

多源共蒸发制备高性能 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 涂层导体的进展与展望^{*}

罗志永, 曲兰雪, 鲁玉明[†], 蔡传兵, 白传易,
刘志勇, 范 峰, 郭艳群, 曾志刚, 杨 召

上海大学 理学院物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444

收稿日期: 2018-05-28; 接收日期: 2018-09-26

【摘要】 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE: 钕、钐等稀土元素, REBCO) 高温超导体因其具备较高的不可逆场和上临界场等优越性能, 一经发现就备受关注. 但由于材料本身固有的陶瓷性及弱连接等属性, 导致其实际应用起来难度较大. 目前, 人们已经发展了诸多制备工艺来克服这些困难, 实现了 REBCO 超导体的实际应用. 按照前驱膜沉积方法可将 REBCO 超导薄膜的制备分为物理法和化学法. 本文综述了物理气相沉积 (PVD-Physical Vapor Deposition) 法中多源共蒸发法制备 REBCO 超导薄膜的技术起源及演变历程, 并与金属有机沉积、金属有机化学气相沉积、脉冲激光沉积等不同方法生产的 REBCO 超导带材进行对比, 突出多源共蒸发法制备的 REBCO 薄膜性能优异、在商业化生产效率上具有更大的优势. 最后对多源共蒸发法制备 REBCO 超导薄膜进行总结及展望, 解决多源共蒸发沉积制备 REBCO 薄膜的成相机理、提高薄膜的钉扎中心等问题对未来第二代高温超导带材的大规模应用具有重要意义.

关键词: REBCO, 多源共蒸发, 制备技术, 现状与进展

PACS: 74.72.-h, 74.78.-w, 74.70.Dd

The Progress and Prospect of High Performance $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Coating Conductors were Prepared by Multi-source Co-evaporation

LUO Zhiyong, QU Lanxue, LU Yuming, CAI Chuanbing, BAI Chuanyi
LIU Zhiyong, FAN Feng, GUO Yanqun, ZENG Zhigang, YANG Zhao

Department of Physics, College of Science, Shanghai University,
Shanghai High Temperature Superconducting Key Laboratory, Shanghai 200444

Received date: 2018-05-28; accepted date: 2018-09-26

【Abstract】 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE: rare earth elements, REBCO) high-temperature superconductors have attracted attention due to their superior performances such as high irreversible field and upper critical field. However, due to the inherent ceramic properties and weak connections of the material, the actual application is difficult. At present, many preparation processes have been developed to overcome these difficulties and realize the practical application of REBCO superconductors. The preparation of REBCO superconducting films can be divided into physical and chemical methods according to the precursor film deposition behavior. This article reviews the technical origin and evolution of REBCO superconducting thin films prepared by multi-source co-evaporation in physical vapor deposition

^{*} 国家重点研发计划 (2016YFF0101701)、上海市科学技术委员会 (16521108400, 16DZ0504300, 14521102800)、国家自然科学基金 (51572165, 11174193) 资助的课题.

[†] ymlu@staff.shu.edu.cn

and comparing with REBCO superconducting tape produced by different methods such as metal organic deposition, metal organic chemical vapor deposition and pulsed laser deposition, outstanding REBCO films prepared by the multi-source co-evaporation method are excellent in performance and have greater advantages in commercial production. Finally, we summarize and prospect the preparation of REBCO superconducting thin film by multi-source co-evaporation. It is of great significance for the large-scale application of the 2G HTS tapes in the future to solve the formation mechanism of REBCO film prepared by multi-source co-evaporation and improve the pinning center of the film.

Keywords: REBCO, multi-source co-evaporation, preparation technology, current situation and development

PACS: 74.72.-h, 74.78.-w, 74.70.Dd

1 引言

1987年液氮温区的REBCO高温超导体被发现以来^[1],国际上掀起了性能提高及商业化生产的研究热潮.发展至今,有多种生产高性能REBCO带材技术路线,按照前驱膜沉积的种类不同可分为物理法和化学法.物理法主要有脉冲激光沉积(PLD-Pulse Laser Deposition)^[2,3]、磁控溅射(MS-Magnetron Sputtering)^[4-9]、反应共蒸发沉积(RCE-Reaction Co-evaporation)^[10-12]等;化学法主要有金属有机沉积(MOD-Metal Organic Deposition)^[13-17]、金属有机化学气相沉积(MOCVD-Metal Organic Chemical Vapor Deposition)^[18-24]、溶胶凝胶(Sol-Gel)^[25-27]等.由于化学法成相过程中要进行化学反应,释放出HF等气体^[13-17],制备的REBCO薄膜具有较多孔洞,致密度相对较低,导致其性能提升窗口小.物理气相沉积尤其是多源反应共蒸发(RCE)法制备的REBCO薄膜相对更加致密,大尺寸缺陷少,具有很高的载流能力.

按照REBCO薄膜成相步骤又可将制备方法分为原位法(In-situ)和异位法(Ex-situ).原位法即薄膜沉积和超导相转变同一位置同时发生,如PLD或MOCVD工艺.异位法则先沉积非晶玻璃态的前驱膜,然后在适当气氛下进行高温退火,使非晶前驱膜转变为超导相,如MOD或RCE工艺^[28].在异位法工艺中,多源共蒸发法只蒸发沉积金属单质,不像MOD法要经过溶液配制、前驱膜涂覆、热解以及晶化等繁琐步骤^[15-17],因此制备过程更加简便,在生产效率上具有很大的优势,成为REBCO涂层导体的商业化生产不可忽视的工艺路线.

本文总结了多源共蒸发制备REBCO超导薄膜的技术起源及发展,包括基底旋转沉积(TSD-Turntable Substrate Deposition)、“氧气梭”(Oxygen Shuttle)沉积、双腔室鼓蒸发(EDDC-Evaporation Using a Drum in Dual Chamber)、反应共蒸发循环沉积反应(RCE-CDR-Reaction Co-evaporation Cyclic Deposition And Reaction)及反应共蒸发沉积反应(RCE-DR-Reaction Co-evaporation Deposition And Reaction)等几种典型的发展阶段.最后对当前主流技术路线制备的带材性能进行对比,突出多源共蒸发法制备超导带材在制备成本、制备速率以及

薄膜性能质量上具有突出优势,展现出很强的应用前景.

2 多源共蒸发制备REBCO超导薄膜发展历程

蒸发镀膜是物理气相沉积法中发展较快、应用较多的镀膜技术,刚开始主要应用在玻璃的金属镀层、塑料包装镀膜等方面蒸镀金属单质^[29].随着镀膜技术发展的需求,实现了多种靶源的共蒸发.多源蒸发镀膜就是把两种或两种以上的元素分别装入蒸发源,通过各自的反馈电路调节控制每个蒸发源的蒸发速率,最终达到薄膜组分精确控制^[29].

当转变温度超过液氮温区的高温超导体出现以后,科研人员开始利用多源共蒸发技术制备REBCO薄膜.P. Chaudhari(1987年)^[10]、Berberich(1988年)^[30]、Terashima(1988年)^[31]、Chew(1990年)^[32]等都进行了共蒸发制备REBCO超导薄膜的研究.多源共蒸发技术制备REBCO超导薄膜主要分为两步即首先进行金属单质的共沉积形成非晶前驱膜,然后在氧气等气氛下对前驱膜进行退火完成REBCO相转变及薄膜外延生长^[10-12,30-32].与MOD等方法相比,当时此方法并不算成功.尽管如此,研究者们从未停止对多源共蒸发制备REBCO超导薄膜制备路线的改进优化,图1为多源共蒸发制备REBCO超导薄膜技术发展过程.

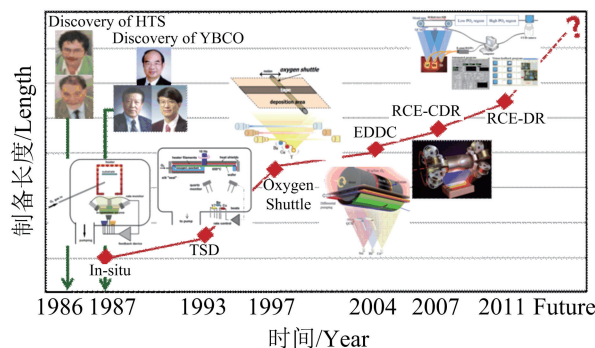


图1 多源共蒸发制备REBCO超导薄膜技术发展历程

Fig.1 The development of REBCO superconducting thin film prepared by multi-source co-vaporization technology

2.1 旋转基底沉积(TSD)

最开始多源共蒸发技术工艺路线全凭经验探索,几乎没有一些诸如热动力学等理论知识来指导^[28],难以精准控制由非晶前驱膜到REBCO相的

演化过程.

