

新型电力传输材料

REBaCuO 高温超导涂层导体*

蔡传兵^{1,2,3,†} 杨召^{1,2} 郭艳群^{1,2,3}

(1 上海大学理学院物理系 上海 200444)

(2 上海市高温超导重点实验室 上海 200444)

(3 上海上创超导科技有限公司 上海 201401)

2020-09-10 收到

† email: cbcai@t.shu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20201103

The new power transmission material —REBaCuO high-temperature superconducting coated conductor

CAI Chuan-Bing^{1,2,3,†} YANG Zhao^{1,2} GUO Yan-Qun^{1,2,3}

(1 Physics Department, Collage of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2 Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Shanghai 200444, China)

(3 Shanghai Creative Superconductor Technologies Co. Ltd., Shanghai 201401, China)

摘要 REBaCuO(简称为RE123, RE=Y, Gd等稀土元素)高温超导涂层导体也称第二代高温超导(2G-HTS)带材,通过柔性金属基带上的薄膜外延和双轴织构技术发展而来,解决了陶瓷性铜氧高温超导体的晶界弱连接和机械加工难等问题,是当前液氮温区运行下电磁性能较为优越的实用高温超导材料。文章首先对新型电力传输材料——高温超导涂层导体的各类技术路线和国内外发展现状进行概述;随后对低成本的化学溶液法2G-HTS长带的关键制备技术和当前进展进行介绍;最后针对强磁场和大电流应用背景,对REBaCuO涂层导体的磁传输各向异性、磁通钉扎及其人工调制等最新研究进展进行评述。

关键词 高温超导体, RE123 超导带材, 化学溶液法, 磁通钉扎

Abstract REBaCuO (RE=Y, Gd and other rare earth elements) high-temperature superconducting coated conductors, also known as second-generation high-temperature superconducting (2G-HTS) tapes, have been produced based on the development of film epitaxy and biaxial texture growth on flexible metal substrates. This technology has solved the problems of weak-linking at grain boundaries and the difficulties of mechanical processing for such HTS ceramics, which are excellent practical high-temperature superconducting materials with superior electromagnetic performance at liquid nitrogen temperatures. This article first summarizes various methods of fabricating 2G-HTS tapes and their current status at home and abroad, then introduces the key processing technologies in the preparation of long tapes by using a low-cost chemical solution method. Finally, the latest research on magneto-transport anisotropy, flux pinning and their artificial modulation are reviewed with regard to the application of REBaCuO coated conductors under strong magnetic fields and high current.

Keywords High-temperature superconductors, RE123 coated conductors, metalorganic solution deposition, flux pinning

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFF0101701)、国家自然科学基金(批准号: 51572165)、中国科学院战略先导(批准号: XDB25000000)资助项目; 项目(批准号: 6140923050202)资助

1 引言

20世纪80年代末LaBaCuO超导现象的发现,掀起了全世界超导研究热潮^[1-3]。之后一系列超导转变温度(T_c)高于液氮温度的超导体被发现,包括BiSrCaCuO(简称为Bi2223; Bi2212)^[4]、REBaCuO(简称为RE123, RE=Y、Gd等稀土元素)^[5]、TlBaCuO(简称为Tl2223)^[6]和HgBaCaCuO(简称为Hg1223)^[7, 8]等一系列氧化物高温超导材料(high temperature superconductors, HTS)。2008年日本东京工业大学Hosono课题组首次文献报道了 T_c 为26 K的新型Fe基超导材料^[9],不久我国科学家就制备出 T_c 高达55 K超过麦克米兰极限的铁基超导材料^[10]。

由于各自不同的本征特性、合成技术及其环境污染等因素,各类HTS材料的实用化水平相差很大,有的仅适于基础研究,如Tl和Hg系高温超导材料,虽然其超导转变温度可高于天然液化气温度,但由于它们的高毒性和易挥发性,失去了作为一种实用超导材料的广泛性和普适性。相比之下Y系、Bi系高温超导材料比较实用,形成了RE123、Bi2212和Bi2223三大实用化高温超导材料体系^[3, 11]。近年来,铁基超导基础研究快速发展的同时,其实用化发展也提上了议事日程。在FeAs122体系方面,中国科学院电工研究

所采用热等静压法制备了FeAs122线材,其临界电流密度(4.2 K, 10 T)高达5.8 MA/cm²,高于商业化低温超导Nb₃Sn线材在强磁场下的性能^[12]。因此,铁基超导材料成为实用超导材料研究的新前沿之一,可望能与低温超导线材和铜氧化物超导线材一样在高场领域获得应用。

