(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104795487 B
(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201510090484.8

(22)申请日 2006.07.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104795487 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(30)优先权数据
11/193,262 2005.07.29 US

(62)分案原申请数据
200680027034.3 2006.07.28

(73)专利权人 美国超导公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 C·L·H·蒂姆 A·P·马洛莫夫
M·W·鲁皮奇 U·-D·肖普
E·D·汤普森 D·韦别利

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 郭辉

(51)Int.Cl.
H01L 39/14(2006.01)
H01L 39/24(2006.01)

(56)对比文件
US 5057489 A,1991.10.15,
US 3983521 A,1976.09.28,
US 6828507 B1,2004.12.07,
US 5379020 A,1995.01.03,
CN 1364321 A,2002.08.14,
US 6730410 B1,2004.05.04,

审查员 朱波

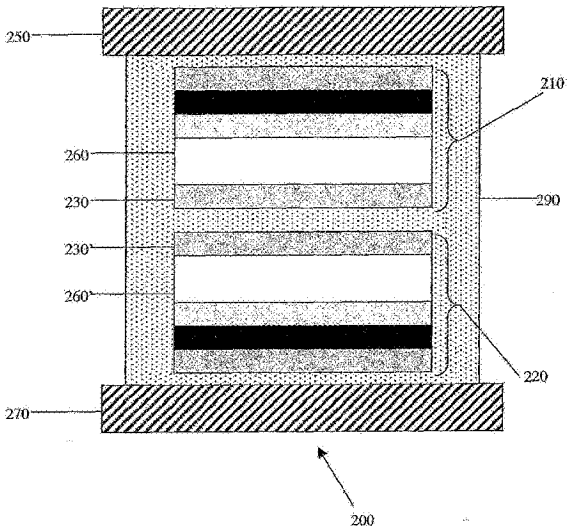
权利要求书3页 说明书20页 附图12页

(54)发明名称

高温超导体导线的结构

(57)摘要

本发明涉及高温超导体导线的结构，尤其涉及层叠的超导体导线。该层叠的超导体导线包括超导体导线组件，其包含第一超导体插入物和第二超导体插入物，该第一超导体插入物包含覆盖在第一基片上的第一高温超导体层，该第二超导体插入物包含覆盖在第二基片上的第二高温超导体层。第一和第二超导体插入物在其各自的基片处结合在一起。导电结构体基本上围绕该超导体导线组件。



CN 104795487 B

1.一种层叠的超导体导线，其包括：

超导体导线组件，所述组件具有长度和宽度，所述组件包含第一超导体插入物和第二超导体插入物，该第一超导体插入物包含覆盖在第一双轴织构基片上的第一高温超导体层和覆盖并与第一超导体层电接触的第一导电盖层，该第二超导体插入物包含覆盖在第二双轴织构基片上的第二高温超导体层和覆盖并与第二超导体层电接触的第二导电盖层，其中该第一和第二超导体插入物在其各自的双轴织构基片处结合在一起；

基本上围绕该超导体导线组件的导电结构体，其中，所述导电结构与各导电盖层电接触；

其中，第一双轴织构基片和第二双轴织构基片具有相应的第一和第二润湿层，所述第一润湿层沉积在第一HTS层覆盖的双轴织构基片的相对表面上，所述第二润湿层沉积在第二HTS层覆盖的双轴织构基片的相对表面上；且在所述第一润湿层和第二润湿层上设置接合材料，将第一和第二双轴织构基片结合在一起；其中，所述接合材料包含至少一层导电材料和至少一层非导电材料；和

其中，所述导电结构体还包括：

第一导电带和第二导电带，其中超导体导线组件插入到第一和第二导电带之间并与它们电接触；和

基本上无孔的导电填充物，其中填充物在第一和第二导电带之间沿着超导体导线组件的长度延伸。

2.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述第一和第二超导体层包括稀土-碱土-铜氧化物。

3.如权利要求2所述的导线，其特征在于，所述第一双轴织构基材层包括第一底层和靠近第一超导层的第一双轴织构缓冲层；所述第二双轴织构基片层包括第二底层和靠近第二超导层的第二双轴织构缓冲层。

4.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述接合材料包含选自下组的材料：导电材料和非导电材料。

5.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述第一双轴织构基片和第二双轴织构基片具有被处理为提供所述双轴织构基片之间的电接触的表面。

6.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述第一和第二导电带包括独立地选自下组的单种金属：铝，铜，银，镍，铁，不锈钢，铝合金，铜合金，银合金，镍合金和铁合金。

7.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述第一和第二导电带具有比超导体导线组件更大的宽度。

8.如权利要求7所述的导线，其特征在于，所述第一和第二导电带的宽度比超导体导线组件宽度大0.01-2mm。

9.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述第一和第二导电带具有0.01-2mm之间的厚度。

10.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述基本上无孔的导电填充物沿着超导体导线组件的侧面具有0.005-1mm之间的厚度。

11.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述基本上无孔的导电填充物包含选自下组的材料：焊料，金属，金属合金，金属汞合金和导电聚合物。

12.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述接合材料包含基本上无孔的导电填充物。

13.如权利要求1所述的导线，其还包括基本上围绕超导体导线组件的一个导电材料层。

14.如权利要求13所述的导线，其特征在于，所述导电材料层选自下组材料：金属，导电聚合物，填充有细金属粉末的聚合物和导电胶。

15.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述导电结构体包括：

沿至少三侧部分地围绕超导体导线组件并与该导线组件电接触的导电层，和

基本上无孔的导电填充物，其中填充物基本围绕超导体导线组件并将其接合到导电层。

16.如权利要求15所述的导线，其特征在于，所述导电层包括选自下组的金属：铝、铜、银、镍、铁、不锈钢、铝合金、铜合金、银合金、镍合金和铁合金。

17.如权利要求15所述的导线，其特征在于，所述导电层具有0.0001-1mm的厚度。

18.如权利要求15所述的导线，其特征在于，所述基本上无孔的导电填充物基本上填充超导体导线组件中的空隙以及超导体导线组件与导电层之间的空隙。

19.如权利要求15所述的导线，其特征在于，所述基本上无孔的导电填充物包含选自下组的材料：焊料，金属，金属合金，金属汞合金和导电聚合物。

20.如权利要求15所述的导线，其特征在于，所述导电材料层选自：金属，导电聚合物，填充有细金属粉末的聚合物和导电胶。

21.如权利要求1所述的导线，其特征在于，所述导电结构体包含基本上围绕超导体导线组件并与之电接触的导电材料。

22.如权利要求21所述的导线，其特征在于，所述导电材料包含选自下组的材料：导电聚合物，填充有细金属粉末的聚合物和导电胶。

23.如权利要求21所述的导线，其特征在于，所述导电材料包含卷绕所述超导体导线组件的导电箔。

24.如权利要求23所述的导线，其特征在于，所述导电箔包含选自下组的金属：铝、铜、银、镍、铁、不锈钢、铝合金、铜合金、银合金、镍合金和铁合金。

25.如权利要求24所述的导线，其还包括至少一层围绕导电箔的基本无孔材料。

26.如权利要求25所述的导线，其特征在于，所述基本上无孔的材料选自下组：焊料，导电聚合物，填充有细金属粉末的聚合物，导电胶和不导电聚合物。

27.一种制造层叠的超导体导线的方法，该方法包括：

提供超导体导线组件，所述组件具有长度和宽度，所述组件包含第一超导体插入物和第二超导体插入物，该第一超导体插入物包含覆盖在第一双轴织构基片上的第一高温超导体层和覆盖并与第一超导体层电接触的第一导电盖层，该第二超导体插入物包含覆盖在第二双轴织构基片上的第二高温超导体层和覆盖并与第二超导体层电接触的第二导电盖层，

在第一和第二基片的与高温超导体层相反的表面上的第一和第二润湿层；

其中该第一和第二超导体插入物通过接合材料在其各自的双轴织构基片处结合在一起，所述接合材料将第一基片和第二基片接合在一起，其中，所述接合材料包含至少一层导电材料和至少一层非导电材料；

同时层叠第一和第二高温超导体插入物至具有基本无孔导电填充物的相应的第一和第二导电带上，并在第一和第二导电带沿着超导体导线组件的长度沉积附加的填充物，使得第一和第二导电带与填充物一起形成充分围绕超导体导线组件的导电结构体，

其中，所述导电结构体与各导电盖层电接触。

28.如权利要求27所述的方法，其还包括在第一和第二基片之间提供接合材料。

29.如权利要求27所述的方法，其还包括提供插入在第一超导体层和第一基片之间的第一缓冲层以及插入在第二超导体层和第二基片之间的第二缓冲层。

30.如权利要求29所述的方法，其还包括提供插入在第一超导体层和第一导电带之间的第一导电盖层，和插入在第二超导体层和第二导电带之间的第二导电盖层。

31.一种超导体导线，其包括：

第一超导体插入物，其包括

第一双轴织构基片，

覆盖在第一双轴织构基片上的第一高温超导体层，

覆盖在第一高温超导体层上的盖层，

在第一基片的与高温超导体层相反的表面上的第一润湿层，和

第二超导体插入物，包含

第二双轴织构基片，

覆盖在第二双轴织构基片上的第二高温超导体层，

覆盖在第二高温超导体层上的盖层，

在第二基片的与高温超导体层相反的表面上的第二润湿层，

其中该第一和第二超导体插入物堆叠并通过接合材料在其各自的基片处结合在一起，所述接合材料将第一基片和第二基片接合在一起，其中，所述接合材料包含至少一层导电材料和至少一层非导电材料。

32.权利要求31所述的超导体导线，其特征在于，其还包括插入在第一超导体层和第一基片之间的第一缓冲层以及插入在第二超导体层和第二基片之间的第二缓冲层。

高温超导体导线的结构

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2006/029748，国际申请日为2006年7月28日的PCT国际申请进入中国国家阶段后的申请，申请号为200680027034.3，发明名称为“高温超导体导线的结构”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请涉及下列申请，这里引入其全部内容作为参考：

[0004] 2005年7月29日提出的题名为"High Temperature Superconductive Wires and Coils"(“高温超导体导线和线圈”)的美国专利申请No.60/703,815；

[0005] 2005年7月29日提出的题名为"Thick Superconductor Films With Improved Performance"(“具有改进性能的超导体厚膜”)的美国临时申请No.60/703,836；

[0006] 2004年10月1日提出的题名为"Thick Superconductor Films With Improved Performance"(“具有改进性能的超导体厚膜”)的美国临时申请No.60/615,289。

技术领域

[0007] 本发明涉及高温超导体领域。具体的，本发明涉及涂覆的导体，又称为第二代高温超导体导线和带。

背景技术

[0008] 高温超导体(HTS)材料提供了一种用来以极低的损失来承载非常大量的电流的装置。当HTS材料冷却到临界温度以下时，其失去了流过直流电流时的全部阻抗以及流过交流电流时的近乎全部阻抗。使用这些材料的HTS导线的发展(这里所使用的表述“导线”指各种导体，包括带状导体)提供了新一代的高效、紧凑和环保的电子设备，其具有改革电力网、运输、材料处理以及其它工业的潜能。但是，市售产品具有严格的工程需求，这些需求在商业应用中使得技术实施方式复杂化。

[0009] 在第二代HTS导线技术中，目前所开发的HTS材料通常是多晶的稀土/碱土/氧化铜，例如钇-钡-氧化铜(YBCO)。HTS材料的电流承载能力与它的结晶排列或晶体织构(texture)密切相关。已知由相邻结晶HTS晶粒的错位而形成的晶粒边界对超导电流形成障碍，但是随着排列或织构程度的升高该障碍得以降低。因此，为了使得该材料可应用于市售产品(例如，HTS导线)，该HTS材料必须在相对长的距离上保持高度的结晶排列或组织。否则，将限制超导电流承载能力(临界电流强度)。

[0010] 可通过在柔性带状基片的顶部外延地生长材料薄层，在大面积上制造具有高度结晶排列或织构的HTS材料，使其在其表面处具有高度的结晶织构。当在该表面上外延生长结晶HTS材料时，HTS材料的晶体排列与基片的质地相匹配。换句话说，基片织构为晶体HTS材料的外延生长提供了模板。此外，基片为HTS层提供了结构的整体性。

[0011] 可将基片构造成提供生产具有优秀的超导性能(例如高临界电流强度)的外延HTS层的模板。可以使用例如镍、铜、银、铁、银合金、镍合金、铁合金、不锈钢合金和铜合金等材料。可以使用变形工艺构造基片，例如包括对基片进行旋转和再结晶退火的工艺。该工艺的

例子是轧制辅助双轴织构基片(RABiTS)工艺。该工艺中大量的金属通过变形处理和退火而被经济地处理并获得高度的织构。迄今通过该方法生产例如宽4厘米的金属条，每一条可以被切开为多个更小的导线(即，0.4cm的10条导线)。