P. Chaudhari 研究组在开始的研究中,需要将前驱膜从真空腔中取出转移进行退火,在此过程中前驱膜暴露在大气环境下导致大量二次相分离以及薄膜组分偏离等问题^[10].为了克服此问题,研究人员设计了多源共蒸发沉积原位生长 REBCO 超导薄膜^[12],图 2 为原位生长 REBCO 薄膜的设备原理图.然而研究发现前驱膜沉积所需要的环境与 REBCO 生长条件差异很大,较低的氧压温度适合前驱膜的沉积而较高的氧压温度却有利于 REBCO 成相生长^[33-35].

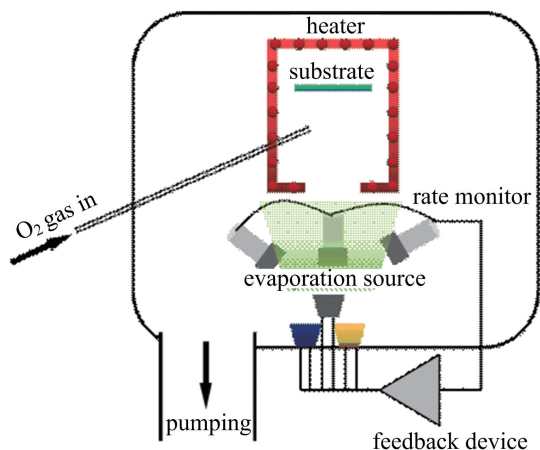


图 2 原位沉积生长 REBCO 薄膜的设备原理图
Fig.2 The schematic diagram of the equipment
in-situ deposition of REBCO film

1988 年以后,研究者设计了在同一腔室内将前驱膜沉积和 REBCO 超导相转变区域分开的装置^[31,36-38],既可满足 REBCO 前驱膜沉积所需的低温低氧压环境,又可满足超导相转变所需的高温高氧压的条件.其中,P. Berberich 研究组的工作最具代表性^[39],他们采用的是“旋转基底沉积(TSD)”法,原理图如图 3.

此系统将前驱膜沉积与超导层生长分布在同一腔室内的两个不同区域内完成.通过真空系统的作用,当左侧高温高氧压区域 P_{O_2} 达到 $\sim 10^{-2}$ Torr 的相转变条件时,沉积区域内可以保持 P_{O_2} 只有 $\sim 10^{-5}$ Torr.右侧沉积区域通过石英晶体振荡监视器对每个元素蒸发速率实时监控并通过反馈电路及时调整蒸发速率,保证沉积到基底的元素比例基本达到预设标准^[29].再通过以一定频率旋转的样品架将前驱膜送到高温高氧压区域退火,进行 REBCO 薄

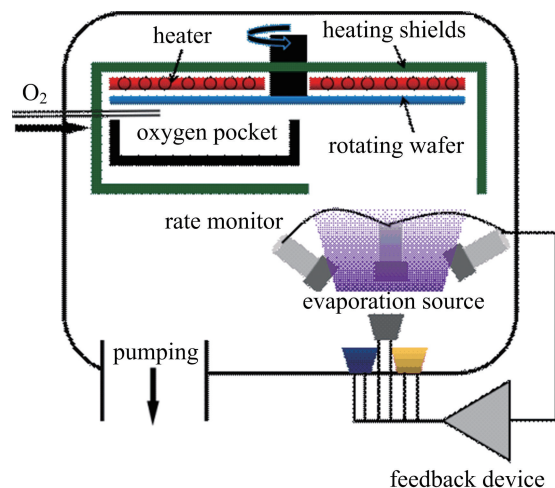


图 3 基底旋转共蒸发沉积(TSD)原理图^[29]
Fig.3 Schematic diagram of the co-evaporation
deposition with a rotating substrate^[29]

膜外延生长及超导相转变.由于沉积完一层前驱膜就立刻完成 REBCO 相的转变,避免了前文提及的早期后退火工艺造成大量二次相的分离以及薄膜元素组分偏析问题.通过此工艺,P. Berberich 研究组成功在单晶基底上制备出 T_c 超过 86 K 及 J_c 超过 2 MA/cm^2 (77 K, 自场)的 YBCO 超导薄膜^[39-42].

旋转基底沉积工艺可以成功制备性能较好的 REBCO 薄膜,但直径最大仅几十厘米,无法生产更大面积或百米级以上的 REBCO 超导带材.所以,一般可用来制备一些小尺寸的 REBCO 薄膜^[28,39].

2.2 “氧气梭”(Oxygen Shuttle)沉积

为了克服旋转基底沉积法难以制备大面积薄膜的局限,1997 年 Kinder 等人在此基础上发展了名为“氧气梭”沉积的设备来制备 REBCO 薄膜,如图 4 所示.与旋转基底沉积不同,此方法使用一个可在带材表面附近移动的“氧气梭”为 REBCO 层生长提供氧气气氛.通过此设计可以保证“氧气梭”与基底之间的氧压保持在 10^{-2} mbar 而背景氧压可以达到 4×10^{-5} mbar^[43].

利用此方法,1997 年 Kinder 等人在 MgO 单晶基底上制备了 $20 \times 20 \text{ cm}^2$ 的 YBCO 薄膜,其 T_c 分布为 83.8 K—85.0 K^[43].2000 年,THEVA 团队利用感应法测 J_c 扫描一个 $10 \times 9 \text{ cm}^2$ 的样品,其 J_c 分布范围为 2.5 MA/cm^2 — 3.1 MA/cm^2 (77 K)^[44].2002 年 Nemetschek R 等人在此方法基础上利用卷对卷实现了 REBCO 层厚 $1 \mu\text{m}$ 、生产速率 4 m/h 、

长 100 m 的带材制备^[45].2005 年, W.Prusseit 等人基于“氧气梭”装置, 使用颗粒度小于 0.5 mm 的 DyBCO 粉末直接蒸发沉积, 解决了组分偏析的问题, 在倾斜基底 (ISD-Inclined Substrate Deposition)-MgO 缓冲层上分别制备出 1 m 长 2 μm 厚的带材,

平均临界电流 I_c 为 312 A, 以及 10 m 长 1.2 μm 厚的长样, 平均 I_c 为 148 A^[46].2012 年, THEVA 团队基于这种工艺在 3 cm 长 ISD-MgO 基底上制备了 5.9 μm 厚的 DyBCO 超导薄膜, 其 I_c 超过 1000 A/cm-width(77 K, 自场)^[47].

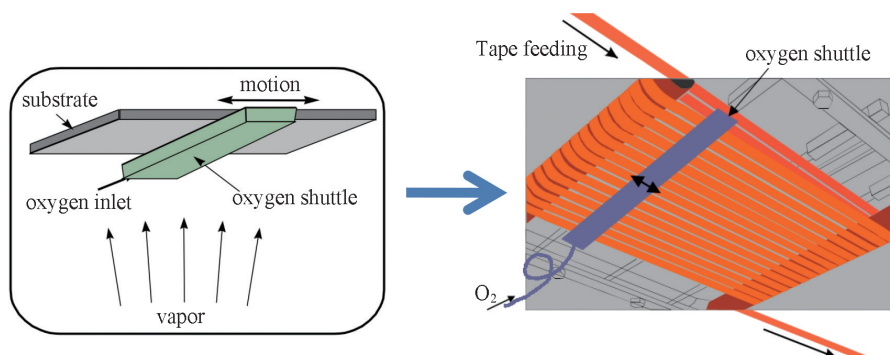


图 4 “氧气梭”沉积原理图^[29]

Fig.4 Schematic diagram of the“Oxygen Shuttle” deposition^[29]

虽然“氧气梭”工艺可以制备大面积 REBCO 薄膜及具有一定长度的超导带材, 但长度在百米级以上的高性能带材则鲜有报道.