晶界弱连接和高运行温度下的磁通运行是高温超导体,特别是铜基氧化物超导体实用化过程中面临的两大关键问题。20世纪90年代,基于粉末套装和拉丝法工艺实现了基于Bi2223的第一代高温超导带材(1G-HTS带材)产业化,其特点是结构和超导电性具有强烈的各向异性,利用机械变形和热处理能够获得较好的织构。然而液氮温度下它的不可逆磁场极低,随磁场的增加其临界电流密度会迅速降低,又因其必须使用金属银,材料成本高,性价比难以提升等因素,使其基本被市场淘汰。当前人们转而将1G-HTS带材研发的重点转向Bi2212线材上。Bi2212在液氮温度和强磁场下的 J_c - H 性能比低温超导和Bi2223更好,特别是其可经过拉拔加工成各向同性的圆线,更容易进行器件加工、实现多芯化和绞缆等。当然Bi2212也存在着液氮温区 J_c 较低,前驱粉体及热处理工艺要求高,贵金属银包套等引起的杂质相、空洞、弱连接和性价比低等难题。

采用薄膜外延生长制备的双轴织构RE123涂层导体克服了晶界弱连接问题,其本征特性和制备工艺决定了RE123面内面外织构程度高,晶界弱连接小,而由其岛状生长机制提供的大量位错缺陷形成的高密度有效磁通钉扎中心,使其在液氮温区的 J_c 和不可逆磁场 H_{irr} 分别可达到10⁶ A/cm²和7 T以上,具有明显优势。更为可贵的是其基带可选择价廉的Ni基合金或常规的不锈钢带,材料成本具有很大的下降空间。因此,2G-HTS带材成为实用高温超导材料的研究热点和应用期盼^[13, 14]。

目前低温超导材料、1G-HTS和2G-HTS主要应用于强磁场磁体和大电流输电应用等有关的电力工程方面,这就要求各超导材料满足:首先,超导转变温度 T_c 要高、上临界磁场 B_{c2} 和临界电流密度 J_c 要大(图1);其次,要有较低的交流损耗、

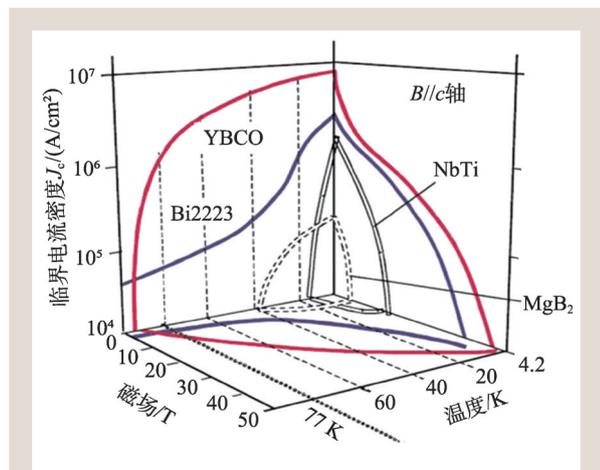


图1 各类实用超导材料(包括NbTi、MgB₂、Bi2223、YBCO等)临界温度 T_c 、上临界磁场 B_{c2} 和临界电流密度 J_c 的三维图^[15]。可见YBCO在较大温度、磁场范围具有较高的临界电流密度(YBCO为YBa₂Cu₃O₇,属于RE123材料)

较好的热力学和磁学稳定性；另外，超导线材的长度和性价比应满足实用的要求。对比来看，2G-HTS仍具有最大的优势，其 B_{c2} 、 T_c 和 I_c 三大参数普遍优于低温NbTi超导、MgB₂、Bi2212和Bi2223^[15]。

2 高温超导涂层导体的关键技术路线

高温超导涂层导体主要是由金属基带、缓冲层、RE123超导层、保护层等构成。金属基带一般为平整度很高的Ni或者Ni合金(如哈氏合金)，甚至不锈钢，其厚度为50—100 μm。基带必须有不同种类氧化物和厚度的缓冲层，顶部的缓冲层晶粒必须具有双轴织构特征，其通过外延金属基带的织构，或通过离子束辅助沉积等手段构建织构。随后外延生长0.6—3 μm的RE123超导层，再覆盖几个微米的银作为保护层，最后进行稳定层封装或铠装(图2(a))。要获得高质量的RE123涂层导体就要求在柔性金属基底上生长出良好的双轴织构晶体(图2(b))，只有这样才能克服晶界的弱连接，才可能获得高的超导临界电流密度。2G-HTS的制备技术由缓冲层的技术和超导层制备技术共同组成。

2.1 双轴织构缓冲层的构建

缓冲层位于超导层和柔性金属基底之间，起到阻隔金属基底的元素扩散到超导层的作用，因此缓冲层需要化学性质稳定，不与超导层和金属基底反应，也要有较小的表面粗糙度。同时缓冲层也是超导层外延生长的织构模板，因此缓冲层必须与超导层有较高的晶格匹配度，这可以极大减少大角度晶界的产生，对传输电流大有裨益。需要注意的是缓冲层的热膨胀系数也要与超导层保持一致，否则在超导层高温晶化阶段会产生过大的内应力，而这会导致超导层的褶皱甚至开裂。织构化基带的制备工艺路线主要有3种：轧