[0012] 可在要在其上生长HTS材料的具有适当结晶模板的基片表面上沉积或生长一个或多个缓冲层。缓冲层还能够提供以下额外作用：防止原子随时间的推移从基片材料扩散到HTS材料的晶格或防止氧原子随时间的推移扩散到基片材料。该扩散，或者“污染”，能够破坏结晶排列并由此降低HTS材料的电特性。缓冲层还能够为基片与HTS层之间增强的粘合力。此外，缓冲层能够具有与超导材料的热膨胀系数良好匹配的热膨胀系数。为了该技术在商业应用的实施，当导线被压迫时，该特征是令人满意的，因为它有助于防止HTS层从基片的剥离。

[0013] 或者，可以使用非织构基片，例如哈斯特镍合金，并通过例如离子束辅助器沉积(IBAD)或倾斜基片沉积(ISD)的方法沉积经织构的缓冲层。可以任选地在IBAD或ISD层上外延地沉积额外的缓冲层，来为HTS层的外延沉积提供最后的模板。

[0014] 通过将基片和一个或多个缓冲层的适当结合作为模板，可以外延生长具有优秀结晶排列或织构的HTS层，其对模板表面也具有良好的粘合性，并对来自基片的原子的污染具有充分的阻障力。HTS层能够通过各种方法中的任一种来沉积，包括金属有机沉积(MOD)工艺、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、脉冲激光沉积(PLD)、热或电子束蒸发或其它合适的方法。最后，可在该多层组件上增加一个盖层，其有助于由上方防止HTS层受污染。盖层可以是例如银，可以例如溅射到HTS层上。示例性的多层HTS组件包括具有5％钨合金的双轴织构镍基片；顺序沉积的Y_2O_3、YSZ和CeO_2外延层；YBCO外延层；和Ag盖层。这些层的示例性厚度为：约25-75微米的基片，各约75纳米的缓冲层，约1微米的YBCO层和约1-3微米的盖层。迄今已使用例如上述工艺制造了100米长的HTS导线。在该组件中，基片的底部可被认为是该组件的“背部”，而盖层的顶部则被认为是“前部”。

[0015] 使用期间，能够承受弯曲应力的HTS导线是理想的。弯曲引起了该弯曲的凸起外表面上的拉伸应变和该弯曲的凹进内表面上的压缩应变，由此取决于导线弯曲方向地使得HTS层遭受拉伸或压缩应变。虽然适度的压应力能够实际地提高HTS层的电流承载能力，通常使整个组件承受应力(特别是重复地应力)会使导线处于机械损坏的危险中。例如，HTS层中会形成裂隙并蔓延，减低了导线的机械和电性能，或者各种层会彼此分离或从基片剥离。

[0016] 美国专利No.6,745,059和美国专利No.6,828,507(例如)描述了降低HTS层中应力的方法。例如，可将经选择具有和基片相似厚度和机械特征的铜带粘合到插入物的上表面上。如此把HTS层大致上夹在整个结构的中间，因此如果该结构弯曲，HTS层既不在弯曲的外表面也不在弯曲的内表面。可以把两个这样的组件在各自的铜带处粘合到一起形成单个HTS导线组件。在这种情况下，两个基片面朝外，铜带处于组件的中间。此时，第二个组件的加入提供了额外的电流承载能力；但是，与HTS层的电接触需要接合导线开口或部分地去除接触部分中的插入物之一。

[0017] 涂覆的导体HTS导线的另一个问题是使用导线时环境对其的污染。暴露于外界将缓慢地降低HTS层的电性能。而且，当存在与导线接触的低温液体(诸如液氮)时，液体将扩散到导线内的孔中，并在受热时形成会破坏导线的“气球”。需要密封导线来防止HTS层暴露在外界中或低温液体进入到导线中。美国专利No.6,444,917(例如)中描述了对HTS组件的

密封。

发明内容

[0018] 所述的多层高温超导体(HTS)导线具有改进的电流分配、良好的机械性能、HTS组件与外界环境的高度隔离、与外部电连接或接点更高效的电接触，和/或提升的电稳定性。还描述了具有电稳定性的HTS导线，该电稳定性可在过电流(即超过HTS层的临界电流的电流)时保护HTS层。过电流将导致HTS层变得有电阻，并产生热。当在HTS层局部区域中流过的电流被裂隙或其它缺陷阻断时，电稳定性提供了可替换的电流通路。

[0019] 依照本发明的一个方面的叠层的超导体导线，包括具有长度和宽度的超导体导线组件。该组件包括第一超导体插入物和第二超导体插入物，所述第一超导体插入物具有覆盖第一基片的第一高温超导体层，所述第二超导体插入物具有覆盖第二基片的第二高温超导体层。第一和第二超导体插入物在其各自的基片处结合在一起。还包括基本围绕该超导体导线组件的导电结构体。

[0020] 在本发明的一个方面中，导电结构体包括第一导电带和第二导电带，超导体导线组件插入其中并与第一和第二导电带电接触。该结构体还包括基本上无孔的导电填充物。该填充物在第一和第二导电带之间沿着超导体导线组件的长度延伸。在一个或多个实施方式中，第一和第二导电带具有大于超导体导线组件的宽度。

[0021] 在本发明的另一方面中，导电结构体包括至少在三个侧面，部分地围绕并电接触超导体导线组件的导电层。该结构体还包括基本上无孔的导电填充物，其中填充物基本上围绕超导体导线组件并将其接合到导电层。在一个或多个实施方式中，基本上无孔的导电填充物基本上填充超导体导线组件中以及位于超导体导线组件与导电层之间的空隙。

[0022] 在本发明的另一个方面中，导电结构体包括基本上围绕并电接触超导体导线组件的导电材料。在一个或多个实施方式中，导电材料包括选自下组的材料：导电聚合物、填充有细金属粉末的聚合物和导电胶。

[0023] 在一个或多个实施方式中，导电材料包括包装在超导体导线组件四周的导电箔。在一个或多个实施方式中，至少一层基本上无孔的材料基本上围绕导电箔。

[0024] 在一个或多个实施方式中，接合材料(bonding material)把第一基片和第二基片接合在一起。接合材料可以是选自导电材料或非导电材料的材料。接合材料可以包括与基本上无孔的导电填充物相同的材料。接合材料可以包括至少一层导电材料和至少一层非导电材料。在一个或多个实施方式中，第一基片和第二基片具有被处理为提供基片之间的电接触的表面。

[0025] 在一个或多个实施方式中，第一和第二基片具有相应的第一和第二润湿层，它们沉积在与HTS层覆盖的基片表面相反的表面上。

[0026] 在一个或多个实施方式中，导电材料层基本上围绕超导体导线组件。

[0027] 本发明的另一个方面，叠层超导体导线包括具有长度和宽度的超导体导线插入物。该插入物包括覆盖在基片表面上的高温超导体层，和沉积在相反于高温超导层的基片表面上的润湿层。该导线还包括导电结构体，其基本围绕超导体导线插入物。导电结构体包括第一导电带和第二导电带，其中超导体导线插入物插入其间并与第一和第二导电带电接触。导电结构体还包括基本上无孔的导电填充物，其在第一和第二导电带之间沿着超导体

导线插入物的长度延伸。

[0028] 在一个或多个实施方式中，第一和第二导电带具有大于超导体导线组件宽度的宽度。

[0029] 在一个或多个实施方式中，导电材料层基本围绕超导体导线插入物。

[0030] 依照本发明的一个方面，制造叠层超导体导线的方法包括提供具有长度和宽度的超导体导线组件。该组件包括第一超导体插入物和第二超导体插入物，所述第一超导体插入物具有覆盖第一基片的第一高温超导体层，而所述第二超导体插入物具有覆盖第二基片的第二高温超导体层。第一和第二超导体插入物在其各自的基片处结合在一起。该方法包括将第一和第二高温超导体层层叠到相应的具有基本上无孔的导电填充物的第一和第二导电带。该方法包括在第一和第二导电带之间沿着超导体导线组件的长度沉积额外的填充物，使得第一和第二导电带和填充物一起基本上围绕超导体导线组件。

[0031] 在一个或多个实施方式中，该方法包括在第一和第二基片之间提供接合材料。在一个或多个实施方式中，该方法包括在相应第一和第二基片的相反于高温超导体层的表面上提供第一和第二润湿层。

[0032] 在本发明的一个或多个实施方式中，第一和/或第二超导体层可以由稀土-碱土-氧化铜制成。此外，可将缓冲层插入到第一和/或第二超导体层与一个或多个相应基片之间。还可将导电盖层插入导电结构体和相应的超导体层之间，并与它们电接触。

[0033] 在本发明的另一个方面中，超导体导线组件包括：第一超导体插入物，其包括第一基片、覆盖第一基片的第一缓冲层、覆盖第一缓冲层的第一高温超导体层，和覆盖第一高温超导体层的盖层；以及第二超导体插入物，其包括第二基片，覆盖第二基片的第二缓冲层，覆盖第二缓冲层的第二高温超导体层，和覆盖第二高温超导体层的盖层。第一和第二超导体插入物在其各自的基片处结合在一起。

[0034] 依照发明的一个或多个实施方式的层叠的超导体导线与先前所知的导线构造相比，具有高的电流承载能力，并可同时具有改进的电流分配、HTS组件与外界的高度隔离，以及易于使用。

[0035] 表述“HTS插入物”是指包括基片、一个或多个缓冲层、HTS层和盖层的多层结构体。通常在该HTS插入物中，HTS层通过一个或多个缓冲层与金属基片电隔离。但是，如果使用导电缓冲层，HTS层可以电连接到金属基片。或者，导电盖层可以与HTS层和基片接触，并提供两者之间的电接触。

[0036] 表述“HTS组件”是指包括至少一个HTS插入物的结构，但是其可以包括一个或多个HTS插入物和/或其它的附加层。表述“HTS导线”或“HTS带”是指如下的HTS插入物或组件：它们包括通常能为HTS插入物或组件提供结构稳定性、热稳定性、和/或电稳定性的外部结构或涂层。

[0037] 表述“密封”是表示基本上围绕和基本上与外界物理隔离。表述“密封”可以包括，但是不是必须包括，对正常环境下气体或液体穿透的基本不透过性。

附图说明

[0038] 将参照下列附图描述发明，该附图是用于仅仅说明的目的而非限制本发明。

[0039] 图1是组件的截面图示，该组件具有两个HTS插入物，这两个HTS插入物在它们的基

片处结合在一起；

[0040] 图2A示出具有结合在一起的HTS插入物的导线，所述HTS插入物层叠和密封于两个导电稳定带之间；

[0041] 图2B示出制造具有HTS插入物的导线的方法，这些插入物结合在一起并层叠和密封于两个导电稳定带之间；

[0042] 图3A示出具有两个结合的HTS插入物的导线，所述HTS插入物密封在三侧导电槽的内侧；

[0043] 图3B示出具有两个结合的HTS插入物的导线，所述HTS插入物以另一种排列方式并密封在三侧导电槽的内侧；

[0044] 图4A示出具有两个结合的HTS插入物的导线，所述HTS插入物密封在四侧导电结构体内侧；

[0045] 图4B示出具有两个结合的HTS插入物的导线，所述HTS插入物以另一种排列方式并密封在四侧导电结构体的内侧；

[0046] 图5A示出具有两个结合的HTS插入物的导线的截面图，所述HTS插入物包裹有导电箔并随后涂覆有焊料；

[0047] 图5B示出具有两个结合的HTS插入物的导线的纵向图，所述HTS插入物包裹有导电箔并随后涂覆有焊料；

[0048] 图6示出具有两个结合的HTS插入物的导线，所述HTS插入物电镀了金属并随后层叠和密封在两个导电稳定带之间；

[0049] 图7是发明的另一个实施方式的截面图示，示出了具有两个HTS插入物的导线，所述HTS插入物在它们的基片处结合并密封在导电结构体内侧；

[0050] 图8是本发明另一个实施方式的截面图示，示出了具有单个HTS插入物和润湿层并密封在导电结构体内侧的导线；

[0051] 图9描述了用来制造HTS插入物的示例性工艺的流程图。

具体实施方式

[0052] 将描述具有导电外部结构体的高温超导导线。外部导电结构体具有基本上密封导线和提供导线外侧到HTS插入物的电接触的其它特征。外部导电结构体还具有提供两个HTS插入物之间的电接触的特征。

[0053] 图1示出了依照发明的一个或多个实施方式的多层HTS组件的截面图。注意在该图和所有其它附图中，没有按比例画图。组件100由两个HTS插入物110和120构成。这些插入物的每一个使用本领域公知的工艺制造，并在下面详细描述。插入物110包括金属基片160。基片160的至少一个表面经双轴织构以提供用于缓冲层150和HTS层140的结晶模板。一个或多个缓冲层150位于基片160上，并可包括一个或多个层。在一个或多个实施方式中，缓冲层由电绝缘材料构成，尽管也可以使用导电材料。缓冲层由例如惰性金属、金属或稀土元素的氧化物、锆酸盐、钛酸盐、铌酸盐、氮化物、钽酸盐、铝酸盐、铜酸盐(cuprate)、锰酸盐、钌酸盐(例如Al_2O_3、CeO_2、Y_2O_3、MgO、Gd_2O_3、钛酸锶、锆酸钆、氧化钇稳定的氧化锆、AlN、Si_3N_4、$LaMnO_4$、$La_2Zr_2O_7$或$La_{2x}Ce_xZr_2O_7$)。可以使用为HTS晶体生长于其上提供适宜织构的任何材料或材料的组合。在缓冲层150之上的HTS层140可以是任何HTS材料。在一个或多个实施方式