2.3 双腔室鼓蒸发沉积 (EDDC)

对于超导磁体、电缆等所需要百米级甚至千米级高性能的 REBCO 带材, 旋转基底及“氧气梭”工艺难以满足要求, 发展百米量级以上高性能 REBCO 涂层导体的生产工艺十分必要. 长带意味着应用中更少的焊接接头, 更少的能量损耗.

基于前人的工作及对异位生长的进一步认识, 即非晶的前驱膜沉积与 REBCO 超导相转变所需的条件差异较大, 2004 年 KAIST 和 KERI 研究组发展了一种名为双腔室鼓蒸发沉积 (EDDC) 的设备即利用一个鼓状基底支架来实现双腔室蒸发沉积制备 REBCO 超导薄膜^[48-56], 如图 5 所示.

此设备主要由上下分布的两个腔室组成, 即上面的生长腔室和下面的沉积腔室, 两腔室中间由一定宽度的开口相通. 由于两腔室相对独立, 中间通过真空系统来保证上腔室的氧气不会大量扩散到下腔室影响沉积条件, 所以这种设计在最大限度上独立调节反应腔室及蒸发腔室的环境, 可同时实现上腔室 5 mTorr 左右、下腔室 30 μTorr 左右的条件^[48].

如图 6 所示, 首先将柔性金属基底缠绕在圆柱形鼓状基底支架上, 然后让鼓以一定的速率旋转, 缠

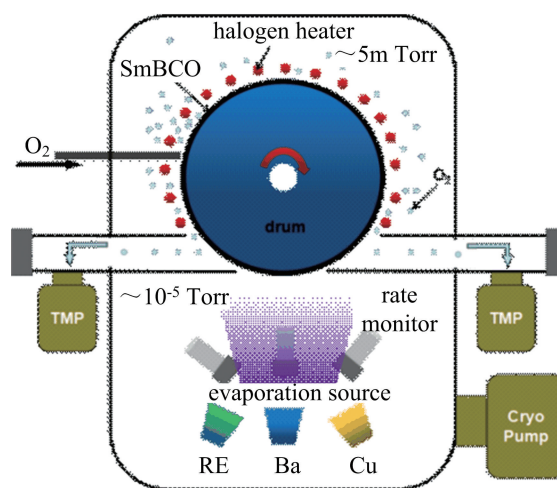


图 5 双腔室鼓蒸发沉积系统 (EDDC) 结构原理图^[49]

Fig.5 Schematic diagram of the co-evaporation deposition system using drum in a dual chamber^[49]

绕在鼓上的基底在下腔室进行沉积, 非晶前驱膜随鼓旋转至上腔室经高温氧处理实现超导相转变及外延生长^[48, 52].

利用此种工艺, 2004 年 KAIST 和 KERI 研究团队制备了长 7.5 m 宽 9 mm 的 SmBCO 涂层导体, 其中, SmBCO 层厚 2 μm , I_c 为 90—130 A/cm-width(77 K, 自场)^[48].2006 年他们探究了不同缓冲层结构的基底对超导性能影响, 在 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 缓冲层上沉积厚 1 μm 的 SmBCO 超导层, 最

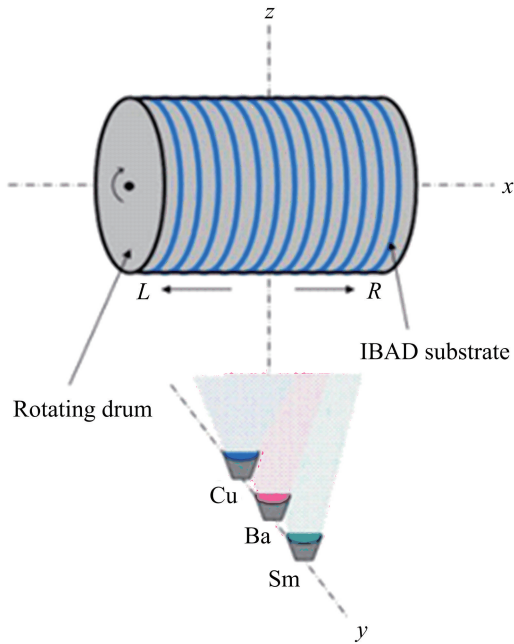
图6 前驱膜蒸发沉积及基底在旋转鼓上缠绕方式^[51]

Fig.6 Schematic diagram of the precursor co-evaporation deposition system and the rotate drum for winging substrate^[51]

终得到 T_c 为 91 K, I_c 为 150 A/cm-width, J_c 为 1.5 MA/cm² (77 K, 自场) 的结果^[49]. 2007 年, H.S. Ha

等人发现 EDDC 工艺制备 REBCO 超导薄膜的元素组分对超导性能有影响, 所以他们在 IBAD-MgO 短样上进行实验优化组分比例. 发现“少 Ba、富 Cu” ($\text{Sm}_1\text{Ba}_{1.9-2.0}\text{Cu}_{3.2-3.4}\text{O}_{7-y}$) 的组分可获得最高 $I_c = 156$ A/cm-width 及 $J_c = 2.6$ MA/cm² (77 K, 自场) 的高性能涂层导体^[50]. 2008 年他们又制备出长 93 m, SmBCO 层厚 2.2 μm 的长涂层导体, 其超导转变温度为 $T_c = 94$ K, 0–27 m 长度范围内临界电流 I_c 为 412 A/cm-width 到 305 A/cm-width (77 K, 自场), 临界电流密度 J_c 为 1.9 MA/cm² 到 1.4 MA/cm² (77 K, 自场)^[52]. 最终, 利用控制变量法对薄膜沉积的元素组分参数继续进行调整, 发现“富铜富稀土”的元素比更利于获得高 J_c 性能的 REBCO 超导薄膜^[52]. 2010 年, 该团队又对 EDDC 工艺制备 REBCO 超导薄膜的工艺条件进行了优化, 以制备更厚超导层且临界电流密度退化小的 REBCO 涂层导体. 研究表明氧分压在 1 mTorr–20 mTorr、温度在 600 °C–800 °C 范围内制备出的带材, REBCO 层厚度增加到 3.22 μm 其临界电流密度退化不明显, 并制备了约 1 m 长样品, 获得了 $I_c = 637.5$ A/cm-width ($J_c = 2.12$ MA/cm²) 的高性能结果^[53].

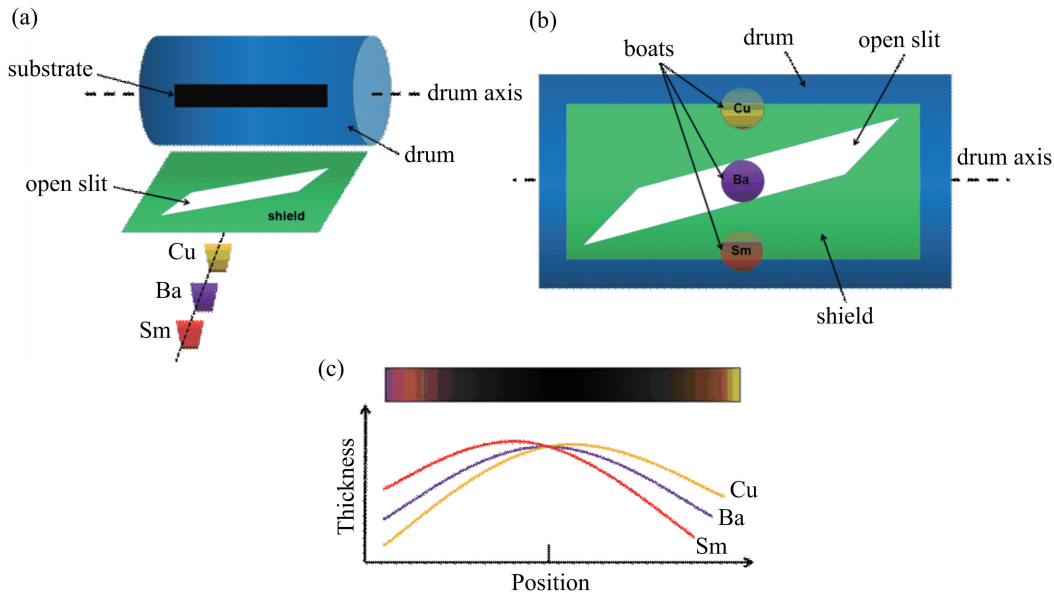
图7 可获得一个具有组分梯度薄膜的 EDDC 系统原理图, (a)侧视图, (b)俯视图, (c)每种元素沿着基带长度方向的厚度分布情况^[54]

