

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号



# [12] 发明专利说明书

CN 1021164C

[21] 专利号 ZL 88108946

[51]Int.Cl<sup>3</sup>

H01B 12/06

[45]授权公告日 1993年6月9日

[24]颁证日 93.2.28

[21]申请号 88108946.X

[22]申请日 88.12.23

[30]优先权

[32]87.12.26[33]JP[31]331102/87

[73]专利权人 日本钢管株式会社

地 址 日本东京都

[72]发明人 太刀川恭治 真保幸雄 松田穰

桦沢真事 小菅茂义 渡边之

C23C 4/12

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

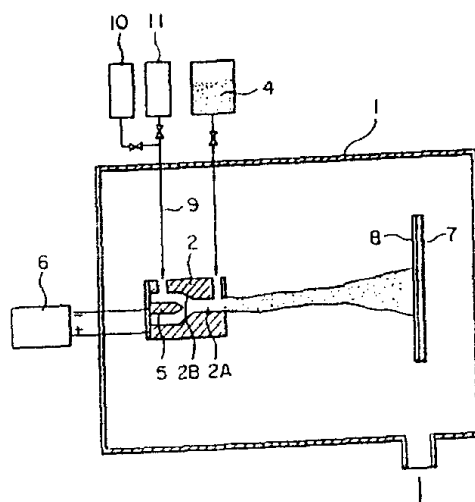
代理人 杨丽琴

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用等离子喷涂制造复合氧化物超导薄膜的方法

[57]摘要

一种用等离子喷涂制造复合氧化物超导材料薄膜的方法,包括连续地向一个喷管通入操作气和复合氧化物超导材料粉末;利用电弧将操作气转化为高温等离子体;通过后者使超导材料粉末熔化,并将其喷在基材表面上;将形成的超导材料膜加热到至少 700℃,再缓慢冷却至室温。所述方法改进之处在于,在所述操作气中至少混入 30% (体积) 的氧气。



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种用等离子喷涂复合氧化物在基材表面上制造超导薄膜的方法，它包括下述步骤：

从一个喷管的尾部向其腔体连续地通入一种操作气；

从上述喷管的头部向其腔体连续地供入一种含 $\text{Cu}_x\text{O}_y$ 基团的复合氧化物超导材料粉末；

在一个嵌入所述腔体尾部的电极与所述腔体内表面之间产生电弧，以便将通入该腔体的操作气转化为高温等离子气体；

用已经转化为高温等离子气体的上述操作气使供入该腔体的超导材料粉末熔化；

借助上述已经转化为高温等离子气体的操作气所形成的气流将上述熔化的超导材料粉末通过所述喷管均匀地喷在基材的表面上，从而在所述基材的表面上形成一层所述超导材料的膜；

将上述形成的超导材料膜加热到至少  $700^\circ\text{C}$ ，然后以不超过  $40^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的冷却速率将上述加热过的膜缓慢冷却至室温；

其改进之处的特征在于：

将氧气以至少30%(体积) 的量混入所述操作气。

2. 按权利要求 1 所述的方法，其特征是所述复合氧化物超导材料是由  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  组成。

3. 按权利要求 1 所述的方法，其特征是所述复合氧化物超导材料是由  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  组成。

## 用等离子喷涂制造复合氧化物超导薄膜的方法

本发明涉及用等离子喷涂制造复合氧化物超导薄膜的方法。

超导材料已经以超导磁体的形式实际应用于粒子加速器和医疗诊断装置等领域。超导材料在发电机、能量存储、直轨式电动悬浮机车、磁力分离器、核聚变反应装置、电力传输电缆和磁屏蔽等领域具有潜在的应用前景。此外，预计利用Josephson 效应可将超导元件应用于超高速计算机、红外探测器和低噪音放大器等领域。这些潜在的用途一旦得到开发，则它对工业和社会的影响将是不可估量的。

迄今所开发的典型超导材料之一是一种Nb-Ti 合金，目前它被广泛地用作磁化线。这种Nb-Ti 合金的临界温度（即呈现超导态的临界温度，下文将其简称为“ $T_c$ ”）为9K。还开发了一种“ $T_c$ ”比Nb-Ti 合金更高的化合物型超导材料，包括Nb<sub>3</sub>Sn( $T_c$ :18K) 和V<sub>3</sub>Ga( $T_c$ :15K)，它们现在已经以丝线的形式实际使用。