中，HTS层包括稀土-碱土-氧化铜，例如YBCO。盖层130位于HTS层140之上，并保护HTS层免受化学和机械损坏。盖层可以是溅射的Ag或其它惰性金属。插入物120可以具有相同或相似的结构，包括基片160'，一个或多个缓冲层150'，HTS层140'和盖层130'。具体细节可在共有的美国专利申请No.(TBA)、与此相同的日期提交的题名为"High Temperature Superconducting Wires and Colis"("高温超导导线和线圈")中找到，这里结合其全部内容作为参考。

[0054] 为了在HTS插入物110和120之间容易接合，考虑了各种不同的方法。这些方法可以在叠层超导体导线的制造中容易地实施，并对制造HTS导线的长度有利。在一种方法中，可任选地将各个润湿层170和170'涂覆到各个基片160和160'。这些润湿层有助于每个插入物到粘合层180的接合，并由此有助于插入物彼此的接合。在一个或多个实施方式中，粘合层180由焊料制成。示例性的焊料是Pb-Sn-Ag。在处理期间，金属基片的背面(即没有面对缓冲层的表面)可以生长天然氧化物层，其是电绝缘体。该氧化物层通常不浸润焊料，即不接合到焊料。令人惊异地发现分别对各个基片160和160'添加Ag润湿层170和170'使得背面对焊料粘合层180可润湿，即可接合。由此，通过焊接接合到基片天然氧化物表面的润湿层完成了接合。

[0055] 通过DC溅射沉积Ag是一道标准操作。要不降低超导体的性能地在连续的模式下使涂覆的导体带移过等离子体，必须当导体带通过等离子体时对其进行冷却。该导体带被拖拉着通过位于靶反面的冷却块，以在沉积期间使得导体带的最大温度最小化，处在～200度以下。需要接近靶来在氧化物表面上粘合Ag层。由等离子体赋予的能量原位清洁了沉积表面，并以足够冲击能沉积Ag离子，以获得良好的物理接触。

[0056] 在另一个方法中，需要适于基片之间具有尤为良好的电接触的应用，可首先去除基片160和160'上的绝缘天然氧化层。该去除可以通过例如蚀刻、电抛光、溅射或喷砂清理来完成。接着在基片160和160'的各个背面涂覆上例如Ag、Cu、Ni、Ti或TiN的金属润湿层170和170'，以防止基片表面上天然氧化物的再生。此外，这些润湿层170和170'促进了接合层与基片表面的粘合。接着焊料粘合层180把两个组件接合在一起。然而，不需要严格地去除天然氧化层以实现插入物之间的电接触。如下面将详细描述的，任选地围绕多层HTS组件的导电材料能够提供附加的电流分配。

[0057] 虽然图1示出了使用焊料和Ag润湿层来把两个基片接合在一起的实施方式，根据所需的导线性能也可以利用其它的粘合方案和材料。在另一种方法中，需要适用于基片之间彼此电隔离的应用，粘合层180为例如树脂、环氧树脂或其它非导电材料，而对润湿层170和170'进行选择以易于基片160、160'和非导电粘合层之间的接合。在这种情况下，某些层可以是导电的，而其它层则是不导电的。在所需要的粘合润湿基片背面的应用中，润湿层170和170'可以全部省略。此时，粘合层180直接接触基片160和160'。另一方法中，需要适合于基片160和160'之间既不需要电连接也不需要粘合的应用，例如在由基本密封的导电材料提供对导线的充分结构性整合的应用中，润湿层170和170'和粘合层180可以全部省略，此时基片160和160'的背面直接彼此接触。

[0058] 在图1所述的实施方式中，粘合层180在插入物110和插入物120各自的基片处将两者粘合，制成HTS组件100。盖层130和130'面朝组件100的外侧，基片160和160'位于组件100的中央。该结构提供了例如与外部电流源的有效电接触以及超导体导线长度的有效接合。

组件的外表面是导电盖层130和130'。这些层提供了对各自的HTS层140和140'的便利导电路径。为了把电流引入到HTS层中，可以在组件的外表面上的任何地方制造电流源与组件之间的连接。

[0059] 图2A描述了本发明的一种实施方式，其中导线200包括两个接合的HTS插入物210和220(其可与前述相同)，以及导电的外部结构体。该导电外部结构体基本上围绕和密封导线使之与外界隔离，并提供两个HTS插入物之间的电接触以及与外部的电接触。导电外部结构体还对导线200提供机械的、热的和电的稳定性。导电外部结构体包括上下导电稳定带250和270、以及无孔导电填充物材料290，例如焊料或其它低熔化温度合金或汞合金、导电聚合物或诸如In的纯金属。填充物290基本围绕HTS插入物210和220，并还可作为图1的HTS组件100中所示的接合层180。如前所述，基片260和260'可涂覆有各自的润湿层230和230'以增强与填充物290(以及其彼此)的接合。填充物290还在HTS插入物的外表面处使插入物210、220与导电稳定带250和270接合。填充物290以厚层的方式在导线的侧面桥接带250和270，以由此实现HTS组件与外围环境的隔离并基本上在导电结构体中完全地围绕HTS组件。

[0060] 有时，在HTS层中存在缺陷，该缺陷导致导线使用期间层的阻抗(和产生的热)相应增加。在这种情况下，使得部分或全部电流分流或分路至其它HTS层中。如此产生了更均匀的导体，其具有不会沿着导线的长度方向发生巨大变化的传导性。这是当操作电流正好低于临界电流(超导器件工作中的正常操作)时的特殊应用。为了提供冗余(rebundant)超导路径，考虑把使用单个基片的双HTS层结构作为在单个导线中实现多个HTS层的方法，其中该结构具有涂覆在基片的相反侧上的两个HTS层。但是，这种结构将经历非常复杂的制造工艺，并对两个HTS层的成分和之间的电关系具有有限的适应性。相反，本发明的将两个HTS插入物在其基片处层叠在一起的实施方式提供了易于制造的优点，而且对于具体所需的应用易于修整结构。

[0061] 在导线200中，填充物290提供了HTS插入物210和220之间的电连接。实际上，填充物290作用为导电管道或电桥。尽管填充物290是导电的，当电流流过导线200，电流通常将沿着最小的阻抗而行，即通过HTS插入物210和220中的一个或两者。然而，如果HTS插入物210，220之一在一定区域中具有提高其阻抗的缺陷，电流可以通过填充物290流到其它的HTS插入物。填充物290具有比HTS插入物210和220更高的阻抗，因此电流转移到插入物之间的导线的某些可计算的长度上(例如几厘米)。转移的最终结果是电流能够持续地沿着低阻抗路径流动，即穿过另一个HTS插入物。如果在该插入物中的不同区域处存在缺陷，则电流能够转移回到其它的插入物，该其它的插入物在相同的位置不太可能也具有缺陷。电流的冗余电路的存在改进了导线的电稳定性。导线200的电流容量对HTS插入物210或220中的局部缺陷的敏感性相比具有单个插入物来说小得太多，后者中的电流将被迫流经导线的高阻抗部分。

[0062] 在HTS插入物210和220之间通过填充物290提供电连接还增加了导线200的电流载流量，使其超过了单个插入物的情形或者两个隔离的插入物的情形。临界电流Ic和操纵(总)临界电流强度Je都提高了。填充物290提供了把电流引入到HTS插入物210或220中一个或者两个中的手段。通过简单地使电流源与填充物290接触，电流通过填充物流入到HTS插入物。由于填充物290与导电稳定带250和270接触，使电流源接触带250或270之一或者二者也将电流引入到HTS插入物210和220之一或者二者中。

[0063] 对材料290进行选择，从而使其无孔；在一个或多个实施中，材料290具有足够的强度并以足够的厚度涂覆来充分地围绕并密封导线200。这使得HTS插入物210和220充分不受环境因素污染的影响，该污染将降低插入物的电性能。通过围绕低温流体，填充物290还基本上防止了组件的渗透，该渗透将形成能够潜在机械破坏HTS插入物的气泡。导线200侧面的填充物290的厚涂层还增加了导线的机械强度，并有助于防止由于弯曲或其它潜在破坏源而引起的导线200的脱层。材料290通过防止额外的热容而增加了导线的热稳定性。

[0064] 稳定带250和270还增强了导线200的机械的、电的和热的稳定性。带250和270可以是相同的或不同的，这取决于最终导线的所需性能。带的厚度可以在大约0.01-2mm宽的范围内变化，取决于所需要的应用。对于超导电缆，厚度一般在0.05-0.075mm之间。对于故障限流器应用，稳定带的厚度可以大于或等于1mm。选择带250和270所使用的材料以提供所需应用中导线200的适当的电的、热的和机械的稳定性。带250和270通常是柔性的导电材料，例如金属，如铝、铜、银、镍、铁、不锈钢、铝合金、铜合金、银合金、镍合金、镍钨合金或铁合金。对于大多数应用，优选例如铜的高导电金属。对于故障限流器应用，优选例如不锈钢的机械度强、高电阻率的合金。

[0065] 在某些实施方式中，稳定带250和270具有大于HTS插入物210和220宽度的宽度。该超出的宽度或者突出，使得填充物290的层或带状物(fillet)通过毛细作用沿着导线的侧面形成。在优选实施方式中，该带状物具有相应于导线边缘的凹入轮廓。由于该带状物通过毛细作用形成，带250和270超过HTS组件210和220宽度的超出宽度确定了带状物的厚度。通常，带250和270的宽度比HTS组件210和220的宽度大0.01-2mm。例如，可将具有约4.3mm宽度的稳定带用于4.0或4.1mm宽的超导插入物。带状物可以增强导线200的机械强度和耐久力。更宽的带状物增加了强度但是降低了操纵临界电流强度。优化设计的导线将具有足够的填充物宽度来满足机械规格，但是仅此而已。典型的单个带状物宽度为0.025-0.2mm，但是可以更高或更低(例如0.005-1mm)以满足特定的强度或操纵临界电流的需要。

[0066] 其它的原由中，因为基片260和260’由于前述的在插入物处理期间的氧化而不能很好地接合至焊料，填充物290的厚带状物增加了导线200的机械强度。虽然润湿层(例如230,230’)能够沉积在基片的表面上来改进其对焊料的接合，由于增加了生产成本，在导线的侧面(例如多层HTS插入物210和220的暴露的边缘)上沉积该涂层是不可行的。但是，填充物290的厚带状物可以沉积在该导线200的侧面上，如此填充物充分地粘合到多层组件的其它(非基片)层上，并具有足够的强度，而不会从基片侧面剥离。当从室温冷却到77K时，用于填充物290的某些材料，例如Sn-Pb-Ag焊料，显著强化(达到三倍)，它们对于总强度的作用很显著。

[0067] 通过调整超过HTS插入物210和220的稳定带250和270的突出量，能够制造适当厚度的带状物。作为一个典型的例子，下列导线是说明性的：当完成了所有的缓冲和超导体沉积/反应步骤之后，使用溅射沉积在40mm宽的导体的两侧涂覆0.003mm厚的Ag层。以卷轴-卷轴(reel-to-reel)的方式，将该40mm宽的导体切分为8个4.1mm宽的插入物。使用能够附上一些Ag的Sn-Pb焊料，使每个插入物在卷轴-卷轴层叠工艺中被层叠为两侧有0.05×4.3mm的铜稳定带155。所得到的导线宽度为4.3-4.4mm之间。焊料带状物的平均宽度约为0.15-0.2mm。

[0068] 可如图2B所示来制造导线200。将HTS导线插入物制造为宽的(例如大约4-10cm宽)

多层带，并接着纵向地切开为几个窄的(例如从4cm宽的带切为10条约0.4cm宽的带)带，形成HTS插入物210和220。导电稳定带250和270可以比窄的HTS带的宽度更宽，使得稳定带在两侧突出于HTS带。在切开后，通过在填充物290浴中接合窄HTS插入物带210、220和稳定带250、270，形成导线。例如，多层HTS插入物210、220可以从卷轴中送入填充物浴。可以从放置在HTS插入物210、220的送入卷轴上面和下面的卷轴中给出稳定带250、270，使得沿材料的长度形成堆叠的结构。填充物同时围绕HTS插入物210、220并将它们层叠到导电稳定带250、270。模具295合并，并使插入物210、220和稳定带250、270加固为一个超导导线200。在制造和切开HTS插入物后，通过把稳定带层叠到导线，能够把稳定带容易地制成比插入物更宽。突出的特点促进了上下稳定带250、270之间的焊料的毛细作用，以在导线的两侧为填充物290提供厚的、机械坚固的带状物。