Fig.7 Schematic diagram of EDDC system to obtain gradient compositions in the film (a) Side view

(b) Top view (c) The thickness distribution of each element along the substrate length^[54]

2011 年, 他们设计了 REBCO 组分梯度薄膜优化元素比例来提高性能, 图 7 为该研究组设计的可获得梯度组分薄膜的 EDDC 原理图^[54]. 对应图 7(a)

中沿基带长度方向组分呈梯度变化趋势得到图 7 (c) 每种元素沿着基带长度方向的浓度分布情况. 研究发现, 当组分比例为 $\text{Sm}_{1.01-1.05}\text{Ba}_{1.95-1.99}\text{Cu}_{2.54-2.77}$

O_{7-y} 时,在长 30 cm 宽 4 mm 基带上沉积的厚度为 800 nm 的 SmBCO 薄膜得到最高的 I_c 值为 52 A, J_c 值为 1.6 MA/cm^2 .一旦偏离了这个组分比例, I_c 值就会急剧下降,研究表明临界电流与元素组分具有十分密切的关系.2014 年,H.S.Ha 研究小组利用该梯度薄膜研究方法,对组分及温度进行了优化,成功地制备了长 22 m 宽 1 cm,SmBCO 薄膜厚度达 $5 \mu\text{m}$ 的带材,整条带材中临界电流最高达 $I_c = 1540 \text{ A/cm-width}$,临界电流密度 $J_c = 3 \text{ MA/cm}^2$ (77 K, 自场),该结果为当时 REBCO 薄膜性能的最高纪

录,图 8(a)所示为 22 m 长的带材临界电流 I_c 值,图 8(b)为整条 22 m 长带材中临界电流 I_c 最高的 12 cm 部分^[56].2015 年,他们研究了厚度 $5 \mu\text{m}$ 薄膜的 J_c 与磁场及温度的依赖关系,发现在 5 K、自场条件下薄膜的 J_c 为 13.6 MA/cm^2 ,如此高 J_c 值的带材有望在大能量设备中应用^[57].2018 年,他们继续通过优化元素组分,增加 REBCO 薄膜的钉扎中心,发现富稀土、钡铜比约为 2:2.9 的元素比例可得到较好的性能^[58].

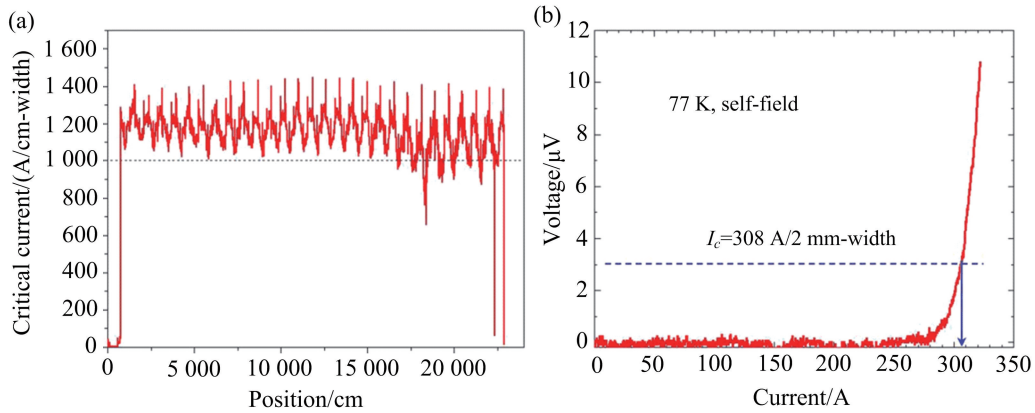


图 8 (a)22 m 长的带材临界电流 I_c 值(b)整条 22 m 长带材中临界电流 I_c 最高的 12 cm 部分^[56]

Fig.8 (a) I_c at 77 K, self-field of 22 m-long SmBCO tape(b)Current-voltage curve for 12 cm long tape having the highest I_c ^[56]

经过多年发展,EDDC 工艺在技术上不断优化,制备的 REBCO 涂层导体性能日益提升,表 1 为不同年份 EDDC 工艺制备的 REBCO 涂层导体的性能总结.虽然 EDDC 工艺在多源共蒸发沉积技术中取

得了很大的成功,但仍然存在一些弊端,尤其是由于蒸发源的排列方式及位置所带来的薄膜厚度及组分的不均匀性,且此工艺通常只能制备百米级的 REBCO 超导带材,难以制备更长的超导带材.

表 1 EDDC 工艺随着对实验参数的优化所对应制备 REBCO 涂层导体的性能变化

Table 1 The performance of REBCO coated conductors with the optimized experimental parameters by EDDC

Year	Type of REBCO	Optimize parameters and methods compared to previous works		The highest performance (77K,self-field)			
		parameters	methods	thickness (μm)	I_c (A/cm-w)	J_c (MA/cm ²)	length (m)
2004	SmBCO	PO_2 , Temperature	EDDC	2	130	0.65	7.5
2006	SmBCO	buffer structure	$\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$	1	150	1.5	—
2007	SmBCO	composition ratio	Cu-rich,Ba-poor ($\text{Sm}_{1.01-1.05}\text{Ba}_{1.9-2.0}\text{Cu}_{3.2-3.4}\text{O}_{7-y}$)	0.6	156	2.6	0.5
2008	SmBCO	length, composition ratio	Cu-rich,RE-rich,Ba-poor ($\text{Sm}_{1.02-1.09}\text{Ba}_{1.91-1.98}\text{Cu}_{3.2-3.6}\text{O}_{7-y}$)	2.2	412	1.9	93
2010	SmBCO	PO_2 , temperature	change the PO_2 and temperature 1mTorr-20mTorr 800°C-800°C	3.22	637.5	2.12	1
2011	SmBCO	composition ratio	gradient change of the composition ($\text{Sm}_{1.01-1.05}\text{Ba}_{1.95-1.99}\text{Cu}_{2.94-2.77}\text{O}_{7-y}$)	0.8	130	1.6	0.3
2014	SmBCO	temperature, composition ratio	gradient change of the composition and temperature	5	1540	3	0.12
2015	SmBCO	—	—	5	—	1.1	piece of 22 m
2018	SmBCO	composition ratio	gradient change of the composition (Sm-rich, Ba:Cu=2:2.9)	0.85	150	4.5	0.3
				0.86	140	4.1	

2.4 反应共蒸发循环沉积反应(RCE-CDR)

2007 年, Los Alamos 国家实验室(LANL)研究团队为了克服 EDDC 工艺难以制备千米量级的 REBCO 超导带材的问题, 在 EDDC 工艺设备的基础上, 重新设计了异位生长工艺, 称为 RCE-CDR^[59-62]. RCE-CDR 工艺在原理上与 EDDC 类似, 但将 EDDC 工艺中缠绕金属基带的鼓改成了卷对卷传输^[28], 并且采用了与 THEVA 所使用的将氧气控制在带材表面附近类似的供氧装置^[43], 同时增加

了更精准的原子吸收谱监控蒸发速率(AAS-Atomic Absorption Spectroscopy)^[61]. 图 9(a) 为 RCE-CDR 结构原理图, 图 9(b) 为 RCE-CDR 中带材卷对卷传送与旋转鼓的相对运动关系。

LANL 和 STI 研究组初期并没有在实验中真正连续制备长带材, 而是在圆柱形鼓上沿着鼓轴方向点焊几厘米长的短带来模拟连续制备时带材沿着鼓轴方向运动^[59-62].