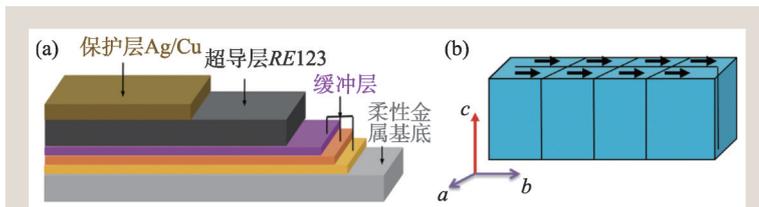


图2 (a)第二代高温超导带材的基本结构；(b)双轴织构示意图^[16]

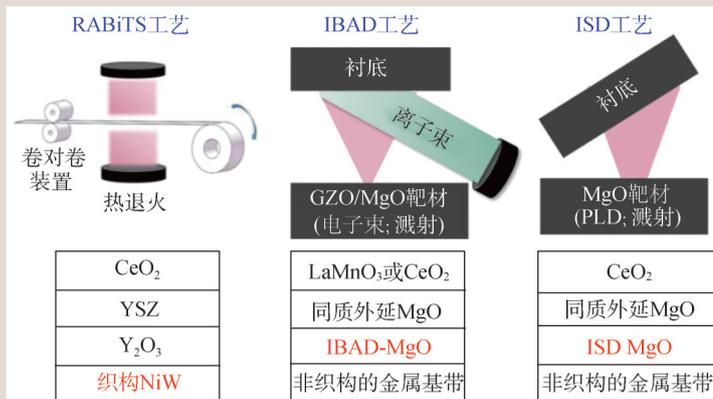


图3 第二代高温超导带材建立双轴织构的3种技术路线^[17, 18]

制辅助双轴织构基带技术(RABiTS)、离子束辅助沉积技术(IBAD)、倾斜衬底技术(ISD)(图3)。

RABiTS是把柔性的Ni或Ni基合金通过轧制得到带状材料，再经退火二次结晶从而获得双轴织构的晶粒，双轴织构的Ni或Ni基合金带成为缓冲层(如RE₂O₃、CeO₂、YSZ等)外延生长的模板。IBAD是采用离子束辅助技术获得薄膜沉积时的择优取向，进而在不锈钢带等多晶金属基体上生长双轴织构氧化物缓冲层(如MgO等)。ISD技术与IBAD技术颇为相似，是采用倾斜衬底技术获得薄膜沉积时的择优取向。通常在缓冲层上还会再外延生长CeO₂、LaMnO₃等氧化物帽子层，可以看到最终的缓冲层是多层结构。

2.2 RE123 超导层的外延生长

基于上述3种技术建立的双轴织构缓冲层，再采用不同的薄膜外延生长技术，可实现RE123超导层的外延生长。为了实现RE123超导层的外延生长，早期人们采用了几乎所有薄膜生长技术，并存在多种分类。人们把脉冲激光沉积法(PLD)、磁控溅射法(Sputtering)、脉冲电沉积法

(PED)等技术归为物理气相沉积,把化学气相沉积(CVD)、金属有机气相沉积(MOCVD)等技术归为化学气相沉积。后来又发展了金属有机溶液法(MOD)、喷雾热解法(Spray—Pyrolysis)、反应电子束共蒸发(RCE),以及液相外延法(LPE)等。其中PED、Sputtering、LPE和Spray—Pyrolysis等方法因过高的生长温度或其他不稳定因素导致难以得到合适的缓冲层,从而退出了历史舞台。经过20多年发展和研究,PLD、MOCVD、RCE和MOD等则逐渐发展为可用于产业化的RE123超导层的外延生长技术。这几种产业化成功的方法可分为两大类:化学法(MOD、MOCVD)和物理法(PLD、RCE)。按其特点也可分为:原位法(PLD、MOCVD)和异位法(MOD、RCE),表1总结了它们各自的优缺点。

表1 适于超导层外延生长的薄膜制备方法

	化学法		物理法	
	金属有机化学气相沉积(MOCVD)	金属有机溶液法(MOD)	脉冲激光沉积(PLD)	反应电子束共蒸发(RCE)
特点	原位生长	异位生长	原位生长	异位生长
优点	沉积面积大 薄膜密度高 生产速率快	设备成本低 计量容易控制 原料100%利用	靶材简单 薄膜密度高 工艺较简单	成材效率高 沉积面积大 材料密度高
缺点	成相温度高 原材料昂贵	技术难度大 缺陷相对多	设备成本高 薄膜生长慢	成相控制难 磁通钉扎弱