最近开发了一种含 $Cu_xO_y$  基团的复合氧化物超导材料，其“ $T_c$ ”比上述合金型和化合物型超导材料又有进一步的提高。例如，一种Y-Ba-Cu-O型超导材料的“ $T_c$ ”约为93K。由于氮的液化温度为77K, 所以可以用比液氮便宜的液氮作为上述复合氧化物超导材料的冷却介质。

为了利用等离子喷涂在基材表面上制造复合氧化物超导薄膜，通常采用下列方法，它包括：从一个喷管的尾部连续地向其腔体通入一种惰性气体作为操作气；从所述喷管的头部连续地向其腔体通入一种含 $Cu_xO_y$  基团的复合氧化物超导材料粉末；在所述喷管的腔体内产生电弧，从而将该腔体内的所述操作气转化为一种高温等离子气体；借助于

所述已转化为高温等离子体的操作气使该腔体内的所述超导材料粉末熔化；用所述已转化为高温等离子体的操作气流将上述已熔化的超导材料粉末，通过所述喷管均匀地喷在一种基材的表面上，在所述基材的表面上形成一层所述超导材料膜。

图 1 是一个示意剖面图，用以说明上述用等离子喷涂超导材料在基材表面上制备薄膜的常规方法。在图 1 中，2 是一个装在容器 1 中的喷管，3 是一个储存操作气的压力罐，4 是一个储装超导材料粉末的储罐，7 是一块装在容器 1 中的基片，其表面对着喷管 2，6 是安装在容器 1 外面的电源。

如图 1 所示，从压力罐 3 将一种惰性气体（如氩气）作为操作气通过喷管 2 的尾部连续地通入其腔体 2A。由贮槽 4 将含有  $Cu_xO_y$  基团的复合氧化物超导材料（如  $Y, Ba_2Cu_3O_{7-y}$ ）粉末通过喷管 2 的头部连续地通入腔体 2A。由电源 6 向嵌入喷管 2 的腔体 2A 尾部的电极 5 提供电流，以便在电极 5 和喷管 2 的腔体 2A 的内表面 2B 之间产生电弧，从而将通入腔体 2A 的操作气转化为高温等离子气体。用上述已经转化为高温等离子体的操作气，使通入喷管 2 的腔体 2A 的上述超导材料粉末熔化。借助于已经转化为高温等离子体的操作气流通过喷管 2 将上述熔化的超导材料粉末均匀地喷在装在容器 1 内以喷管 2 相对而置的基片 7（如铜片）的表面上，从而在基片 7 的表面上形成一层超导材料膜 8。

上述这种常规的薄膜制备方法与真空蒸发法和喷镀法相比，其优越之处在于形成超导材料膜的速度较高，而且可以形成较厚的膜。

然而，上述常规的薄膜制备方法存在以下问题。业已知道，在复合氧化物超导材料中，如  $Y, Ba_2Cu_3O_{7-y}$ ，若氧损失量“Y”增加，就会使得无法制取具有高的“ $T_c$ ”和高的临界电流密度（下文简称为“ $J_c$ ”），即具有优异的超导性能的超导材料膜 8。在超导材料薄膜化过程中，以及在薄膜化以后对超导材料膜 8 进行加热期间，该超导材料中的氧会损

失掉一部分，导致超导材料中氧损失量“Y”增加。因而，降低超导材料中氧损失量的常规作法是将上述形成的超导材料膜8加热到大约

950℃，然后以不超过20℃/分钟的速率使膜8缓慢冷却，以使超导材料吸收氧。加热膜8旨在使该超导材料结构均匀化、增加晶粒间界的结合强度以及提高基片与膜8之间的粘合强度。然而，即使按上述方法缓慢冷却膜8，在该超导材料中仍可能吸收不到足够量的氧，因此可能得不到具有优异超导性能的膜8。

上述问题可以这样来解决，即在对膜8进行上述慢速冷却处理之前，先在基片表面上将上述复合氧化物超导材料薄膜化，以便降低该超导材料的氧损失量“Y”。然而，由于只是用一种惰性气体（如氩气）作为操作气体，因此在对膜8进行上述慢速冷却处理之前，无法预先降低该超导材料的氧损失量“Y”。