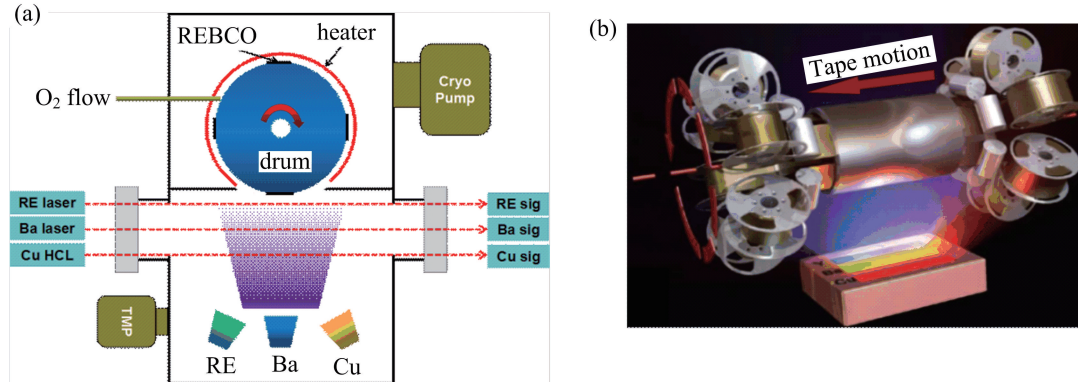


图 9 (a)RCE-CDR 结构原理图(b)RCE-CDR 中卷对卷带材传送与旋转鼓的相对运动关系^[59]

Fig.9 (a)Schematic diagram of RCE-CDR (b)The relative motion relation between tape and the rotating drum^[59]

2007 年, 利用此方法制备的 YBCO 层厚度达到 $2\text{ }\mu\text{m}$ 时 I_c 超过 500 A/cm-width , $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚时的最佳 J_c 为 2.8 MA/cm^2 (75.5 K, 自场)^[59]. 2009 年, 获得了 REBCO 层厚度为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的带材 I_c 最佳值为 950 A/cm-width , REBCO 层厚 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 的带材最佳 J_c 值为 3 MA/cm^2 (75.5 K, 自场)^[60]. 2010 年, 该团队又在 SDP 氧化钇基带上得到了 $5.3\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 YBCO 薄膜最佳 I_c 值为 640 A/cm-width , J_c 为 1.2 MA/cm^2 (77 K, 自场); YBCO 厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ 时 I_c 最佳

值为 400 A/cm-width , J_c 最佳值为 4 MA/cm^2 (75 K, 自场)^[61]. 2011 年, 为了在工程临界电流密度 J_c 不大幅降低的基础上提高 I_c , 他们在 SDP 氧化钇基底上制备多层 YBCO, 结构为 Hastelloy/SDP-YO/IBAD-MgO/YBCO(1)/Ag/SDP-YO/IBAD-MgO/YBCO(2)/Ag. 最终得到了 YBCO 层总厚为 $4.43\text{ }\mu\text{m}$ 时的 I_c 为 725 A/cm-width 以及 J_c 为 1.64 MA/cm^2 , 该结果比同厚度的单层膜提高很多^[62]. 表 2 为 RCE-CDR 发展过程中阶段性进展。

表 2 RCE-CDR 发展过程中的创新点以及所取得的成果

Table 2 Innovation and achievements in the development of RCE-CDR

Year	Type of REBCO	More innovative than previous works	The highest performance			Measurement condition
			thickness (μm)	I_c (A/cm-w)	J_c (MA/cm^2)	
2007	YBCO	multiple tapes, AAS, oxygen pocket	4.5	590	1.3	75.5 K, self-field
2009	YBCO	multiple tapes, AAS, oxygen pocket	6	950	1.6	75.5 K, self-field
			1.2	360	3	
2010	YBCO	Hastelloy/SDP-YO/IBAD-MgO/YBCO	5.3	640	1.2	77 K, self-field
			1	400	4	75.5 K, self-field
2011	YBCO	Hastelloy/SDP-YO/IBAD-MgO/YBCO(1)/Ag/SDP-YO/IBAD-MgO/YBCO(2)/Ag	4.43	725	1.64	77 K, self-field

在 2017 年欧洲 EUCAS 会议上,STI 研究组报告 RCE-CDR 设备已经可以制备百米甚至千米量级长带材,并具备了年产 750 公里 4 mm 宽 REBCO 涂层导体的能力^[63]。

2.5 反应共蒸发沉积反应(RCE-DR)

EDDC 及 RCE-CDR 工艺提升了反应共蒸发制备第二代高温超导带材的技术,对于二代高温超导带材的经济生产、商业化应用具有重要的意义.然而双腔室蒸发的工艺路线往往需要往复多次沉积,在长带上制备也比较局限。

2010—2011 年,韩国的 S. H. Moon 研究组与 SuNAM 公司共同研发出两步异位法制备 REBCO 涂层导体技术,称为 RCE-DR^[28].与 EDDC 和 RCE-CDR 需要多次沉积、生长不同的是,RCE-DR 工艺

先将目标厚度 REBCO 前驱膜在低温、高真空度($\sim 10^{-5}$ Torr)的腔室内一次性全部沉积完,然后通过卷对卷输送到管式炉中在高温、高氧气氛的环境中经过短时间快速完成相转变及外延生长,真正实现了高效生产^[66].图 10 为 RCE-DR 两步异位 REBCO 薄膜外延生长原理图^[28,66].利用此种方法,可实现 4 mm 宽带材 360 m/h 的高生产效率,远远超过其它各种方法。

为了克服石英晶体振荡监视器(QCM)随着运行时间出现与预设蒸发元素比例偏差过大的现象,实现蒸发速率更长时间的稳定可靠,该小组通过颜色分析谱对 REBCO 层表面颜色进行分析,并与数据库进行拟合分析然后反馈控制元素的蒸发速率,获得了成功^[69]。

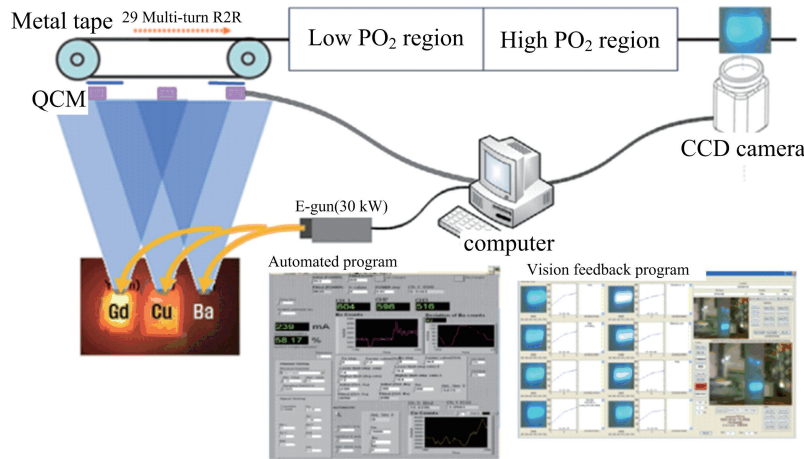


图 10 RCE-DR 工艺的两步异位 REBCO 外延生长原理图^[28]

Fig.10 Schematic diagram of RCE-DR with two steps ex-situ method for REBCO film epitaxial growth^[28]

2012 年,该研究组实现了超导转变温度 T_c 为 89.3 K,REBCO 层厚 $1.5 \mu\text{m}$ 薄膜的制备,临界电流及临界电流密度分别为 $I_c = 560 \text{ A/cm-width}$ 和 $J_c = 3.7 \text{ MA/cm}^2$ (77 K, 自场)^[64].通过对 REBCO 涂层导体超导层微观结构的研究,发现该工艺中 REBCO 层可能是通过 Gd_2O_3 加液相 ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{liquid phase}$) 经过包晶再结合的方式生长,此发现对随后的涂层导体制备及性能提升有非常重要的指导意义^[64,65].2014 年他们发现相转变时的氧压及元素配比对超导性能具有很大的影响,通过优化氧压及组分比例,确定了氧压在 100 mTorr 左右,元素组成为“少 Ba 富 Cu”,得到长 660 m,超导层厚 $1.5 \mu\text{m}$ 的带材,超导转变温度 T_c 为 94.5 K,平均临界电流 $I_c = 794 \text{ A/cm-width}$ (77 K, 自场)^[66].同年,他

们还报道了 GdBCO 在低氧压下的稳定性相图^[67],提供了良好的理论指导.如图 11(a)所示为其报道的临界电流 I_c 与薄膜组分依赖关系相图^[66],图 11(b)所示为低氧压下的 GdBCO 稳定性相图^[67].2015 年,该研究组继续对 RCE-DR 工艺 REBCO 层的生长温度进行了研究.发现在 840°C 的生长温度, $1.5 \mu\text{m}$ 厚的 REBCO 超导层涂层导体的具有更好的在场性能,分别为 0.6 MA/cm^2 (77 K, 1 T) 及 0.63 MA/cm^2 (65 K, 3 T),但薄膜的双轴织构取向有所破坏,并伴随有少量 (103) 衍射峰出现^[68].2016 年,他们发现 RCE-DR 工艺中后退火温度及氧压为 800°C , 300 mTorr 时,最佳后退火时间为 5 min,随着退火时间的增加 REBCO 涂层导体的在场性能及超导临界转变温度反而有所下降^[70]。