表2 国内外主要产业化企业的技术路线和组分结构

机构	技术路线(织构技术/外延超导层技术)	基带/缓冲层组分	超导层组分
美国AMSC	RABiTS/MOD	NiW/Y ₂ O ₃ /YSZ/CeO ₂	Y(Dy)123
美国SuperPower	IBAD/MOCVD	哈氏合金/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃	Gd123
美国STI	IBAD/RCE	哈氏合金/Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ /MgO	Y123
日本SWCC	IBAD/MOD	哈氏合金/Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /CeO ₂	Y(Gd)123
日本Fujikura	IBAD/PLD	哈氏合金/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/CeO ₂	Gd123
日本Sumitomo	RABiTS/PLD	NiW/Y ₂ O ₃ /YSZ/CeO ₂	Gd123
俄罗斯SuperOx	IBAD/PLD(MOD)	哈氏合金/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃ /CeO ₂	Gd123
韩国SuNAM	IBAD/RCE	哈氏合金或不锈钢带/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃	Gd123
德国THEVA	ISD/RCE	哈氏合金/MgO	Dy(Gd)123
德国d-NANO	RABiTS/MOD	NiW/Y ₂ O ₃ /YSZ/CeO ₂	Y123
德国Bruke	ABAD/PLD	不锈钢带/YSZ/CeO ₂	Y123
上海上创超导	IBAD/MOD	哈氏合金或不锈钢带/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMO ₃	RE123
上海超导股份	IBAD/PLD	哈氏合金/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /LaMnO ₃ /CeO ₂	Y123
苏州新材料所	IBAD/MOCVD	哈氏合金/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃	RE123

目前不同的研发机构可能采用不同的技术路线,存在竞争共存的现象。

2011年,韩国SuNAM公司逐渐发展起来的反应电子束共蒸发—沉积反应技术(RCE-DR)是在IBAD-MgO/哈氏合金缓冲层上异位生长GdBaCuO超导层。该技术路线主要分为两步,RCE-DR工艺先将目标厚度RE123前驱膜在低温、高真空度(10⁻⁵Torr)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,可实现4mm宽带材360m/h的高生产效率,远远超过其他各种方法,并在2012年实现了千米级RE123长带的制备^[9]。

美国超导公司(AMSC)在RABiTS-NiW缓冲层上采用MOD原位制备Y(Sm/Dy)BCO涂层导体,目前可制备的最宽和最长带材分别为10cm和1200m。日本藤仓公司(Fujikura)则首先采用PLD在IBAD-GZO/哈氏合金缓冲层上制备出了YBCO超导层,并实现了千米级生产,近来该公司的IBAD-MgO缓冲层也取得了千米级快速制备。

美国的SuperPower公司作为国际上首家制备出千米级超导带材的公司,是在IBAD-MgO/哈氏合金缓冲层上采用MOCVD制备出了临界电流 I_c 达到300A/cm千米级超导带材。Houston大学的Selvamanickan团队通过改良的MOCVD技术制备出单位宽 I_c (77K,自场)达到1342.5A/cm-w(w为width的缩写)的带材^[18-20]。我国的上海上创超导,上海超导股份和苏州新材料研究所分别采用MOD、PLD和MOCVD技术各自先后实现了100—1000m级RE123超导带材的生产,使我国在2G-HTS的产业化和应用方面与世界同步。目前各企业单位宽临界电流 I_c (77K,自场)普遍超过300A/cm-w,百米级4mm宽商品带材 I_c (77K,

自场)达到100—200 A。表2总结了当前国内外主要产业化企业所采用的技术路线和组分结构^[6, 12, 21, 22]。

3 低成本金属有机溶液法关键技术及进展

金属有机溶液法(MOD)所需原料为低成本的醋酸盐,且在低温热解,高温 RE_{123} 超导层晶化和后期 RE_{123} 层由四方相转为正交相的吸氧阶段均无需真空设备,因而MOD法是目前综合成本最低的超导层制备方法。

MOD法按前驱溶液中是否含氟和有机增稠剂可以分为:无氟有机MOD和含氟的TFA-MOD。无氟有机MOD的前驱液中通常加入大分子有机物来充当增稠剂(如聚乙烯吡咯烷酮PVP),其起到络合作用,对溶胶—凝胶湿膜的形成有重要作用,同时增稠剂的分解温区大,对获得致密无裂纹的前驱膜有益。但是高分子的增稠剂却带来了另一个问题,那就是晶界处可形成稳定的 $BaCO_3$ 相,如果采用传统的固相反应法制备 RE_{123} 超导层,则会出现超导临界电流密度很低的情况。

TFA-MOD法则是直接以三氟醋酸盐为原料配制前驱液,在低温热解阶段 BaF_2 比 $BaCO_3$ 更容易生成,且高温晶化时通入炉中的水蒸气诱导 BaF_2 分解,F随HF流出薄膜体外,从而解决了超导薄膜晶界处 $BaCO_3$ 的存在问题。1987年,由贝尔实验室的Mankitwch等首次进行了报道^[20]。后来人们采用TFA-MOD法在与YBCO薄膜晶格匹配度更好的单晶上生长,其 $J_c(77\text{ K})$ 为 $6.7\text{—}7.5\text{ MA/cm}^2$,在哈氏合金/IBAD-YSZ上达到 $1.7\text{—}2.5\text{ MA/cm}^2$,TFA-MOD法制备的 RE_{123} 超导薄膜达到了与物理气相沉积工艺同等的超导性能^[21]。

