在欧洲天文与空间科学周和国家天文学联合会议(the joint European Week of Astronomy and Space Science and National Astronomy Meeting 2018)上却报告,新的观测结果排除了这种相互作用。

此前,研究人员使用美国宇航局的哈勃太空望远镜研究了一个距地球 13 亿光年的星系群 Abell 3827,它的引力扭曲还叠加了一个更遥远星系的图像。研究人员从这种扭曲中推断暗物质在星系群中的分布规律。其中心的 4 个星系看起来与应该包

裹它们的团簇或晕环分离开来。模拟显示两个星系由于暗物质自身的相互作用而逐渐分离。任何这样的相互作用都会帮助理论家理解何种新粒子组成了暗物质——如果他们只知道暗物质是产生引力的巨物,就会难以解决这个问题。

但是,阿塔卡玛大型毫米/亚毫米波天线阵(Atacama Large Millimeter/submillimeter Array,智利阿塔卡马沙漠的一系列无线电天线)新近获得的观测结果却显示,这个星系并未与其晕环分离。这些证据与那些不太有用的观点一致,即暗物质只通过引力相互作用。

(高凌云编译自 2018 年 4 月 5 日 www.science-mag.org)