鉴于上述情况，迫切需要开发这样一种方法，它能够在基材的表面上将复合氧化物超导材料薄膜化，同时降低该超导材料的氧损失量“Y”，并且能够在该基材的表面上形成一层具有优异超导性能的超导材料膜，例如，“ $T_c$ ”至少为90K、“ $J_c$ ”至少为350安培/平方厘米。但是这样的薄膜化方法迄今还没有人提出过。

本发明的目的是提供一种方法，它能够在基材的表面上形成复合氧化物超导材料薄膜，同时降低该超导材料的氧损失量“Y”，并且能够在该基材的表面上形成一层具有优异超导性能的超导材料膜，例如临界温度“ $T_c$ ”至少为90K、临界电流密度“ $J_c$ ”至少为350安培/平方厘米。

根据本发明的特征之一，提供了一种用等离子喷涂在基材表面上形成超导材料薄膜的方法，包括如下步骤：

从一个喷管的尾部连续地向其腔体通入一种操作气；

从所述喷管的头部连续地向其腔体通入一种含 $Cu_xO_y$ 基团的复合氧

化物超导材料粉末；

在一个嵌入所述腔体尾部的电极和所述腔体的内表面之间产生电弧，从而将通入该腔体的操作气转化为高温等离子气体；

借助所述已经转化为高温等离子体的操作气使通入该腔体的超导材料粉末熔化；

用所述已转化为高温等离子体的操作气流，通过所述喷管，将上述熔化的超导材料粉末均匀地喷到一种基材的表面上，以便在该基材的表面上形成一层上述超导材料的膜；

将这样形成的上述超导材料膜加热到至少  $700^{\circ}\text{C}$ ，然后以不大于  $40^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的冷却速率将上述加热过的膜缓慢冷却到室温；

其中改进之处的特征在于：

向所述操作气中混入至少30%(体积) 的氧气。

图 1 是一个示意性的剖面图，用以说明利用等离子喷涂在基材的表面上制造超导材料薄膜的常规方法；

图 2 是一个示意性的剖面图，示出本发明的用等离子喷涂在基材的表面上，制造超导材料薄膜的方法的一个实施例。

根据以上的观点，本发明者进行了广泛的研究探讨，目的在于开发一种方法，它能够在基材的表面上形成复合氧化物超导材料薄膜，且能降低该超导材料中的氧损失量。结果发现，将超导材料的基材表面上薄膜化时所用的操作气中若混入至少30%(体积) 的氧气，就可以降低复合氧化物超导材料的氧损失量。

在上述发现的基础上完成了本发明。下面参照附图介绍本发明的利用等离子喷涂在基材表面上制造超导材料薄膜的方法。

图 2 是一个示意剖面图，示出本发明用等离子喷涂在基材表面上制造超导材料薄膜的方法的一个实施例。在图2 中， 2 是一个装在容器 1 中的喷管，10 是一个用来储装惰性气体的压力罐，11 是用来储装氧气的

另一个压力罐, 4 是一个用来储装超导材料粉末的储罐, 7 是一块装在容器 1 内且与喷管 2 相对而置的基片, 6 是装在容器 1 外面的电源。

如图 2 所示, 本发明的方法中所用的操作气 9 是将至少 30% (体积) 来自压力罐 11 的氧气与来自压力罐 10 的惰性气体 (如氩气) 相混合而配成的。在氧气对惰性气体的混合比低于 30% (体积) 的情况下, 就不可能在基片 7 的表面上如后文所述的形成一种具有优异超导性能 (例如临界温度 “ $T_c$ ” 至少为 80 K, 临界电流密度 “ $J_c$ ” 至少为 350 安培/平方厘米) 的复合氧化物超导材料膜。因此, 氧气对惰性气体的混合比至少应为 30% (体积)。将上述配成的操作气 9 从喷管 2 的尾部连续地通入腔体 2A。