传统TFA-MOD法的热解阶段在 $250\text{—}310\text{ }^\circ\text{C}$ 存在醋酸盐的分解,由分解引起的薄膜质量损失和体积收缩会产生热致强应力,进而导致薄膜开裂。为了避免此种情况,通常需要10小时的缓慢热解。为了实现MOD长带材的生产就必须解决MOD法的热解时间过长的问题^[14]。上海大学课题组对MOD成核机理和生产速率提升等进行了长

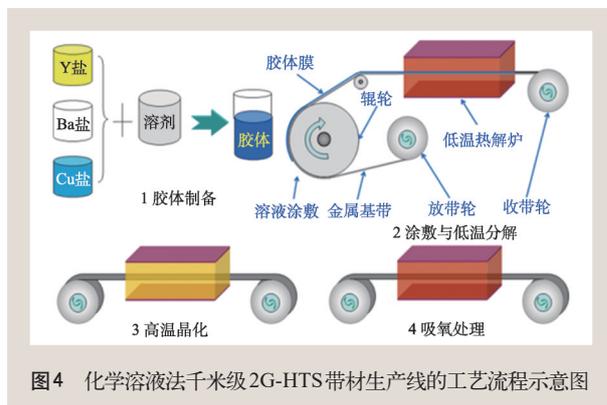


图4 化学溶液法千米级2G-HTS带材生产线的工艺流程示意图

期深入的研究。通过把三氟乙酸盐替换成无氟的乙酸盐,并用丙酸部分替代含氟酸等来调制前驱液的F含量,发展出了低氟MOD和极低氟MOD法。大幅缩短了热解时间,而且通过降低F含量对环境更友好,最终得到了超导性能优异的双轴织构外延生长的 RE_{123} 超导层,实现了2G-HTS带材高效制备^[22, 23]。

图4展示了上海上创超导科技公司MOD法制备 RE_{123} 超导薄膜的技术路线。金属基带抛光后,由磁控溅射沉积缓冲层,进入 RE_{123} 薄膜制备阶段,然后超导层上溅射上保护层,最后进行封装得到成品2G-HTS。

以常规生产的超导层厚为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、500 m级超导带材为例,下面介绍一下已经批量供应成品带材的相关性能指标。超导层的XRD $\theta\text{—}2\theta$ 扫描表明,其无杂峰且具备高度的 c 轴取向,图5(a),(b)则分别为Phi和Omega扫描,显示面内外织构度分别达到 3.1° 和 1.3° ,这表明超导层实现了良好的面内和面外双轴织构生长。通过对12 mm宽、500 m级带材的临界电流测试,得到 I_c 为 $450\text{—}500\text{ A}(77\text{ K, 自场})$ 。经测试4 mm宽经Cu封装后的成品带传输临界电流达到 $150\text{ A}/4\text{ mm-w}(77\text{ K, 自场})$,高于AMSC同类产品的性能($90\text{—}110\text{ A}(77\text{ K, 自场})$)。镀银保护、镀铜及封装产品则可以实现超导性能的长期保持,图6对3种成品进行了外形展示。

为了满足电力工程中对大面积超导带材的需要,采用宽带及多股涂层使得带材最宽由12 mm提升到24 mm,并且40 mm宽带材生产计划已经在设计中。带材宽度的提升是MOD法所特有,宽度