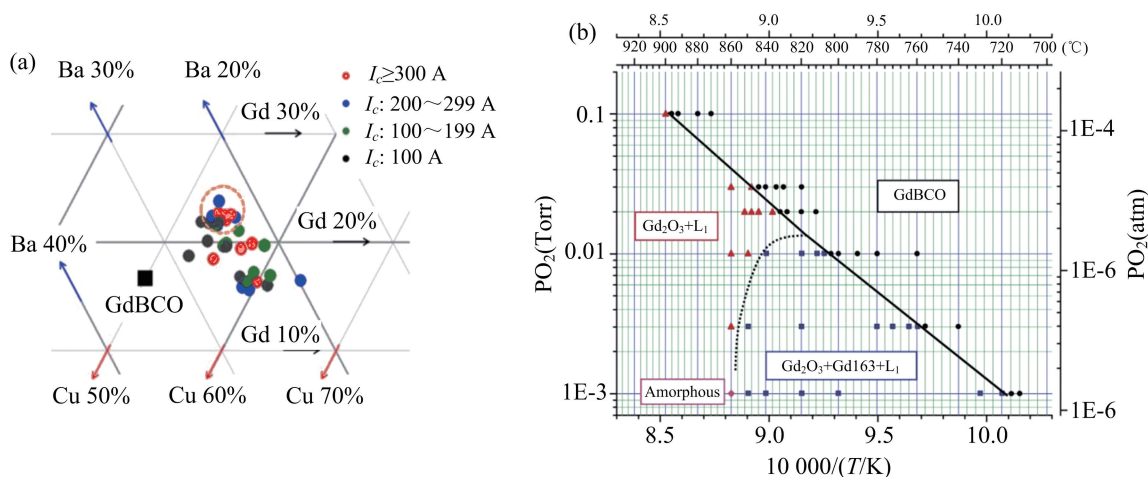


图 11 (a)RCE-DR 工艺中临界电流 I_c 与薄膜组分依赖关系相图^[66] (b)低氧压下的 GdBCO 稳定性相图^[67]

Fig.11 (a)The I_c distribution depending on the film composition^[66] (b)Stability phase diagram of GdBCO in low oxygen pressures^[67]

2017 年在香港加速器物理会议上, SuNAM 公司报告其典型的带材 REBCO 层厚度为 $1.3 \mu\text{m}$, $I_c > 700 \text{ A}/12 \text{ mm-width}$, $J_c > 5 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 自场); 发展 REBCO 层厚度为 $1.6 \mu\text{m}$, I_c 为 $875 \text{ A}/\text{cm-width}$, J_c 为 $5.5 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 自场), 如图 12 所示. 并将今后的目标定为 REBCO 层厚度为 $2 \sim 2.5 \mu\text{m}$, I_c 大于 $1000 \text{ A}/\text{cm}$, J_c 大于 $5 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 自场)^[71].

RCE-DR 工艺仅经过了七八年的发展就取得了优异成果, 表 3 为 RCE-DR 发展过程中阶段性进展. 与其他多源共蒸发制备 REBCO 涂层导体的工艺相比, RCE-DR 真正实现了千米级带材的高速率低成本的商业化生产. 这有利于二代带材在粒子加速器、超导电缆、托卡马克等大型科学装置上大规模应用.

2.6 其他多源共蒸发沉积技术

由于 Ba 金属单质在空气环境下十分不稳定, 易与空气中的水及其他物质反应生成 BaCO_3 等杂质^[28], 且蒸发剩余的 Ba 容易浪费而增加成本, 很多人想到用 Ba 的化合物作为 Ba 元素的蒸发源^[72]. 1987 年, Mankiewicz 等人报道了以 BaF_2 作为制备 REBCO 薄膜的 Ba 源, 沉积的非晶前驱膜很稳定^[73], 退火后得到了超导转变温度 T_c 超过 80 K 的薄膜. 1998—1999 年, Solovyov 等人以 BaF_2 为 Ba 源利用共蒸发技术在 SrTiO_3 基底上成功制备了超导层厚度达到 $5 \mu\text{m}$ 的 YBCO 薄膜, J_c 为 $0.2 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 1 T, H//c)^[74]. 2001 年, S W Lu 等人利用 BaF_2 制备了 REBCO 层厚 $5 \mu\text{m}$ 长 1 m 的 YBCO

超导薄膜, 最佳 J_c 为 $0.77 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 自场)^[75]. 2005 年, Feenstra 研究组同样利用 BaF_2 在 RABiTS 基底上制备了 REBCO 层厚 $1.7 \mu\text{m}$ 的 YBCO 涂层导体, J_c 为 $2.3 \text{ MA}/\text{cm}^2$ (77 K, 自场)^[76].

虽然利用 Ba 的化合物作为 Ba 元素蒸发源可以很好的解决 Ba 在大气环境下的不稳定问题, 在退火过程中需要引入水来释放前驱薄膜中的 F 元素, 与 MOD 法相似, 气体的放出会导致薄膜致密性和均匀性降低^[28], 且制备工艺也更加繁琐.

最近, 上海大学上海市高温超导重点实验室搭建了一台小型 RCE 装置, 用于多源共蒸发制备 REBCO 涂层导体超导层的相转变机制及相关相图的研究. 目前已经实现了 REBCO 薄膜在缓冲层上良好的外延生长, 正在稳步优化参数进一步提高超导薄膜性能为后期的研究工作打下良好基础, 图 13 为上海大学 RCE 装置原理图.

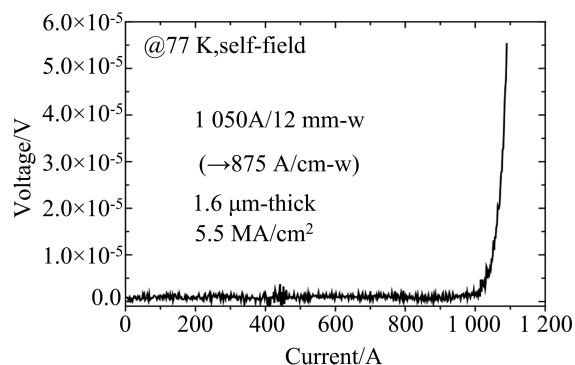


图 12 2017 年 SuNAM 公司报道的 RCE-DR 产品测试结果^[71]

Fig.12 The product test results of RCE-DR process reported by SuNAM in 2017

表 3 RCE-DR 发展过程中的创新点以及所取得的成果

Table 3 Innovation and achievements in the development of RCE-DR

Year	Type of REBCO	The parameters that are changed	The highest performance				Measurement condition
			thickness (μm)	I_c (A/cm-w)	J_c (MA/cm ²)	T_c (K)	
2012	GdBCO	single pass, high deposition speed	1.5	560	3.7	89.3	77 K, self-field
2014	GdBCO	composition ratio and PO_2	1.5	794	5.3	94.5	77 K, self-field
2015	GdBCO	growth temperature	1.5	unknown	0.6	unknown	77 K, 1T
				unknown	0.63	unknown	65 K, 3T
2016	GdBCO	conditions of Post-annealing	1.5	unknown	max	93.7	77 K, 1T
2017	GdBCO	unknown	1.3	583	>5	unknown	77 K, self-field
			1.6	875	>5.5		77 K, self-field
Future	GdBCO	unknown	2~2.5	1000	>5	higher	77 K, self-field