[0069] 图3A示出本发明的另一个实施方式，其中导线300包括包含两个接合的HTS插入物310、320(可与前述相同)的HTS组件，和导电外部结构体。导电外部结构体包括覆盖HTS组件3侧的第一元件350和导电无孔填充物390，其中第一元件可为例如组装的、单个部分或多片形式的三壁槽。诸如焊料的填充物390围绕插入物310、320并把它们在基片处接合在一起，如上所述。填充物390提供三侧元件350与HTS插入物310、320之间以及插入物之间的电路径。填充物390把插入物310、320密封到三侧元件350中。

[0070] 三侧元件350由柔性导电材料制成，例如金属，如铝、铜、银、镍、铁、不锈钢、铝合金、铜合金、银合金、镍合金、镍钨合金或铁合金。如图2A中所述的稳定带250、270，选择三侧元件350的材料以对所需应用的导线提供电的、热的和机械的稳定性。三侧元件的侧壁可具有例如0.0001-0.5mm之间的厚度，且取决于所需的应用可以更厚(例如0.0001-1mm)。三侧元件350具有比插入物310、320更宽的宽度，以及比HTS组件的厚度更深的深度。这使得由足够厚的填充物390的层来在所有侧面充分围绕组件并充分地密封导线300。导线300通过首先提供HTS插入物310、320来制造，该插入物如前述由宽的带切开制得。接着在填充物390(例如焊料)浴中，使插入物310、320同时接合在一起，被填充物390围绕，插入到三侧元件350中，并密封入三侧元件中。

[0071] 图3B示出了密封在三侧元件350’内、具有两个接合的HTS插入物310’、320’的其它排列的导线，该插入物可与前述相同。导电无孔填充物390’，例如焊料，充分地围绕插入物310’、320’并将它们在基片处接合在一起。填充物390’提供电路至HTS插入物310’、320’以及它们之间。填充物390’把插入物310’、320’密封在三侧元件350’(可与前述相同)内。在该导线中，三侧元件350’具有比组件的厚度更宽的宽度和比组件的宽度更深的深度。如此使得有足够厚的填充物390’层在所有侧面充分围绕组件和充分密封导线300’。导线300’可由图3A所述的方法制造。

[0072] 图4A示出了具有可与前述相同的HTS插入物410、420的导线400，该导线被密封在一个四壁结构体450的内部，该结构体提供了超过图3A和3B中的三壁槽的额外的机械稳定性。导电无孔填充物490，例如焊料，围绕插入物410、420，并如前述那样将它们在基片处接合在一起。填充物490提供电路到HTS插入物410、420以及它们之间。填充物490将插入物410、420密封到四壁结构体450中。结构体450的内部尺寸大于被接合了的HTS插入物410和420的适当尺寸。如此使得充分厚的焊料层能够充分地围绕插入物的所有面并充分密封导线400。导线400通过首先提供HTS插入物来制造，可以如前述那样由宽的带切开制得。为了

留下足够的空间来容纳HTS插入物410、420，结构体450的一个壁是打开的。接着在焊料浴中，插入物同时被插入到结构体450中，接合在一起，和被焊料围绕。接着，结构体450的开口壁被机械地折叠起来，包围插入物和焊料。焊料填充折叠造成的间隙，如图所示。

[0073] 图4B示出具有两个接合的HTS插入物410'、420'(可与前述相同)的其它排列形式的导线400'，该导线密封在四壁结构体450'内。导电无孔填充物490'，例如焊料，围绕插入物410'、420'，并如前所述将它们在基片处接合在一起。填充物490'提供电路至HTS插入物410'、420'以及它们之间。填充物490'把插入物410'、420'密封在四壁结构体450'内。结构体450'具有比被接合的HTS插入物410'、420'的适当尺寸更大的内部尺寸。如此使得有足够厚的焊料层围绕在插入物的所有侧面，并密封结构体。导线400'可由图4A所述的方法制造。

[0074] 在另一个实施方式中，图5A和5B中示出了不同的透视图，导电薄箔包裹了HTS组件。在图5A的截面图中，粘合剂580把HTS插入物510、520(可与前述相同)接合在一起。导电箔590紧密地和连续地包裹在被接合的插入物周围。如此使箔590与插入物510、520形成良好的电接触，并提供插入物之间电连接的通道。如图5B所示，每一个围绕插入物510'、520'的连续包裹的箔590'与先前的包裹交迭，提供围绕导线的密封。根据应用，箔的厚度可以在一个宽的范围中变化，例如在0.0001-0.5mm之间。在箔590的上部涂覆基本上无孔的密封剂570。密封剂570可以是导电材料，在这种情况下，密封剂570和箔590一起提供自导线外部至HTS插入物510、520的电路。在另一个实施方式中，密封剂570是基本上无孔的非导电材料，在这种情况下，导线500的外部电绝缘。在这种情况下，为了制造从导线500的外侧到HTS插入物510、520的导电连接，密封剂570必须被剥离。如此可以使用与HTS插入物510、520电接触的导电箔590。导线500可以如前述通过提供并接合HTS插入物510、520来制造，接着在所获得的组件周围机械地包裹导电箔590。然后可使导线500穿过密封剂570(例如焊料)浴，使其充分围绕并密封导线500。

[0075] 在另一个实施方式中，如图6所示，导线600包括两个HTS插入物610、620，层690和如图2A示出的两带结构体，其中两个HTS插入物通过粘合剂680接合在一起并可与前述相同。层690充分围绕610、620和680，并为它们之间提供电接触。层690是例如沉积在组件610、620和680上的金属涂层。可以沉积在组件上的金属有例如Cu、Ag、Ti、TiN和Sn。或者，层690是例如包含金属粉末的聚合物、导电胶或导电聚合物的涂层，以形成导电媒介。无论选择什么涂层，导电稳定带650、660以填充物670层叠到组件(如图2中所述的导线)。填充物670可以与图2中所述的相同。稳定带650、660与填充物670一起，在层690提供的作用之外，对导线600提供结构性的、热的和电的整合性。由于导线600包含许多增强其强度和耐久性的特征，因此能够有益地应用于严酷的环境条件中或应用于过大的机械应力。被涂覆的组件610、620、680、690也可以被插入到上述任何一个实施方式中，以用于需要额外稳定性的应用中。

[0076] 在本发明的一个或多个实施方式中，如图7所述，导线包括两个HTS插入物710、720和导电层790，插入物提供粘合剂780接合在一起并可与前述相同。层790充分围绕并密封HTS组件710、720和780。层790提供HTS组件710、720和780之间的电传递。层790提供HTS插入物710，720之间的电通信。层790可以是沉积的金属涂层。可以通过电镀工艺、金属粉末烧结工艺或化学镀层工艺来沉积金属。电镀、粉末烧结和化学镀层是公知的方法。可以沉积在组件710、720和780上的金属的例子是Cu、Ag、Ti、TiN和Sn。在另一个实施方式中，层790是导电聚合物或包含金属粉末的聚合物。聚合物涂层可以通过卷轴-卷轴浸渍涂布和固化工艺来

施加，以在线压模或涂抹来控制聚合物层的厚度。还可以将其它类型的导电材料用于层790。这些材料具有为HTS插入物710、720之间提供良好电接触和/或为HTS插入物710、720与外部导电接触之间提供良好电接触的特性。这些材料还可以是基本无孔的，能够以足够的厚度充分围绕和密封所获得的导线700。

[0077] 虽然上述实施方式是包括通过其基片接合在一起并被插入到不同类型的外部结构体中的HTS插入物的导线，但是也可考虑将其它HTS组件用于所述的任何导线中。例如，在一个或多个实施方式中，可以把图7的涂层导线700本身插入到一个或多个所述的外部导电结构体中。

[0078] 这里描述的用于与多层HTS插入物结合的新颖润湿层也可以用来制备具有导电外部结构体的单个HTS插入物。在一个或多个实施方式中，单HTS组件可以被插入到上述外部结构体的一个或多个中。参照图8，导线800包括可与前述相同的一个HTS插入物810。导线800还包括外部结构体890，该外部结构体890代表了图2-7所述的实施方式中的任一个的外部导电结构体。HTS插入物810包括基片860、缓冲层850、HTS层840和盖层830，其可具有与图1示出配置中的插入物110相同的部件和性能。插入物810还具有沉积在基片860上的润湿层870。在这种情况下，选择润湿层870，以使得基片860和外部结构体890之间良好地粘合。外部结构体890与HTS层840电接触。由此通过简单地接触电流源与外部结构体890，电流将流入HTS层。外部结构体890充分围绕并密封HTS插入物810。

[0079] 虽然所述导线包含HTS插入物和具有基片、一个或多个缓冲层、稀土氧化物超导体以及盖层的组件，但是不能限制导线使用这些特殊类型的超导体插入物或组件。可以使用任何类型的HTS组件，只要其含有HTS层。例如，可以使用纬线(垂直于导线中轴线)中具有低电阻率而在经线(沿着导线的中轴线)中具有高电阻率的筛网型稳定剂来代替导电稳定带。这种类型的稳定剂具有在交流应用中降低涡电流损失的优点。在共有的美国专利申请U.S.S.N.60/667,001、题名为“Mesh-Type Stabilizer for Filamentary coated Superconductors”(“用于丝状涂层的超导体的筛网型稳定剂”)中可以找到适当的筛网型稳定剂的具体细节，这里引入其全部内容作为参考。

[0080] 图9描述了用来制造依照本发明的各个实施方式的HTS导线的示例性工艺的流程图。在第一步骤910中，处理导线基片以获得双轴织构。优选的，基片表面具有相对良好确定的晶向。例如，表面可以是双轴织构的表面(例如(113)[211表面])或立方织构的表面(例如(100)[011]表面或(100)[001]表面)。优选地，表面的X光衍射极相图中的峰值具有小于约20°的FWHM(例如，小于大约15°，小于大约10°或大约5°-10°)。

[0081] 可以通过例如旋转和退火来制备表面。还可以使用真空处理来制备表面，例如离子束辅助沉积、倾斜基片沉积和其它本领域公知的真空技术，以在例如无定向多晶或非晶表面上形成双轴织构的表面。在某些实施方式中(例如当使用离子束辅助沉积时)，基片的表面不需要织造(例如，表面可以是无定向多晶或者是非晶表面)。

[0082] 可以用能够支撑缓冲层堆栈和/或超导体材料层以及能够提供最终导线所需的机械性能的任何材料来形成基片。可以用作基片的基片材料的例子例如是，金属和/或合金，例如镍、银、铜、锌、铝、铁、铬、钒、钯、钼和/或其合金。在某些实施方式中，基片可以由超级合金形成。在某些实施方式中，基片可以是具有相对大的表面面积的物体(例如导线或晶片)的形式。在这些实施方式中，基片优选相对柔性的材料。

[0083] 在这些实施方式的某些中，基片为包含下述两种金属的二元合金：铜、镍、铬、钒、铝、银、铁、钯、钼、钨、金和锌。例如，二元合金可以由镍和铬形成(例如镍和最多20原子百分比的铬、镍和大约5-18原子百分比的铬、或镍和大约10-15原子百分比的铬)。作为另一个例子，二元合金可以由镍和铜形成(例如铜和大约5-45原子百分比的镍、铜和大约10-40原子百分比的镍、或铜和大约25-35原子百分比的镍)。作为其它示例，二元合金可以包含镍和钨(例如大约1-20原子百分比的钨、大约2-10原子百分比的钨、大约3-7原子百分比的钨、大约5原子百分比的钨)。二元合金还可以包括相对少量的杂质(例如小于大约0.1原子百分比的杂质、小于大约0.01原子百分比的杂质、小于大约0.005原子百分比的杂质)。Ni-5wt.%W是基片的优选材料。

[0084] 在这些实施方式的某些中，基片包含两种以上的金属(例如三元合金或四元合金)。在这些实施方式的某些中，合金可以包含一种或多种氧化物构成者(例如Mg、Al、Mo、V、Ta、Ti、Cr、Ga、Ge、Zr、Hf、Y、Si、Pr、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Lu、Th、Er、Tm、Be、Ce、Nd、Sm、Yb和/或La，Al为优选的氧化物构成物)，以及下列金属中的两种：铜、镍、铬、钨、钒、铝、银、铁、钯、钼、金和锌。在这些实施方式的某些中，合金可包含下列金属中的两种：铜、镍、铬、钨、钒、铝、银、铁、钯、钼、金和锌，并且可以基本上不含有任何上述氧化物构成物。

[0085] 在合金包含氧化物构成物的实施方式中，合金可包含至少约0.5原子百分比的氧化物构成物(例如至少大约1原子百分比的氧化物构成物，或至少约2原子百分比的氧化物构成物)和最多大约25原子百分比的氧化物构成物(例如最多大约10原子百分比的氧化物构成物，或最多大约4原子百分比的氧化物构成物)。例如，合金可包括：氧化物构成物(例如至少大约0.5的铝)、大约25-55原子百分比的镍(例如大约35-55原子百分比的镍、大约40-55原子百分比的镍)、余量为铜。另一个示例中，合金可包括：氧化物构成物(例如至少大约0.5原子的铝)、大约5-20原子百分比的铬(例如大约10-18原子百分比的铬、大约10-15原子百分比的铬)、余量为镍。合金还可以包括相对少量的其它金属(例如小于大约0.1原子百分比的其它金属、小于大约0.01原子百分比的其它金属、或小于大约0.005原子百分比的其它金属)。