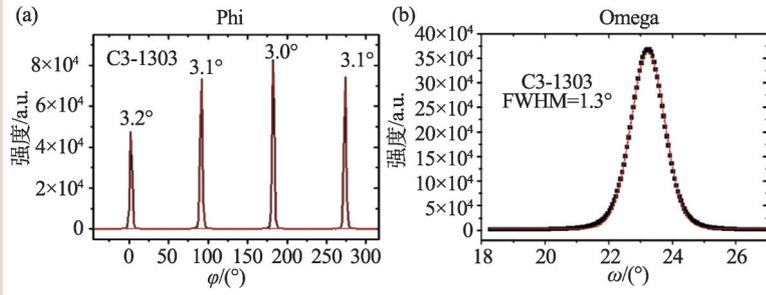


图5 MOD法制备RE123长带样品的XRD检测分析 (a) Phi扫描显示面内织构度在3.1°; (b) Omega扫描显示面外织构度达到1.3°



图6 MOD法制备的500 m级RE123带材的不同保护封装后的外形: 镀银保护、镀铜及封装产品的外形

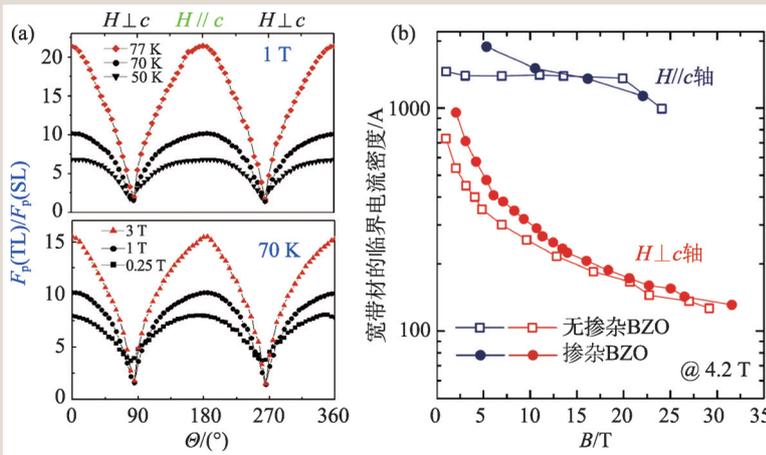


图7 RE123 超导薄膜磁传输各向异性及其调控 (a) RE123 多层膜(TL)和单层膜(SL)中磁通钉扎力密度的比值与磁场角度的关系^[25]; (b) 有无BZO掺杂下的MOCVD制备的RE123带材磁场平行和垂直c轴下的临界电流^[26]

提升后带材生产效率也随之提高,使得单位尺寸的带材价格进一步下降,更好地满足了市场需要。

4 高温超导涂层导体磁传输各向异性及其人工调制

4.1 高温超导体层状结构和磁传输各向异性

RE123 高温超导体是层状钙钛矿结构, 并且

随着氧含量的变动, 其结构会发生四方—正交相变, 金属—绝缘相变和正常态—超导态转变等。在微观电子结构上, RE123的超导能隙具有强烈各向异性的d波对称, 即高温超导体具有各向异性的本征磁结构。而宏观磁结构的各向异性特征则由 J_c 对外加磁场角度依赖关系表现出来: J_c 主峰在磁场垂直c轴方向($H//a-b$)时出现, 当存在各向异性的钉扎中心、磁场平行于c轴($H//c$)时呈现较强的二次峰^[24]。

图7(a)是在同等磁热条件下, 多层RE123膜和单层膜中磁通钉扎密度的比值与磁场角度的关系, 结果表明通量钉扎在 $H//c$ 处变化最大, 而不是在 $H\perp c$ 处, 这意味着在目前的多层结构中本征层结构或面内扩展缺陷的通量钉扎是几乎不变的。图7(b)给出了有无BaZrO₃(BZO)掺杂下的MOCVD制备的RE123带材磁场平行和垂直c轴时临界电流的各向异性特征。

近年来在RE123超导薄膜中通过人工钉扎进行磁传输各向异性的调控研究, 也取得了一些进展。例如德国IFW的课题组与我们合作研究了Hf元素掺杂的Y123薄膜(实心)与纯Y123薄膜(空心)临界电流密度磁传输各向异性情况以及本征钉扎效果^[27]; 3 T磁场平行c轴时的

钉扎结果达到了垂直c轴时的本征钉扎效果(图8(a))。西班牙Obrador课题组则发现了如果向Y123膜中人工添加BZO纳米颗粒, 临界电流密度在不同磁场方向下都会提升(图8(b))^[28]。

为了进一步验证掺杂对提升临界电流密度和改善磁各向异性的效果, 美国Houston大学的Selvamanickan团队成功实现了高浓度Zr掺杂(25%摩尔比), 在30 K下的临界电流随外加磁方向的变化非常小, 各向异性不显著, 几乎达到各

向同性的效果^[29]。

4.2 RE123 高温超导薄膜人工钉扎及磁通钉扎的密度提升

为了提高 RE123 涂层导体磁场下的超导载流能力，引入与其相干长度相适应的高密度的纳米级人工磁通钉扎中心是十分必要的。人工磁通钉扎中心从形态上分为：0D 指的是原子级点状缺陷(图 9(a))；1D 缺陷包括位错、自组装纳米棒、辐照柱状缺陷等(图 9(b))；2D 平面缺陷包括孪晶界、堆积层错和本征层状结构等(图 9(c))；3D 较大尺寸的随机分布缺陷包括稀土氧化物颗粒、二次相颗粒、缺陷团簇和孔洞等(图 9(d))。经过科研人员的长期研究，发现一种诱导自组装的 1D 异质结构在 c 轴方向择优生成，能比 0D 和各向异性的 1D 柱状异质相形成更加有效的磁通钉扎中心。

为了提高 RE123 涂层导体在磁场平行于 c 轴的磁通钉扎性能(77 K)，掺杂有效的二次相可实现磁通钉扎力密度(F_p)在外加平行 c 轴磁场下的提升。美国 LANL 团队通过在 RE123 薄膜中添加 Ba₂YNbO₆ 相，测得 F_p 为 32.3 GN/m³ (75.5 K)，刷新了世界纪录。当前最强的人工调制是美国 Houston 大学在 RE123 薄膜中掺杂 15—20% 的 Zr 元素，获得了最大的钉扎力密度 1700 GN/m³ ($B//c$ 轴，液氮温度)，为 4.2 K 下 NbTi 最高钉扎力密度的 100 倍^[29]。最近该课题组还报道了 15% Hf 的掺杂效应，掺杂的异质相形成了 5.4 nm 的纳米柱，在 4 μm 厚度的(Gd/Y)123 超导薄膜中的平均排列间距约 18 nm。4 mm 宽度超导带材自场 I_c 达到 7700 A (4.2 K)，当 30 T 且 $B//a-b$ ， I_c 为 5812 A (4.2 K)。当 $B//c$ 轴，其 14 T 下的 J_c 与 BZO