将含有  $Cu_xO_y$  基团的复合氧化物超导材料 (如  $YBaCuO$ ) 粉末从储罐 4 通过喷管 2 的头部连续地供入腔体 2A。由电源 6 向嵌入喷管 2 腔体 2A 的尾部的电极 5 提供电流, 以便在电极 5 和喷管 2 腔体 2A 的内表面 2B 之间产生电弧, 从而将通入腔体 2A 的操作气 9 转化为高温等离子气体。利用已转化为高温等离子体的操作气 9 将供入喷管 2 的腔体 2A 的上述超导材料粉末熔化。借助已转化为高温等离子体的操作气 9 所形成的气流, 将上述熔化的超导材料粉末通过喷管 2 均匀地喷在基片 7 (如铜片) 的表面上, 从而在基片 7 的表面上形成一层上述超导材料的膜 8。所述基片 7 是安放在容器 1 中, 面对喷管 2 的位置。

如上所述, 在本发明的方法中形成薄膜于基片 7 表面上的复合氧化物超导材料的氧损失量, 由于使用了一种以至少 30% (体积) 的氧气混入惰性气体所组成的操作气, 而得以降低。因此, 在下一步对超导材料膜 8 进行慢速冷却处理时, 即使该超导材料不能吸收很多的氧, 也可以制得具有优异超导性能的膜 8, 因为在此慢速冷却处理之前, 该超导材料的氧损失量已经减少了。

除了  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$  之外, 上述复合氧化物超导材料还包括

$\text{Bi}_{1.7} \text{Pb}_{0.3} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_y$

下面通过实例进一步详细地介绍本发明用等离子喷涂使超导材料在基材表面上形成薄膜的方法。

### 实例 1

如图 2 所示, 将一块宽 30 毫米、高 20 毫米、厚 1.0 毫米的铜基片 7 放置在容器 1 中, 面对喷管 2 的位置。将来自压力罐 11 的氧气以一定的量混入来自压力罐 10 的氩气, 以组成操作气 9, 从喷管 2 的尾部将操作气 9 连续地通入腔体 2A, 同时将容器 1 内的压力保持在 80 毫巴。将粒度为  $10-100 \mu$ 、含有  $\text{Y}_1 \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-y}$  的复合氧化物超导材料粉末, 从储罐 4 通过喷管 2 的头部连续地供入腔体 2A。由安装在容器 1 外面的电源 6, 向嵌入喷管 2 腔体 2A 的尾部的电极 5 提供 25 千瓦小时的电能, 以便在电极 5 和喷管 2 的腔体 2A 的内表面 2B 之间产生电弧, 从而将通入腔体 2A 的操作气 9 转化为高温等离子气体。借助已经转化为高温等离子体的操作气 9 使供入喷管 2 的腔体 2A 的上述超导材料粉末熔化。利用已经转化为高温等离子体的操作气 9 形成的气流将上述熔化的超导材料粉末, 通过喷管 2 均匀地喷在基片 7 的表面上, 从而在基片 7 表面上形成一层厚度为  $150 \mu$  的超导材料膜 8。

然后, 在一个加热炉中, 在由容器 1 外部供应的含氧空气 (未示出) 存在下, 将上述在基片 7 表面上形成的超导材料膜 8 加热至  $930^\circ\text{C}$ , 历时 30 分钟, 然后以  $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的冷却速率将其缓慢冷却至室温。

在此实例中, 氧气与氩气的混合比取了几种不同的值, 如表 1 所示。

测定上述超导材料膜 8 的临界温度 " $T_c$ " 和临电流密度 " $J_c$ "。结果示于表 1。



表 1

|                            |     |     |     |     |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 氧气对氩气的混合比( 体积%)            | 20  | 25  | 30  | 60  | 100 |
| 临界温度 “ $T_c$ ” (K)         | 87  | 87  | 90  | 90  | 91  |
| 临界电流密度 “ $J_c$ ” (安培/平方厘米) | 120 | 120 | 350 | 400 | 470 |

从表 1 可以清楚地看到, 通过向氩气中混入至少30%(体积) 的氧气可以得到一种具有优异超导性能的膜8, 例如 “ $T_c$ ” 至少为90K, “ $J_c$ ” 至少为350 安培/平方厘米。

### 实例 2

按与上述实例 1 相同的条件, 在基片 7 表面上形成一层复合氧化物超导材料膜8, 不同之处是用Bi Pb Sr Ca Cu O 作为超导材料, 而且所形成的超导材料膜8 是加热到 840℃, 历时80小时。