[0086] 由合金形成的基片可以通过例如结合粉末形式的组成物、熔化和冷却来形成，或者通过例如将粉末组成物一起扩散入固态。接着，通过变形织构(例如退火和旋转、型锻、挤出和/或拉拔)来形成织构表面(例如双轴织构或立方织构)。或者，合金组成物可以以胶状物旋转的结构来堆叠，接着进行变形织构。在某些实施方式中，把具有相对低的热膨胀系数的材料(例如Nb、Mo、Ta、V、Cr、Zr、Pd、Sb、NbTi，诸如NiAl或Ni_3Al的金属间材料、或其混合物)形成为杆，并在变形织构之前嵌入到合金中。

[0087] 在某些实施方式中，使用在基片表面上沉积的中间层(ingtermediate layer)，可以减轻表面上的稳定的氧化物的形成，直到在双轴织构的合金表面上形成第一外延(例如，缓冲)层。中间层包括外延金属或合金层，当它们暴露到由外延缓冲层膜起始生长所需的温度以及PO_2构成的条件时，不会形成表面氧化物。此外，缓冲层用作防止基片元素迁移到中间层表面的屏障，以及防止在外延层的起始生长期间形成氧化物的屏障。缺少了该中间层，基片中的一种或多种元素可能会在基片的表面处形成热稳定氧化物，由于例如缺乏在该氧化物层中的织构的原因，该氧化物的形成会显著阻止外延层的沉积。

[0088] 中间金属层的示例包括：镍、金、银、钯及它们的合金。其它金属或合金可包括镍

和/或铜的合金。沉积在中间金属层上的外延膜或层可包括金属氧化物、硫族化物、卤化物和氮化物。在某些实施方式中，在外延膜沉积的条件下，中间金属层不会氧化。

[0089] 应注意当晶核形成和起始缓冲层结构生长产生外延层之前，沉积的中间层不完全结合到或不完全扩散到基片中。这意味着在选择具有适当属性的金属或合金(例如在基片合金中的扩散常数、在实际外延缓冲层的生长条件下抗氧化的热稳定性、和与外延层的晶格匹配)后，沉积的金属层的厚度必须适应外延层的沉积条件，特别是温度。

[0090] 可以在真空工艺例如蒸发或溅射中进行中间金属层的沉积，或者通过例如电镀(有或没有电极)的电化学方式进行沉积。在沉积之后，这些沉积的中间金属层可外延或不外延(这取决于沉积期间基片的温度)，但是在沉积后的热处理中将随后获得外延取向。

[0091] 在某些实施方式中，将在基片的表面上或中间层上形成硫磺。可以通过例如把中间层暴露到包含硫磺源(例如H_2S、钽箔或银箔)和氢气(例如氢气或氢气与惰性气体的混合物，例如5％氢气/氩气混合气体)的气体环境中一段时间(例如大约10秒-1小时，大约1-30分钟、大约5-15分钟)来形成硫磺层。可以在升高的温度(例如大约450-1100℃、600-900℃、850℃的温度)下进行。氢气(或氢气/惰性气体混合物)的压力可以相对的低(例如小于大约1托，小于大约1×10^{-3}托，小于大约1×10^{-6}托)或相对高(例如大于大约1托，大于大约100托，大于大约760托)。

[0092] 不必进行理论性的限制，确信在如此条件下把织构的基片表面暴露到硫磺源可以在织构的基片表面上形成硫磺的超结构(superstructure，例如c(2×2)超结构)。而且确信该超结构能够有效地稳定(例如化学地和/或物理地稳定)中间层的表面。

[0093] 虽然描述了形成硫磺超结构的一种方法，还可以使用形成该超结构的其它方法。例如，通过在中间层的表面施加适当的有机溶液并在适当的气体环境中加热到适当的温度，可以形成硫磺超结构(例如S c(2×2)。此外，虽然描述了在中间层的表面上形成硫磺超结构，但是确信其它超结构也能够有效地稳定(例如化学地和/或物理地稳定)表面。例如，确信设置在表面上的氧的超结构、氮的超结构、碳的超结构、钾的超结构、铯的超结构、锂的超结构或硒的超结构能够有效地增强表面的稳定性。

[0094] 在第二工艺步骤920中，通过在织构金属表面上的外延生长，在织构基片上形成缓冲层。或者，通过使用离子束辅助沉积(IBAD)，缓冲层可以形成在多晶、无规织构的金属表面上。该技术中，使用例如电子束蒸发、溅射沉积或脉冲激光沉积来蒸发缓冲层材料，离子束(例如氩离子束)指向其上沉积了蒸发的缓冲层材料的基片的光滑的非晶表面。

[0095] 例如，可以采用离子束辅助沉积通过蒸发具有岩盐状结构的缓冲层材料(例如具有岩盐结构的材料，例如氧化物，包括MgO、或氮化物)到基片的光滑的非晶表面(例如具有粗糙度小于大约100Å均方根的表面)上来形成缓冲层，从而使得缓冲层材料具有平面内和平面外均基本对准的表面(例如大约13°或更小)。

[0096] 沉积缓冲层材料期间所用的条件可以包括：例如约0-750℃的基片温度(例如约0-400℃、约室温-750℃、约室温-400℃)，大约1.0Å/秒-4.4 Å/秒的沉积速率，约200-1200eV的离子能量和/或大约110-120μA/cm^2的离子通量。

[0097] 在某些实施方式中，当使用IBAD时，基片由具有多晶、非晶基结构(例如金属合金、例如镍合金)的材料形成，并具有由不同材料(例如Si_3N_4)形成的光滑非晶表面。

[0098] 在某些实施方式中，可以通过在原始IBAD表面上外延生长来沉积多个缓冲层。每个缓冲层可以在平面内和平面外均基本对准(例如大约13°或更小)。

[0099] 可使用溶解相技术来制备缓冲材料，包括金属有机沉积，例如S.S.Shoup等，J.Am.Cer.Soc.，第81卷，3019；D.Beach等，Mat.Res.Soc.Symp.Proc.，第495卷，263(1988)；M.Paranthaman等，Superconductor Sci.Tech.，第12卷，319(1999)；D.J.Lee等，Japanese J.Appl.Phys.，第38卷，L178(1999)和M.W.Rupich等，I.E.E.E.Trans.on Appl.Supercon.第9卷，1527。在某些实施方式中，可将溶液涂层工艺用于织构基片上的一层氧化物层或任何氧化物层的组合的外延沉积；然而，它们可以特别适用于织构的金属基片上的原始(籽晶)层的沉积。籽晶层的作用是提供：1)当在相对于基片是氧化的气氛中(例如自氧化物靶磁控溅射沉积氧化钇稳定氧化锆)进行时，保护基片不在下一层氧化物层沉积期间氧化；和2)提供随后生长的氧化层的外延模板。为了满足这些需要，应在金属基片的整个表面上外延生长籽晶层，并使得该籽晶层不含可能干扰随后外延氧化物层的沉积的污染物。

[0100] 可进行氧化物缓冲层的形成从而促进在其下面的基片层的润湿。此外，在具体实施方式中，金属氧化物层的形成可以使用金属醇化物前体(例如“溶胶凝胶”前体)来进行。

[0101] 一旦制备了包括缓冲层的织构基片，如上所述在沉积步骤930处沉积前体溶液。任选的，可以图形化前体。当例如使用激光消融或离子轰击来图形化超导层时，需要辅助设备来完成图形化操作。如果使用逐滴地图形化沉积，则装配有喷墨打印沉积装置的单个步骤就能够完成氧化物前体溶液的沉积和图形化。

[0102] 通常，化学溶液被用来制备氟化钡和/或其它超导体前体；并在表面上(例如基片表面上，例如具有其上设置有一个或多个缓冲层的合金层的基片)设置溶液(例如包含金属盐的溶液，例如醋酸钇、醋酸铜、醋酸钡和/或氟化的钡的醋酸盐)。可使用标准工艺(例如旋涂、浸涂、槽涂)在表面上放置溶液。干燥溶液以去除溶液中存在的至少部分有机化合物(例如在室温下干燥或温和地加热)，在包含氧气和水的气体环境中在炉内使所得材料发生反应(例如分解)，以形成氟化钡和/或其它适当的材料(例如CuO和/或Y_2O_3)。在某些实施方式中，上面提到的反应物可以用于这些步骤中的任何或所有步骤中。

[0103] 以在所得超导体层中所需的适当比例使用金属源来制备金属盐溶液。因此，例如，超过YBCO中使用的化学计量比例的额外量的铜盐被包含在用来制备含有过量铜的高Ic(ab)超导体层的前体溶液中。同理，前体溶液可以包含添加剂成分，包括可溶解的或不可溶解的金属化合物，它们用来改变最终的超导体成分。该添加剂可以包括例如：金属化合物的可溶性化合物，例如钇、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥和镱、碱土金属例如钙、锰、铁、钴、镍、锌、铈、银、铝和镁，它们能够溶解在包含于前体溶液中的溶剂中。添加剂成分还可以包括化学计量超过前体溶液中包含的可溶解化合物。例如，可以在前体溶液中包含超过形成YBCO所需量的可溶解钇盐或可溶解铜盐。不可溶解的添加剂成分也可以加入到前体溶液中。

[0104] 下面是可使用的金属盐溶液的示例。

[0105] 在某些实施方式中，金属盐溶液可具有相对少量的游离酸。在水溶液中，这能对应于具有相对中性pH值(例如既非强酸性亦非强碱性)的金属盐溶液。可以使用金属盐溶液来制备由各种材料形成的多层超导体，所述各种材料可以用作其上形成有超导体层的底层。

[0106] 金属盐溶液的总游离酸浓度小于大约1×10^{-3}摩尔(例如小于大约1×10^{-5}摩尔或

大约1×10^{-7}摩尔)。金属盐溶液中可包含的游离酸的示例包括三氟醋酸、醋酸、硝酸、硫酸、碘化物的酸、溴化物的酸和硫酸盐的酸。

[0107] 当金属盐溶液包含水时,前体成分可具有至少大约3(例如至少大约5-7)的pH值。

[0108] 在某些实施方式中,金属盐溶液可具有相对低的水含量(例如小于大约50体积%的水、小于大约35体积%的水、小于大约25体积%的水)。

[0109] 在金属盐溶液包含三氟醋酸根离子和碱土金属阳离子(例如钡)的实施方式中,可选择三氟醋酸根离子的总量使得金属盐溶液中包含的氟(例如以三氟醋酸盐的形式)与包含在金属盐溶液中的碱土金属(例如钡离子)的摩尔比为至少大约2:1(例如大约2:1-18.5:1,或大约2:1-10:1)。

[0110] 通常,通过使第一金属(例如铜)、第二金属(例如碱土金属)和碱土金属的可溶性化合物与一种或多种所需溶剂和任选的水组合,来制备金属盐溶液。如本文所用,第一、第二和碱土金属的"可溶性化合物"指能够溶解在金属盐溶液中所包含的一种或多种溶剂中的这些金属的化合物。此类化合物包括例如,这些金属的盐(例如硝酸盐、醋酸盐、醇盐、碘化物、硫酸盐和三氟醋酸盐)、氧化物和氢氧化物。

[0111] 在某些实施方式中,金属盐溶液可以由包含金属三氟醋酸盐的有机溶液构成,所述金属三氟醋酸盐由混合在一起的$Ba(O_2CCH_3)_2$、$Y(O_2CCH_3)_3$和$Cu(O_2CCH_3)_2$粉末使用本领域技术人员公知的方法进行反应而制得。例如,金属三氟醋酸盐粉末可以2:1:3的比例混合在甲醇中来制造基于铜含量基本上为0.94M的溶液。