掺杂相似，达到 5400 A/mm² (4.2 K)，这远远优于传统 Nb₃Sn 材料。

一直以来异位法的 MOD、RCE 工艺都存在掺杂困难的问题，为了实现有效掺杂，一种方式是细化掺杂颗粒，进而实现高密度异质相钉扎。日本 AIST 的 Izumi 课题组在 MOD 法掺杂稀土 Gd 元素的基础上，通过减少单次涂层厚度来细化掺杂相的颗粒获得了成功^[31]。另外，离子辐照是一种提高磁通钉扎的有效手段，辐照产生的柱状损伤，对于缺乏 1D 缺陷的 MOD、RCE 等异位法带材尤为有效。鉴于离子辐照对 RE123 带材磁传输性能的提升作用，美国 BNL 国家实验室建立了卷对卷离子辐照系统，专门为 AMSC 等超导带材产品进行了辐照加工。RE123 薄膜中人工异质相钉扎的存在，不仅提高了磁通钉扎力密度(20—30 GN/m³，77 K)，而且对不可逆场(15.8 T，77 K)的提高也起到了巨大的助益，是常规 RE123 薄膜和单晶样品的 2 倍多。

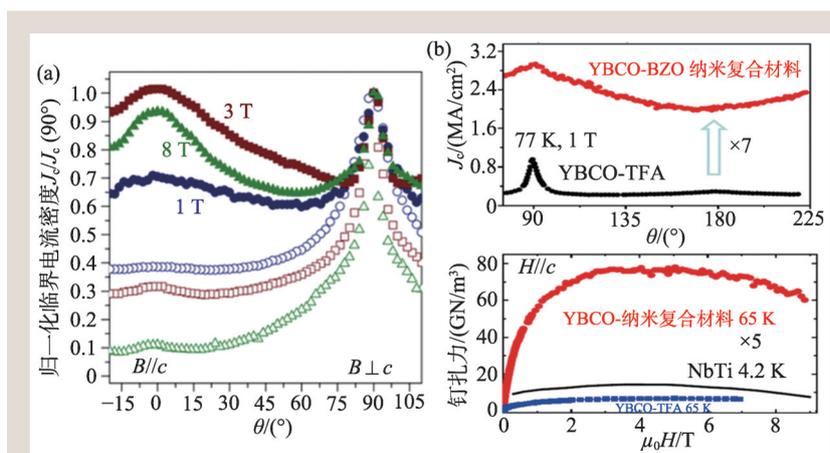


图 8 (a) Hf 元素掺杂的 Y123 薄膜(实心)与纯 Y123 薄膜(空心)临界电流密度磁传输各向异性情况，3 T 磁场平行 c 轴时的钉扎结果达到了垂直 c 轴时的本征钉扎效果^[27]；(b) BZO 纳米颗粒掺杂后，各向异性临界电流和钉扎力密度大幅度提升^[28]

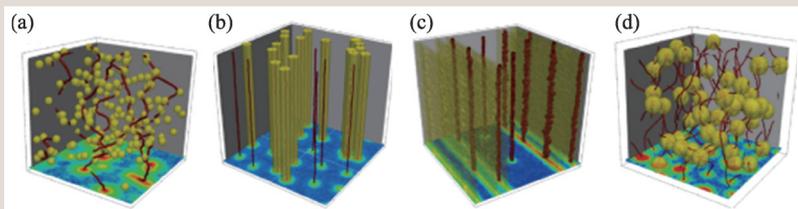


图 9 不同维度缺陷产生的磁通涡旋线钉扎效应示意图 (a) 0D 随机分布的原子级点状缺陷；(b) 1D 缺陷(包括位错、自组装纳米棒、辐照柱状缺陷等)；(c) 2D 平面缺陷(包括孪晶界、堆积层错和本征层状结构等)；(d) 3D 较大尺寸的随机分布缺陷(包括稀土氧化物颗粒、二次相颗粒、缺陷团簇和孔洞)^[30]

5 总结与展望

高温超导 RE123 涂层导体是基于双轴织构的氧化物缓冲层,采用原位法(PLD、MOCVD)或异位法(MOD、RCE)外延生长技术制备而成,经过十多年的发展,已经形成了多种可行的产业化技术路线,均可实现批量化制备。近年来,其制备效率和单位宽载流能力等性能指标均取得了长足的进步。世界各地的研究者们发展了各种有效的人工钉扎,使 2G-HTS 带材比其他实用超导材料在强磁场和液氮温区运行时,具有更明显的性能优势,例如采用 2G-HTS 带材制备内插磁体,是实现全超导强磁场性能指标突破的首选途径。类似的掺杂技术还可改善超导带材的磁传输各向异性 and 厚度效应。