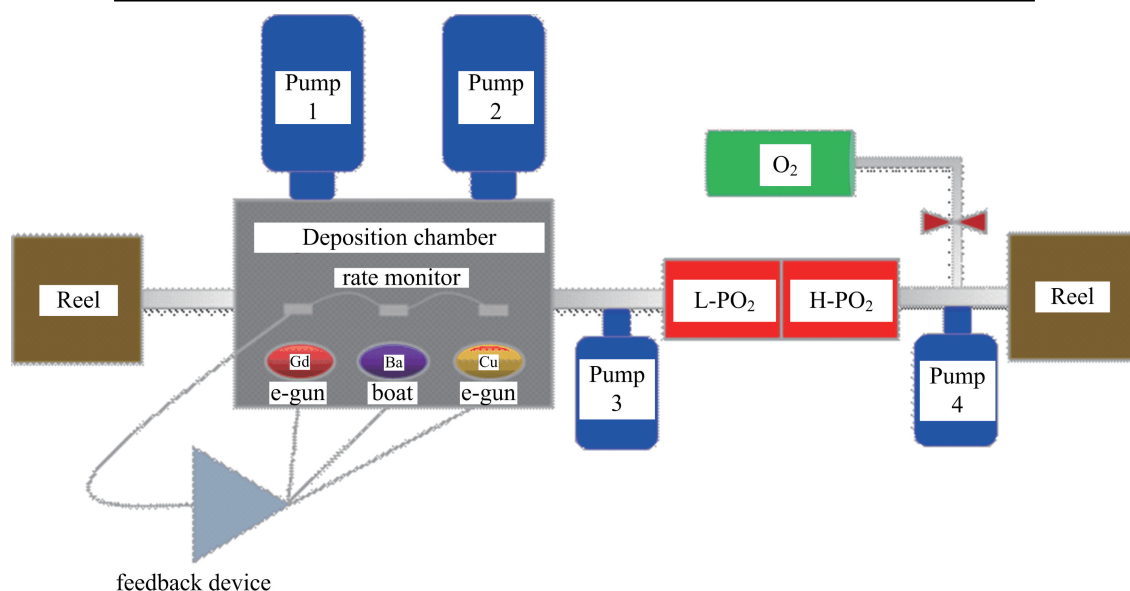


图 13 上海大学 RCE 设备原理图

Fig.13 Schematic diagram of RCE equipment from Shanghai university

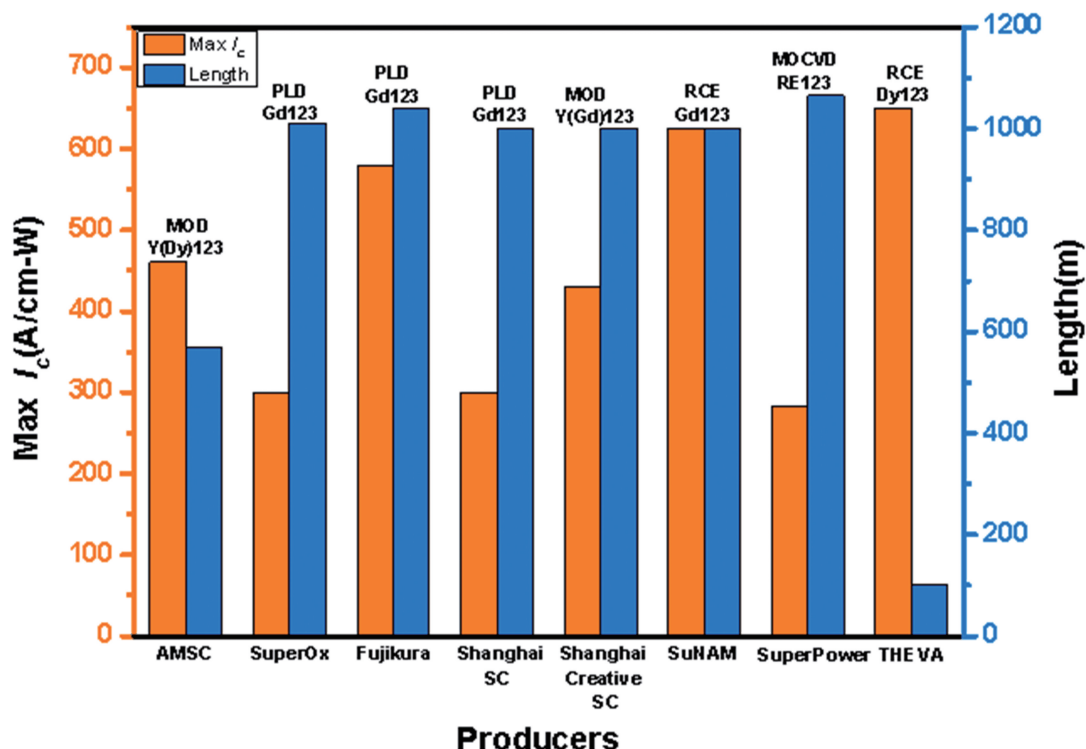
3 共蒸发与其它方法制备的产品性能对比

多源共蒸发制备二代高温超导带材的技术,相对于其他的诸如 MOD、MOCVD 及 PLD 等工艺具有制备速率高、可随时调节元素配比及可快速生产千米级高性能带材等优点.表 4 为在 2017 年

EUCAS 会议上报告的目前世界上主流的二代高温超导带材生产商制备的带材性能及制备方法^[77],图 14 为所对应的柱状图.从图可见,以 SuNAM 公司为代表的通过多源共蒸发法制备 REBCO 涂层导体,不论是在长度量级、制备速率还是在性能上都具有优势.

表 4 第二代高温超导带材生产商制备的带材性能及生产方法^[77]Table 4 The performance and preparation methods of 2G HTS CCs by some producers around the world^[77]

Company	CCs architecture	Max I_c (A/cm-w)	Length(m)	Measurement condition
AMSC	MOD, Y(Dy)123	460	570	77 K, self-field
SuperOx	PLD, Gd123	300	1010	77 K, self-field
Fujikura	PLD, Gd123	580	1040	77 K, self-field
		30	1050	77 K, 3 T
Shanghai SC	PLD, Y123	300	1000	77 K, self-field
Shanghai Creative SC	MOD, Y(Gd)123	430	1000	77 K, self-field
SuNAM	RCE, Gd123	625	1000	77 K, self-field
SuperPower	MOCVD, RE123	282	1065	77 K, self-field
THEVA	RCE, Dy123	650	100	77 K, self-field

图 14 世界上主要的一些二代高温超导带材生产商制备的带材 I_c 性能、制备方法及最大长度对比图Fig.14 Some 2G high temperature superconducting tape manufacturers prepare the CCs I_c property, preparation method and maximum length comparison

4 总结与展望

自 1987 年开始尝试以来,多源共蒸发制备 RE-BCO 超导薄膜的研究经过了一系列的发展与改进,以 SuNAM、STI 为代表的 RCE 技术已较为成熟,成为当前第二代高温超导带材制备的主流技术路线

之一,在成材效率、自场性能等方面具有独特的优势,但在人工引入钉扎中心以提高带材的在场性能、薄膜成相机制等方面还需进一步加强。

我国已经建立起包括 MOD、MOCVD 以及 PLD 等多种技术路线实现了第二代高温超导带材产业化制备,但在共蒸发技术上起步较晚.最近,上

海大学上海市高温超导重点实验室搭建了一台 RCE 装置,用于多源共蒸发制备 REBCO 涂层导体超导层的相转变机制及相关相图的研究工作。

超导材料是一种电阻为零的特殊导体材料,具有大电流和零传输损耗的特点,可广泛应用于智能电网、医疗、国防军事、交通运输、高能物理等领域,美、日、韩、欧等国家均把超导技术作为一种新兴的