[0112] 在某些实施方式中,金属盐溶液可包含路易斯碱。稀土金属可以是:钇、镧、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、铈、镨、钕、钷、钐、或镥。通常,稀土金属盐可以是任何可溶解于金属盐溶液中包含的一种或多种溶剂中的稀土金属盐,并且当处理这些物质来形成中间体(例如金属卤氧化物中间体)时,形成稀土氧化物(例如Y_2O_3)。该盐可具有例如化学式:$M(O_2C-(CH_2)_n-CXX'X'')(O_2C-(CH_2)_m-CX'''X''''X''''')(O_2C-(CH_2)_P-CX''''''X''''''X''''''')$或$M(OR)_3$。M是稀土金属。n、m和p各自至少为1,但均小于使得盐在溶剂中不可溶解的数值(例如1-10)。X、X'、X''、X'''、X''''、X''''''、X''''''''、X''''''''''的每一个是H、F、Cl、Br或I。R为含碳基团,其可以是卤化的(例如CH_2CF_3)或非卤化的。该盐的示例包括:非卤化羧酸盐、卤化醋酸盐(例如三氟醋酸盐、三氯醋酸盐、三溴醋酸盐、三碘醋酸盐)、卤化的醇盐和非卤化的醇盐。该非卤化羧酸盐的示例包括非卤化的醋酸盐(例如$M(O_2C-CH_3)_3$)。碱土金属可以是钡、锶或钙。通常,碱土金属盐可以是任何溶解于金属盐溶液中所包含的一种或多种溶剂中的碱土金属盐,并且当处理这些物质来形成中间体(例如金属卤氧化物中间体)时,在形成碱土氧化物(例如BaO)之前形成碱土卤化物化合物(例如BaF_2、$BaCl_2$、$BaBr_2$、BaI_2)。该盐具有例如化学式$M'(O_2C-(CH_2)_n-CXX'X'')(O_2C((CH_2)_m-CX'''X''''X''''')$或$M'(OR)_2$。M'是碱土金属。n和m各自至少为1,但小于使得该盐在溶剂中不可溶解的数值(例如1-10)。X、X'、X''、X'''、X''''、X''''''的每一个是H、F、Cl、Br或I。R为卤化或非卤化的含碳基团。该盐的示例包括:卤化醋酸盐(例如三氟醋酸盐、三氯醋酸盐、三溴醋酸盐、三碘醋酸盐)。通常,过渡金属元素是铜。过渡金属的盐应能溶解于金属盐溶液中所包含的一种或多种溶剂中。优选的,在将前体转换为中间体(例如金属卤氧化物)期间,在分离的过渡金属分子(例如铜分子)之间发生最小的交联。该过渡金属盐具有例如化学式:$M''(CXX'X''-CO(CH)_aCO-CX'''X''''X''''')(CX''''''X''''''X''''''-CO(CH)_bCOCX''''''X''''''X''''''X''''''')$或$M''(O_2C-(CH_2)_n-CXX'X'')(O_2C-(CH_2)_m-CX'''X''''X''''')M''(OR)_2$。

M”是过渡金属。a和b各自至少为1，但小于使得该盐在溶剂中不可溶解的数值(例如1-5)。通常，n和m各自至少为1，但小于使得该盐在溶剂中不可溶解的数值(例如1-10)。X、X’、X”、X”’、X””、X”””、X”””’、X”””””、X”””””’、X”””””””、X”””””””’的每一个是H、F、Cl、Br或I。R为含碳基团，其可以是卤化的(例如CH_2CF_3)或非卤化的。这些盐包括例如：非卤化的醋酸盐(例如M”$(O_2C-CH_3)_2$)、卤化醋酸盐、卤化醇盐和非卤化醇盐。该盐的示例包括三氯醋酸铜、三溴醋酸铜、三碘醋酸铜、Cu$(CH_3COCHCOCF_3)_2$、Cu$(OOCC_7H_{15})_2$、Cu$(CF_3COCHCOF_3)_2$、Cu$(CH_3COCHCOCH_3)_2$、Cu$(CH_3CH_2CO_2CHCOCH_3)_2$、CuO$(C_5H_6N)_2$和$Cu_3O_3Ba_2(OCH_2CF_3)_4$。在某些实施方式中，过渡金属盐是羧酸盐(例如非卤化的羧酸盐)，例如过渡金属的丙酸盐(例如，过渡金属的非卤化丙酸盐)。过渡金属的非卤化丙酸盐的示例是Cu$(O_2CC_2H_5)_2$。在某些实施方式中，过渡金属盐是简单的盐，例如硫酸铜、硝酸铜、碘化铜和/或草酸铜(copper oxylate)。在某些实施方式中，n和/或m的值可为0。在某些实施方式中，a和/或b的值可为0。说明性而非限制性的路易斯碱罗列包括：含氮化合物，例如氨和胺。胺的示例包括CH_3CN、C_5H_5N和$R_1R_2R_3N$。每个$R_1R_2R_3$独立的是H、烷基(例如直链烷基、直链烷基、脂族烷基、非脂族烷基和/或取代的烷基)等。不必进行理论性的限制，确信金属盐溶液中路易斯碱的存在，能够降低中间体形成期间铜的交联。确信这是由于路易斯碱能够与铜离子配位(例如，选择性配位)，并因此降低了铜交联的能力而实现的。

[0113] 通常，把金属盐溶液通过例如旋涂、浸涂、网涂、槽涂、照相凹板式涂覆或其它本领域技术人员的公知技术施加到表面上(例如缓冲层表面)并随后加热。

[0114] 在随后的步骤940中，前体组分分解。当前体组分包含至少一种含氟的盐时，进行加热步骤的第一步骤将金属有机分子分解为所需超导体材料的一个或多个氟化氧中间体。

[0115] 通常，该步骤的起始温度为大约室温，最终温度为大约190-210℃，优选至约200℃。优选地，使用至少每分钟大约5℃的温度梯度执行该步骤，更优选为至少每分钟大约10℃的温度梯度，最优选为至少每分钟大约15℃的温度梯度。在执行该步骤期间，标称气体环境中的水蒸气的分压优选维持在大约5托-50托，更优选大约5托-30托，最优选大约20托-30托。标称气体环境中的氧气的分压维持在大约0.1托-760托，优选大约730托-740托。

[0116] 接着在200-290℃的温度中使用每分钟0.05-5℃的温度梯度(例如每分钟0.5-1℃)来持续加热。优选地，该加热步骤期间的气体环境基本上与把样品从起始温度加热到大约190-215℃时所使用的标称气体环境相同。

[0117] 接着持续加热至大约650℃的温度，或更优选大约400℃的温度，以形成氟化氧中间体。该步骤优选使用大约每分钟至少2℃的温度梯度进行，更优选每分钟至少3℃，最优选每分钟至少5℃。优选地，该加热步骤期间的气体环境基本上与把样品从起始温度加热到大约190-215℃时所使用的标称气体环境相同。

[0118] 在其它实施方式中，通过将干燥的溶液在约5-50托的水蒸气压力(例如约5-30托的水蒸气或约10-25托的水蒸气)中，自初始温度(例如室温)加热到约190-215℃(例如大约210℃)的温度来形成氟化钡。氧的标称分压可为例如大约0.1-760托。在这些实施方式中，接着在大约5-50托的水蒸气压力(例如约5-30托的水蒸气或约10-25托的水蒸气)中，持续加热至220-290℃(例如大约220℃)的温度。氧的标称分压可为例如大约0.1-760托。随后以大约每分钟至少2℃的速率(例如每分钟至少3℃或每分钟至少5℃)、在大约5-50托水蒸汽的水蒸气压力(例如约5-30托的水蒸气或约10-25托的水蒸气)中加热到大约400℃的以形

成氟化钡。氧的标称分压可为例如大约0.1-760托。

[0119] 在某些实施方式中，加热干燥的溶液以形成氟化钡的步骤可包括把被涂覆的样品放置到预热的炉中(例如温度为至少大约100℃、至少大约150℃、至少大约200℃、最多大约300℃、最多大约250℃、最多大约200℃)。炉内的气体环境可具有例如大约760托的总的气体压力，预定分压的水蒸汽(例如至少大约10托、至少大约15托、最多大约25托、最多大约20托、大约17托)，余量为分子氧。在被涂覆的样品达到炉温后，以预定的温度梯度率(例如每分钟至少约0.5℃、每分钟至少约0.75℃、每分钟最多约2℃、每分钟最多约1.5℃、大约每分钟1℃)升高炉温(例如升高到至少大约225℃、至少大约240℃、最多大约275℃、最多大约260℃、大约250℃)。可以以与第一加热步骤中所使用的相同的标称气体环境进行该步骤。然后，可以以预定的温度梯度率(例如每分钟至少约5℃、每分钟至少约8℃、每分钟最多约20℃、每分钟最多约12℃、大约每分钟10℃)进一步升高炉内温度(例如升高到至少大约350℃、至少大约375℃、最多大约450℃、最多大约425℃、大约450℃)。可以以与第一加热步骤中所使用的相同的标称气体环境进行该步骤。

[0120] 金属盐溶液的前述处理能够形成氟化氧中间体膜，其中金属氧化物成分和金属氟化物成分均匀地分布在整个膜中。优选地，前体具有相对低的缺陷密度并且基本上在中间体的厚度中没有裂隙。虽然公开了用于氟化钡形成的溶液化学法，但是也可以使用采用其它前体溶液的其它方法。

[0121] 可以加热超导体中间体膜以在下一步处理步骤1050中形成所需的HTS层。通常，该步骤的进行是通过从室温加热到约700-825℃，优选加热到约740-800℃，更优选约750-790℃，所用温度梯度为大于每分钟约25℃的温度梯度，优选温度梯度为大于每分钟约100℃，更优选大于每分钟约200℃。该步骤也可以从用于形成中间体氟化氧膜的最终温度约400-650℃开始。在该步骤期间，处理气体流过膜的表面，为膜提供气体反应剂，并从膜中去除所产生的气体反应产物。该步骤期间标称气体环境具有大约0.1-760托的总压力，和包括大约0.09-50托的氧气与大约0.01-150托的水蒸气以及大约0-750托的惰性气体(氮气或氩气)。更优选地，标称的气体环境具有大约0.15-5托的总压力和包括大约0.1-1托的氧气与大约0.05-4托的水蒸气。

[0122] 接着将膜保持在大约700-825℃的温度下，优选约740-800℃的温度且更优选约750-790℃的温度下，至少大约5-120分钟，优选至少大约15-60分钟，更优选至少大约15-30分钟。在该步骤期间，处理气体流过膜的表面，为膜提供气体反应物，并从膜中去除所产生的气体反应产物。该步骤期间标称的气体环境具有大约0.1-760托的总压力和包括大约0.09-50托的氧气与大约0.01-150托的水蒸气以及大约0-750托的惰性气体(氮气或氩气)。更优选地，标称气体环境具有大约0.15-5托的总压力和包括大约0.1-1托的氧气与大约0.05-4托的水蒸气。

[0123] 接着在氧压力为大约0.05-150托的标称气体环境中冷却膜至室温，优选氧压力大约0.1-0.5托，更优选约0.1-0.2托。

[0124] 任选的，在步骤1060中以公知的工艺进行拉丝，或者通过2004年9月29日提交的美国专利申请10/955,801中所述的工艺来拉丝。进一步通过贵金属沉积步骤1070、氧气退火步骤1080和切开步骤1090来完成整个处理过程。

[0125] 实施例1：以不同成分的双层涂层的超导体层来制备多层导体。

[0126] 通过把大约0.85克的$Y(CF_3CO_2)_3$，大约1.45克的$Ba(CF_3CO_2)_2$和大约1.35克的$Cu(C_2H_5CO_2)_2$溶解在大约4.85mL的甲醇(CH_3OH)和大约0.15mL的丙酸($C_2H_6CO_2$)中来制备化学计量为1:2:3.23的Y:Ba:Cu的基础YBCO前体溶液。溶液的最后体积以甲醇调节为约5mL。

[0127] 通过把1.70克$Dy(CH_3CO_2)_3$和大约1.90mL的甲醇(CH_3OH)溶解在约20mL的基础溶液中来制备具有1:0.5:2:3.23化学计量的Y:Dy:Ba:Cu的50％镝添加剂的基础YBCO前体溶液。溶液的最后体积以基础溶液调节为约25mL。

[0128] 通过把1.24克的$Cu(C_2H_5CO_2)_2$粉末溶解在4.85mL的甲醇和0.15mL的$C_2H_5CO_2H$中来制备1.2M的$Cu(C_2H_5CO_2)_2$。

[0129] 把添加了50％Dy的前体溶液沉积在双轴织构的氧化物缓冲的金属基片上，该基片具有通过槽模涂覆工艺形成的Ni(5at％)W/Y_2O_3/YSZ/CeO_2结构。溶液以目标在于形成0.8微米厚的$REBa_2Cu_3O_{7-x}$膜的量涂覆在缓冲的基片上。

[0130] 在2.25”直径的管式炉内，在具有大约760托(大约24托的水蒸气压力和余量的氧气)总气体压力的流动气体环境中，以大约每分钟15℃的速率从室温加热到约200℃，然后以大约每分钟0.9℃的速率从约200℃加热到约250℃，接着以大约每分钟5℃的速率从约250℃加热到约400℃，通过加热把涂覆的样品分解为中间体金属氟化氧膜。

[0131] 接着以目标为0.1微米的厚度以$Cu(C_2H_5CO_2)_2$溶液涂覆金属氟化氧膜。穿过加热的隧道，在95℃干燥涂覆的膜。接着再次以上述制备的基线溶液以0.6微米$YBa_2Cu_3O_x$的最终目标厚度来涂覆干燥的膜。

[0132] 除了把水蒸气压力控制在大约6.5托以外，通过与上述相同的工艺来再次分解涂覆的带以形成中间体金属氟化氧。

[0133] 热处理被分解的带以形成氧化物超导体。将4m的具有相似涂层的NiW引导带结合在该带的前面和后面以形成均匀的带并控制反应期间的环境。接着该带以下列参数在785℃进行反应。该带以约520℃/分钟的平均梯度率上升到785℃。在反应期间，反应期间的总压力被控制为大约1托。水的分压为大约800毫托且氧气的分压为大约200毫托。反应时间为大约11分钟。在冷却期间，以大约200毫托的氧气分压和大约800毫托的氮气分压来提供约1托的总压力。