在国外,美国休斯顿大学和韩国 SuNAM 公司通过分别改进 MOCVD 和 RCE 工艺,各自获得了超导层厚度为 5 μm 左右的 2G-HTS 带材,单位宽临界电流高达 1300—1500 A/cm-w (77 K, 自场)。而 BHO 和 YSZ 高密度掺杂的 4 mm 宽超导带材自场 I_c 达到 7700 A (4.2 K), $B//c$ 轴时 J_c 达到 5400 A/mm² (4.2 K, 14 T), 远远好于传统 Nb₃Sn 材料,可见商业化的 2G-HTS 带材在性价比和应用范围上仍具有极大的提升空间。

可喜的是我国在 MOD、MOCVD 和 PLD 3 种技术路线上分别有产学研企业开展研究,并取得了突破。据估算 2020 年我国 4 mm 宽 2G-HTS 带材产量有望突破 600 km,使得我国在 2G-HTS 带材产业领域从跟跑逐步发展到领跑。尤其在低成本化学技术路线上,我们掌握了完全自主知识产权的关键工艺,发展了特色的千米级生产线,关键性能指标处于该领域的国际领先水平。目前,标准 4 mm 宽、500 m 级长、无接头的商业化 YBCO 超导带材,正在批量应用于我国首条公里级高温超导电缆示范项目。该电缆设计 35 kV/2200 A 容量,由国家电网牵头建设,上海电缆研究所承担电缆研制,安装成功后将为上海市徐汇区中心城区供电。

值得注意的是,最近南京大学闻海虎课题组

通过热压合成法获得了 (Ca,Cu)BaCaCuO(1234) 超导体块体并研制出高质量的外延薄膜, T_c 高达 116 K, 不含毒性元素,在 77 K 下具有远高于 RE123 体系的不可逆磁场,若能由此推动、发展成为一种新型涂层导体的制备方法,必将具有极大的应用价值。展望未来,尽管各类新型超导材料不断涌现,但就应用而言,铜氧化物高温超导材料的本征性能和液氮温区的不可逆场等技术指标仍具综合优势。

参考文献

- [1] Kirschner I *et al.* Physical Review B, 1987, 36(4):2313
- [2] Wada *et al.* Physical Review B, 1988, 38(10):7080
- [3] Bondarenko S I *et al.* Low Temp. Phys., 2017, 43(10):1125
- [4] Maeda H *et al.* Jap. J. Appl. Phys., 1988, 27(2):L209
- [5] Dong C *et al.* Int. J. Mod. Phys. B, 1987, 1(02):323
- [6] Mai Z G *et al.* Supercond. Sci. Technol., 1988, 1(2):94
- [7] Eggert *et al.* Physical Review B, 1994, 49(21):15299
- [8] Nunez R M *et al.* Science, 1993, 262(5130):97
- [9] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 30(11):3296
- [10] Park T *et al.* J. Phys.-Condens. Mat., 2008, 20(32):322204
- [11] 阎伟华等. 物理, 2019, 48(11):733
- [12] Liu S F *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2019, 32: 044007
- [13] Lu Y M *et al.* IEEE T. Appl. Supercon., 2019, 29(5):6602805
- [14] Mulder T *et al.* IEEE T. Appl. Supercon., 2020, 30(4):4800605
- [15] Bussmann H A *et al.* Springer Series in Materials Science, 2017, 255:213
- [16] 蔡传兵等. 物理学进展, 2007, 27 (4):467
- [17] 鲁玉明等. 中国材料进展, 2011, (3):18
- [18] Senatore C *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2014, 27(10):1
- [19] Soon M C *et al.* IEEE T. Appl. Supercon., 2013, 23(3):8001004
- [20] Mankiewich P M *et al.* Appl. Phys. Lett., 1987, 51(21):1753
- [21] Araki T *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2003, 16 (2003):R71
- [22] Gu Z H *et al.* IEEE T. Appl. Supercon., 2016, 26(8):1
- [23] Li M *et al.* Physica C, 2017, 537:29
- [24] MacManus-Driscoll J L *et al.* Nat. Mater., 2004, 3(7):439
- [25] Cai C *et al.* Physical Review B, 2004, 70(21):212501
- [26] Braccini V *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2011, 24(3):035001
- [27] Hänisch J *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2006, 19(6):534
- [28] Cai C *et al.* Journal of Applied Physics, 2005, 98(12):123906
- [29] Selvamanickam V *et al.* Appl. Phys. Lett., 2015, 106(3):032601
- [30] Crisan A *et al.* (Ed.). Vortices and Nanostructured Superconductors. Springer International Publishing. 2017, p.22—26
- [31] Nakaoka K *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2017, 30(5):055008