测定上述超导材料膜 8 的临界温度 “ $T_c$ ” 和临界电流密度 “ $J_c$ ” 。结果示于表 2。

表 2

|                            |    |     |     |     |     |
|----------------------------|----|-----|-----|-----|-----|
| 氧气对氩气的混合比( 体积%)            | 20 | 25  | 30  | 60  | 100 |
| 临界温度 “ $T_c$ ” (K)         | 80 | 90  | 100 | 100 | 105 |
| 临界电流密度 “ $J_c$ ” (安培/平方厘米) | 10 | 100 | 500 | 600 | 800 |

从表2 可以清楚地看到, 通过将至少30%(体积) 的氧气混入氩气可以得到一种具有优异超导性能的膜8, 例如 “ $T_c$ ” 至少为100K, “ $J_c$ ” 至少为500 安培/平方厘米。

如上所述, 根据本发明的方法, 可以降低复合氧化物超导材料的氧损失量, 因而可以得到一种具有优异超导性能 (包括临界温度 “ $T_c$ ” 至少为90K 和临界电流密度 “ $J_c$ ” 至少为350 安培/平方厘米) 的超导材料膜, 并且可以提供适宜的工业应用。

图 1

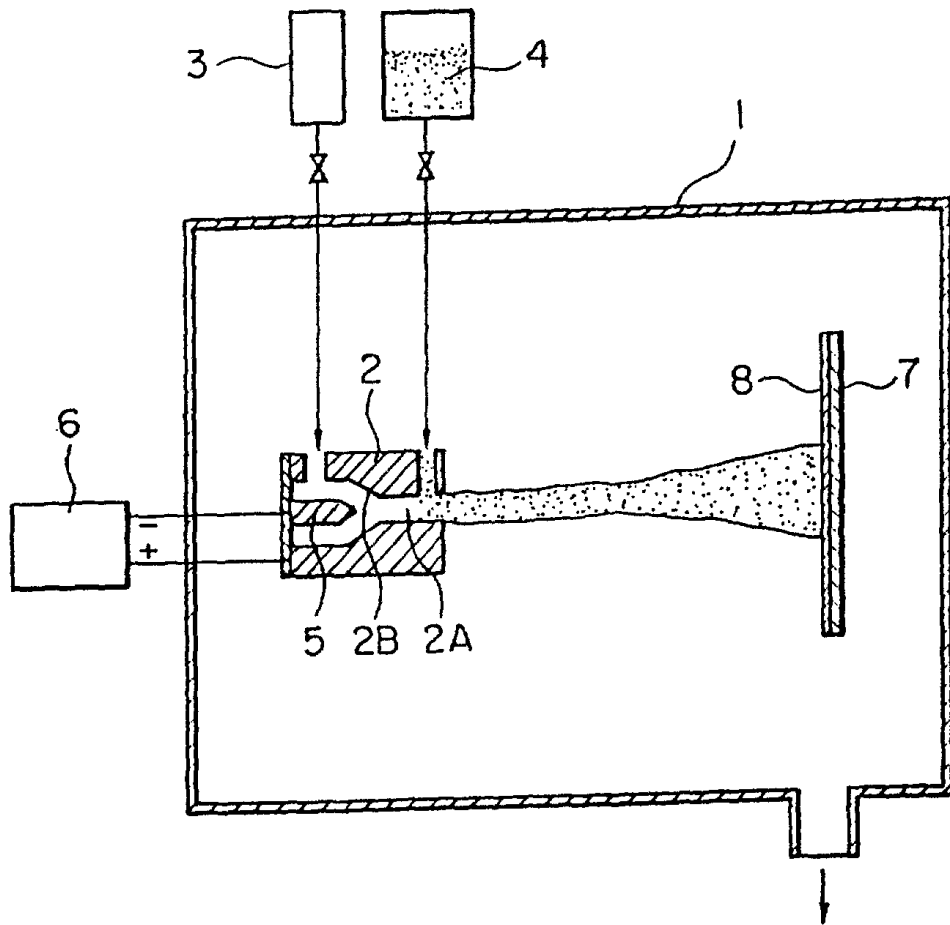


图 2