[0134] 在反应膜的双面上涂覆3微米的银保护层并接着在760托的氧气环境中退火。获得的膜承载大约350A/cm-宽的临界电流或在77K，自场(self field)下具有大约2.5MA/cm^2的临界电流强度。

[0135] 将具有4m标称长度、4cm宽的用Ag涂覆的带通过使用辊式切断机切为8条4.1mm宽的带。这些导线被称为“插入物导线”。两个相邻的插入物导线从4cm宽的带的一侧的沟道1和2以铜薄片层叠地焊接在一起。

[0136] 定向这两个插入物导线使得覆盖了超导层的Ag面彼此远离。该定向使得具有Ag的表面与NiW基片靠在一起。使用连续的卷轴-卷轴焊接叠层来形成具有4层的产品。层叠工艺使用具有179℃熔点的36Pb-62Sn-2Ag的焊料浴，在225℃、4m/分钟的条件下进行操作，使2个铜层接合到2个插入物导线。UNS型C15500铜层为4.3mm宽和标称0.050mm的厚度。插入物导线为4.1mm宽和标称0.083mm的厚度。在层叠工艺中对准并拖拉通过模具之前，每个4层体的两个表面都在线熔化并浸渍到焊料中。最终的4层产品具有标称4.3mm的宽度和0.27mm的厚度。77K处自场测得2m中0.5m一段的临界电流分别为237、240、239和235安培。

[0137] 引用文献

[0138] 这里引用下列文献:1993年7月27日授权的,题名为"Preparation of Highly Textured Oxide Superconducting Films from MOD Precursor Solutions"("以MOD前体溶液制备高度结构性的氧化物超导体膜")的U.S专利No.5,231,074;2000年2月8日授权的题名为"Low Vacuum Process for Producing Superconductor Articles with Epitaxial Layers,"("用于制造具有外延层的超导体产品的低真空工艺")的U.S专利No.6,022,832;2000年2月22日授权的题名为"Low Vacuum Process for Producing Epitaxial Layers,"("用于生产外延层的低真空工艺")的U.S专利No.6,027,564;2001年2月20日授权的题名为"Thin Films Having Rock-Salt-Like Structure Deposited on Amorphous Surfaces,'("沉积在非晶表面上的具有岩盐状结构的薄膜")的U.S专利No.6,190,752;2000年10月5日公开的题名为"Alloy Materials,"("合金材料")的PCT公开No.WO00/58530;2000年10月5日公开的题名为"Alloy Materials,"("合金材料")的PCT公开No.WO/58044;1999年4月8日公开的题名为"Substrates with Improved Oxidation Resistance,"("具有改进的氧化电阻的基片")的PCT公开No.WO99/17307;1999年4月8日公开的题名为"Substrates for Superconductors,"("用于超导体的基片")的PCT公开No.WO99/16941;1998年12月23日公开的题名为"Controlled Conversion of Metal Oxyfluorides into Superconducting Oxides,"("控制金属氟化氧转化为超导体氧化物")的PCT公开No.WO98/58415;2001年2月15日公开的题名为"Multi-Layer Articles and Methods of Making Same,"("多层产品及其制造方法")的PCT公开No.WO01/11428;2001年2月1日公开的题名为"Multi-Layer Articles and Methods of Making Same,"("多层产品及其制造方法")的PCT公开No.WO01/08232;2001年2月1日公开的题名为"Methods And Compositions For Making A Multi-Layer Article,"("用于制造多层产品的方法和成分")的PCT公开No.WO01/08235;2001年2月11日公开的题名为"Coated Conductor Thick Film Precursor"("涂覆导体厚膜前体")的PCT公开No.WO01/08236;2001年2月1日公开的题名为"Coated Conductors With Reduced A.C.Loss"("具有降低的A.C.损失的涂层导体")的PCT公开No.WO01/08169;2001年3月1日公开的题名为"Surface Control Alloy Substrates And Methods Of Manufacture Therefor,"("表面控制合金基片及其制造方法")的PCT公开No.WO01/15245;2001年2月1日公开的题名为"Enhanced Purity Oxide Layer Formation,"("增强的纯氧化物层的形成")的PCT公开No.WO01/08170;2001年4月12日公开的题名为"Control of Oxide Layer Reaction Rates,"("氧化物层反应速率的控制")的PCT公开No.WO01/26164;2001年4月12日公开的题名为"Oxide Layer Method,"("氧化物层的方法")的PCT公开No.WO01/26165;2001年2月1日公开的题名为"Enhanced High Temperature Coated Superconductors,"("增强的高温涂层的超导体")的PCT公开No.WO01/08233;2001年2月1日公开的题名为"Methods of Making A Superconductor,"("制造超导体的方法")的PCT公开No.WO01/08231;2002年4月20日公开的题名为"Precursor Solutions and Methods of Using Same,"("前体溶液及其使用的方法")的PCT公开No.WO02/35615;2000年5月26日提交的题名为"Oxide Bronze Compositions And Textured Articles Manufactured In Accordance Therewith;"("青铜氧化物成分和以此制造的结构性产品")的U.S专利申请No.09/579,193;2001年7月31日提交的题名为"

Multi-Layer Superconductors And Methods Of Making Same;"(“多层超导体及其制造方法”)的U.S临时专利申请No.60/309,116;2002年7月30日提交的题名为"Superconductor Methods and Reactor;"(“超导体工艺和反应器”)的U.S专利申请No.10/208,134;2001年7月31日提交的题名为"Superconductor Methods and Reactors;"(“超导体工艺和反应器”)的U.S临时专利申请No.60/308,957;1999年11月18日提交的题名为"Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same;"(“超导体产品和成分及其制造方法”)的U.S临时专利申请No.60/166,297;2000年7月14日提交的题名为"Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same;"(“超导体产品和成分及其制造方法”)的共同所有的U.S专利申请No.09/615,999;2003年6月10日提交的题名为"Superconductor Methods and Reactors;"(“超导体工艺和反应器”)的U.S临时专利申请No.60/477,613;2004年6月4日提交的题名为"Superconductor Methods and Reactors;"(“超导体工艺和反应器”)的U.S实用新型申请No.10/858,309;2004年9月29日提交的题名为"Low AC Loss Filamentary Coated Superconductors;"(“低AC损失的丝状涂覆的超导体”的U.S专利申请No.10/955,875;2004年9月29日提交的题名为"Stacked Filamentary Superconductors;"(“堆栈丝状超导体”)的U.S专利申请No.10/955,801;2005年3月31日提交的题名为"Mesh-Type Stabilizer for Filamentary Coated Superconductors;"(“用于丝状超导体的台阶型稳定器”)的U.S临时专利申请No.60/667,001;和与此同日提交的题名为"High Temperature Superconducting Wires and Coils,"(“高温超导导线和线圈”)的U.S专利申请No(TBA)。