战略储备技术,我国《国家中长期科技发展规划纲要》把高温超导技术确立为新材料前沿技术之一,是未来高技术更新换代和新兴产业发展的重要基础。多种技术路线并存,既相互合作又相互竞争的局面,对提高第二代高温超导带材的性价比,促进高温超导技术的大规模应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Wu M K., Ashburn J R., Torng C J., et al., *Physical Review Letters*, **58**(1987), 908.
- [2] Dijkkamp D., Venkatesan T., Wu X D., et al., *Applied Physics Letters*, **51**(1987), 619.
- [3] Wu X D., Dijkkamp D., Ogale S B., et al., *Applied Physics Letters*, **51**(1987), 861.
- [4] Enomoto Y., Murakami T., Suzuki M., et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, **26**(1987), L1248.
- [5] Somekh R E., Blamire M G., Barber Z H., et al., *Nature*, **326**(1987), 857.
- [6] Yang J., Shi D., Wang X., et al., *Physica C Superconductivity*, **s341-348**(2000), 2499.
- [7] Liu X Z., Tao B W., Luo A., et al., *Thin Solid Films*, **396**(2001), 226.
- [8] Liu X Z., Li Y R., Tao B W., et al., *Physica C Superconductivity*, **371**(2002), 133.
- [9] Truman J K., White W R., Ballentine P H., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **3**(2002), 1679.
- [10] Chaudhari P., Koch R H., Laibowitz R B., et al., *Physical Review Letters*, **58**(1987), 2684.
- [11] Oh B., Naito M., Arnason S., et al., *Applied Physics Letters*, **51**(1987), 852.
- [12] Lathrop., D. K., Russek., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 19.
- [13] Gupta A., Jagannathan R., Cooper E I., et al., *Applied Physics Letters*, **52**(1988), 2077.
- [14] Smith J A., Cima M J., Sonnenberg N., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **9**(1999), 1531.
- [15] Tokunaga Y., Fuji H., Teranishi R., et al., *Physica C Superconductivity*, **s392-396**(2003), 909.
- [16] Rupich M W., Schoop U., Verebelyi D T., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **13**(2003), 2458.
- [17] Nakaoka K., Tokunaga Y., Matsuda J S., et al., *Physica C Superconductivity*, **s426-431**(2005), 954.
- [18] Berry A D., Gaskill D K., Holm R T., et al., *Applied Physics Letters*, **52**(1988), 1743.
- [19] DeSisto., W.J., Henry., et al., *Applied Physics Letters*, **62**(1993), 1682.
- [20] Matsubara M., Hirabayashi I., *Applied Surface Science*, **s82-83**(1994), 494.
- [21] Stadel O., Schmidt J., Wahl G., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **372**(2002), 751.
- [22] Selvamanickam V., Xie Y., Reeves J., et al., *Mrs Bulletin*, **29**(2004), 579.
- [23] Yamane H., Kurosawa H., Hirai T., *Journal of the Japan Society of Powder & Powder Metallurgy*, **41**(2009), 370.
- [24] Zhang F., Xiong J., Liu X., et al., *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, **32**(2014), 041512.
- [25] Masuda Y., Tateishi T., Matsubara K., et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**(1991), 1390.
- [26] Xu Y., Shi D., Lian L., et al., *International Endodontic Journal*, **614**(2002), 309.
- [27] Chen Y., Yin X., Feng Y., et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **74**(2015), 249.
- [28] Lee J W., Yoo S I., *Progress in Superconductivity & Cryogenics*, **14**(2012), 5.
- [29] Prusseit W., *Springer US*, 2005, 81.
- [30] Berberich P., Tate J., Dietsche W., et al., *Applied Physics Letters*, **53**(1988), 925.
- [31] Terashima T., Bando Y., Iijima K., et al., *Applied Physics Letters*, **53**(1988), 2232.
- [32] Chew N G., Goodyear S W., Edwards J A., et al., *Applied Physics Letters*, **57**(1990), 2016.
- [33] Hammond R H., Bormann R., *Physica C Superconductivity*, **s162-164**(1989), 703.
- [34] LINDEMER T. B., WASHBURN F. A., MACDOUGALL C. S., et al., *Physica C: superconductivity*, **178**(1991), 93.
- [35] Macmanus-Driscoll J L., Bravman J C., Beyers R B., *Physica C Superconductivity*, **241**(1995), 401.
- [36] Ying Q Y., Kim H S., Shaw D T., et al., *Applied Physics Letters*, **55**(1989), 1041.
- [37] Jo W., Peng S J., Wang W., et al., *Journal of Crystal Growth*, **225**(2001), 183.

- [38] Ohnishi T., Huh J U., Hammond R H., et al., *Journal of Materials Research*, **19**(2011), 977.
- [39] Berberich P., Assmann W., Prusseit W., et al., *Journal of Alloys & Compounds*, **195**(1993), 271.
- [40] Berberich P., Utz B., Prusseit W., et al., *Physica C Superconductivity*, **219**(1994), 497.
- [41] Utz B., Semerad R., Bauer M., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **7**(1997), 1272.
- [42] Bauer M., Semerad R., Kinder H., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **9**(1999), 2244.
- [43] Kinder H., Berberich P., et al., *Physica C Superconductivity*, **282**(1997), 107.
- [44] Prusseit W., Furtner S., Nemetschek R., *Superconductor Science & Technology*, **13**(2000), 519.
- [45] Nemetschek R., Prusseit W., Holzapfel B., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **s372-376**(2002), 880.
- [46] Prusseit W., Nemetschek R., Hoffmann C., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **s426-431**(2005), 866.
- [47] Dürrschnabel M., Aabdin Z., Bauer M., et al., *Superconductor Science & Technology*, **25**(2012), 137.
- [48] Lee B S., Chung K C., Lim S M., et al., *Superconductor Science & Technology*, **17**(2004), 580.
- [49] Kim T H., Kim H S., Oh S S., et al., *Progress in Superconductivity & Cryogenics*, **8**(2006), 3.
- [50] Ha H S., Kim H S., Yang J S., et al., *Physica C Superconductivity*, **s463-465**(2007), 493.
- [51] Kim H S., Ha H S., Kim T H., et al., *Physica C Superconductivity*, **s460-462**(2007), 1361.
- [52] Oh S S., Ha H S., Kim H S., et al., *Superconductor Science & Technology*, **21**(2008), 034003.
- [53] Ha H S., Lee J H., Ko R K., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **20**(2010), 1545.
- [54] Kim HS., Oh S S., Lee N J., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **471**(2011), 932.
- [55] Oh S S., Kim H S., Ha H S., et al., *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, **8**(2006), 9.
- [56] Kim H S., Oh S S., Ha H S., et al., *Scientific Reports*, **4**(2014), 4744.
- [57] Ijaduola A O., List F., Kim H S., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **517**(2015), 1.
- [58] Kim G T., Kim H S., Ha D W., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **545**(2018), 38.
- [59] Matias V., Hänisch J., Sheehan C., et al., *Journal of the Korea of Applied Superconductivity and Cryogenics*, **9**(2007), 1.
- [60] Matias V., Hänisch J., Reagor D., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **19**(2009), 3172.
- [61] Matias V., Rowley E J., Coulter Y., et al., *Superconductor Science & Technology*, **23**(2010), 014018.
- [62] Jung Y., Sheehan C J., Coulter J Y., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **21**(2011), 2953.
- [63] Jeong Huh., Joseph Chase., et al., 2G HTS Coated Conductors Buffer Stack Architecture improvements at STI. 2017 EUCAS “European Conference on Applied Superconductivity” meeting, September 19, 2017, Geneva.
- [64] Soon-Mi Choi., Jung-Woo Lee., Seung-Hyun Moon., et al., *Mrs Online Proceedings Library Archive*, (2012)1434.
- [65] Choi S M., Lee J W., Shin G H., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **23**(2013), 8001004.
- [66] Lee J H., Lee H., Lee J W., et al., *Superconductor Science & Technology*, **27**(2014), 044018.
- [67] Lee J W., Choi S M., Song J H., et al., *Journal of Alloys & Compounds*, **602**(2014), 78.
- [68] Choi S M., Lee J W., Lee J H., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **25**(2015), 1.
- [69] Kim T J., Lee J H., Lee Y R., et al., *Superconductor Science & Technology*, **28**(2015), 124006.
- [70] Lee J W., Choi S M., Oh W J., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **26**(2016), 1.
- [71] HunJu Lee., Jae-Hun Lee., et al., Recent Highlights from SUNAM; HTS Conductor and Magnet. 2017 Accelerator Physics meeting, January 19, 2017, Hong Kong.
- [72] Feenstra R., Budai J D., M.D., Galloway., et al., *Physica C Superconductivity*, **s162-164**(1989), 655.
- [73] Mankiewich P M., Scofield J H., Skocpol W J., et al., *Applied Physics Letters*, **51**(1987), 1753.
- [74] Solovyov V F., Wiesmann H J., Suenaga M., et al., *Physica C Superconductivity & Its Applications*, **309**(1998), 269.
- [75] Lu S W., List F A., Lee D F., et al., *Superconductor Science & Technology*, **14**(2001), 218.
- [76] Feenstra R., Gapud A A., Specht E D., et al., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **15**(2005), 2803.
- [77] Yuh Shiohara , Koichi Nakaoka , et al., *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **80** (2016), 406