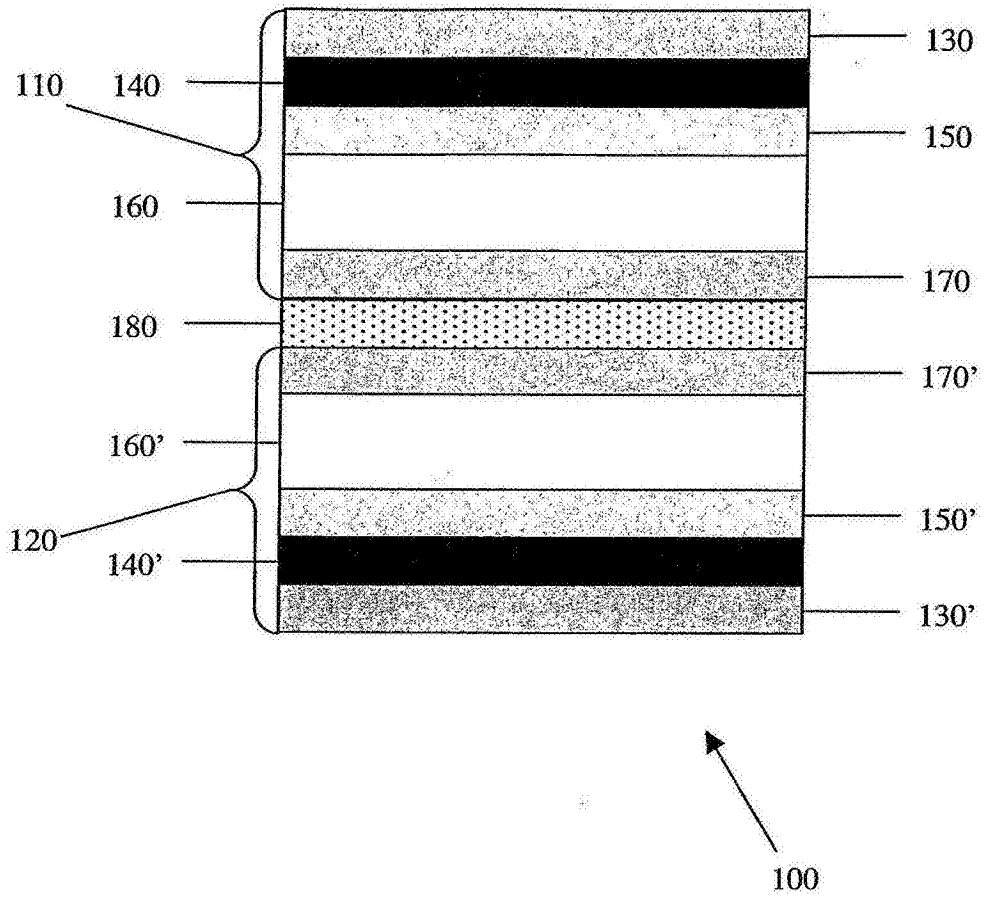


图1

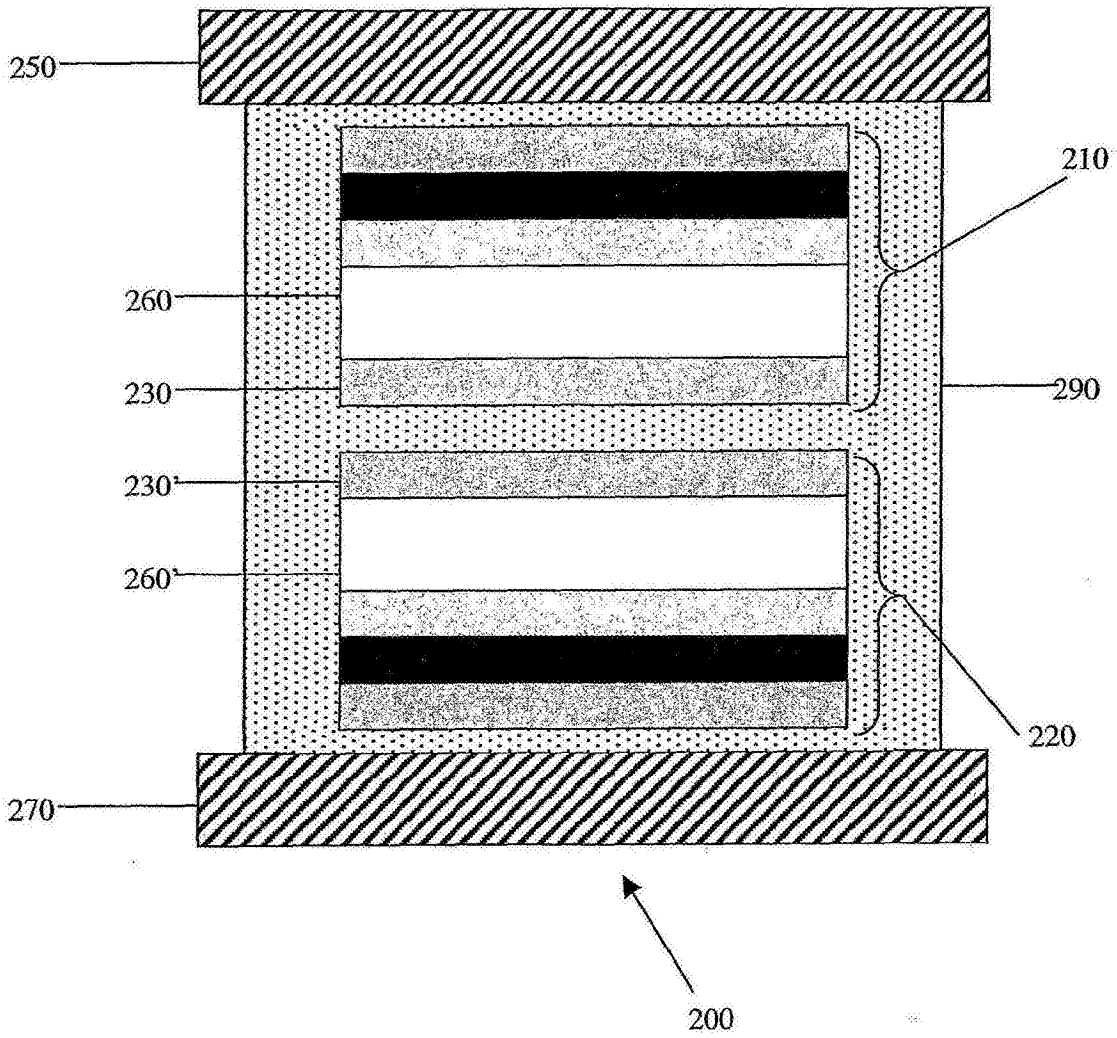

250
210
260
230
290
230'
260'
220
270
200

图2A

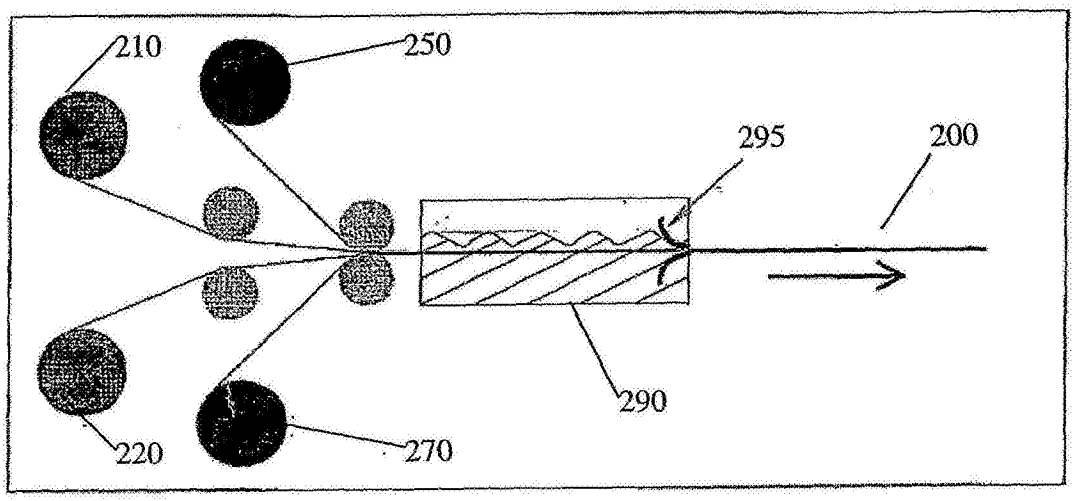

210
250
295
200
290
220
270

图2B

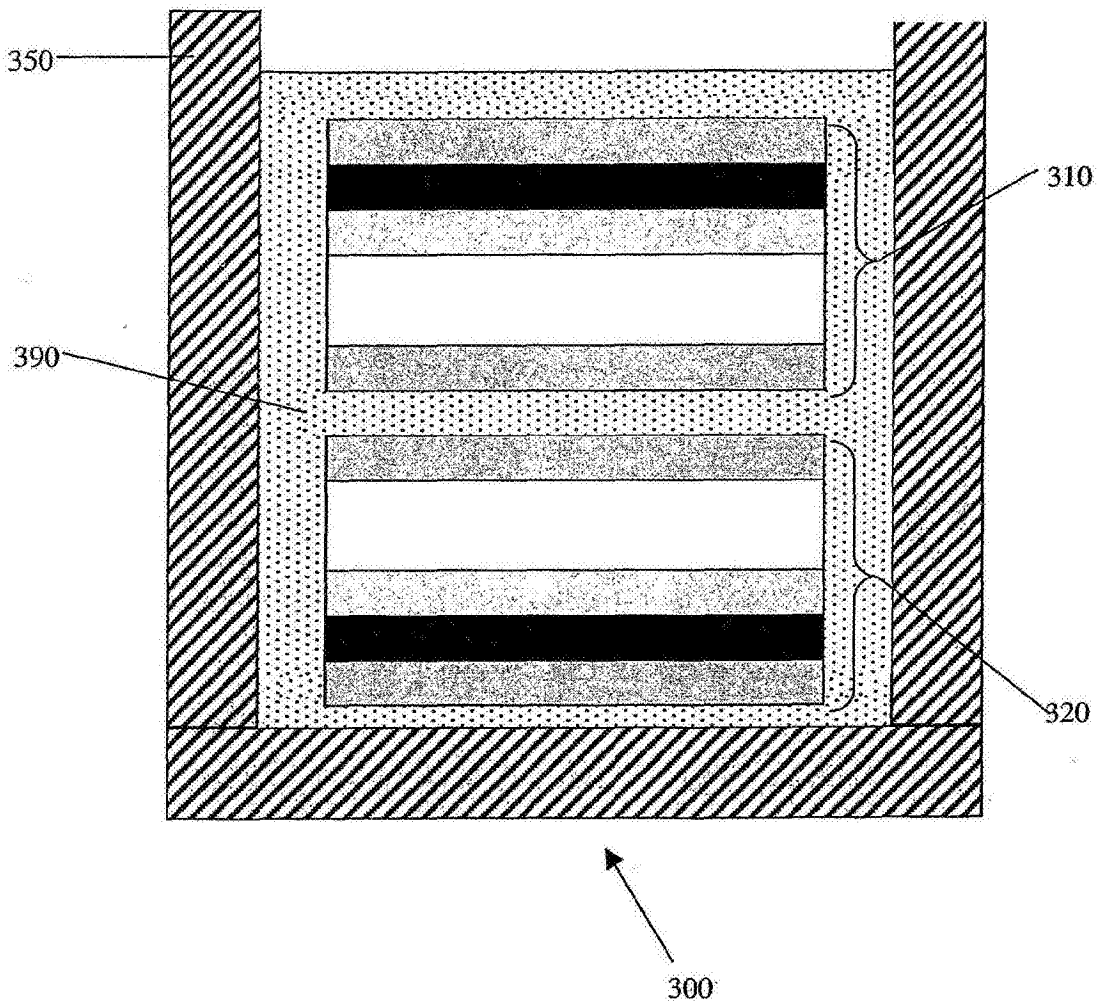


图3A

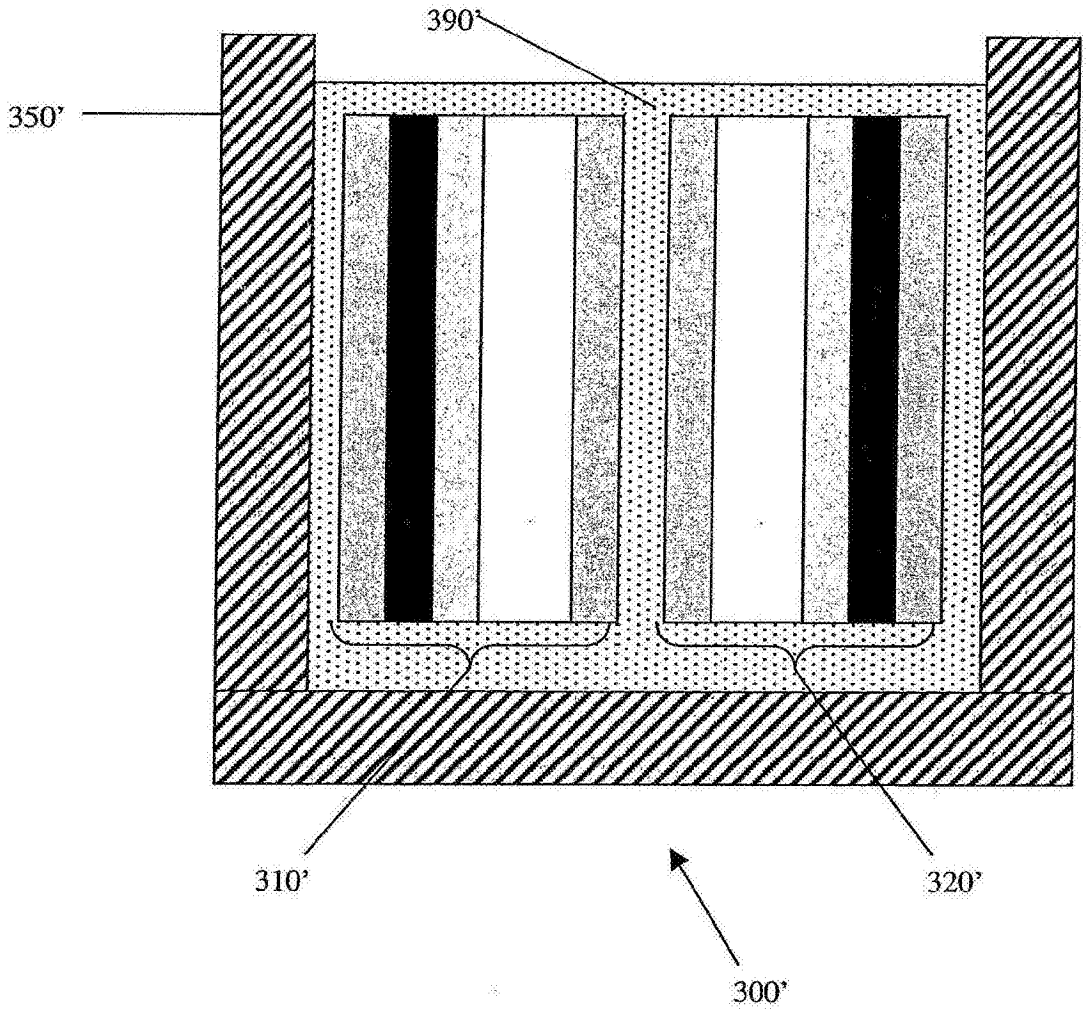


图3B

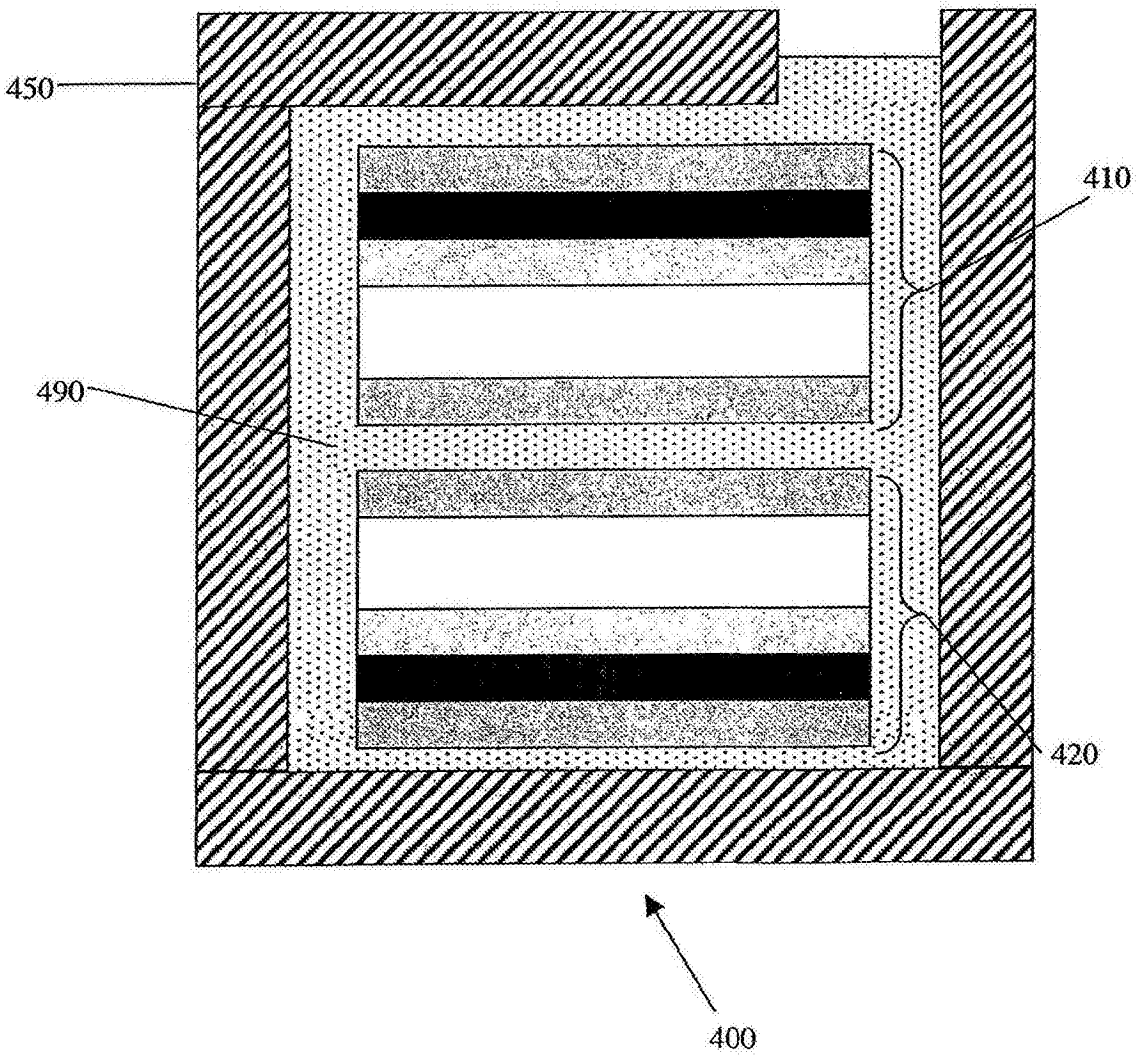


图4A

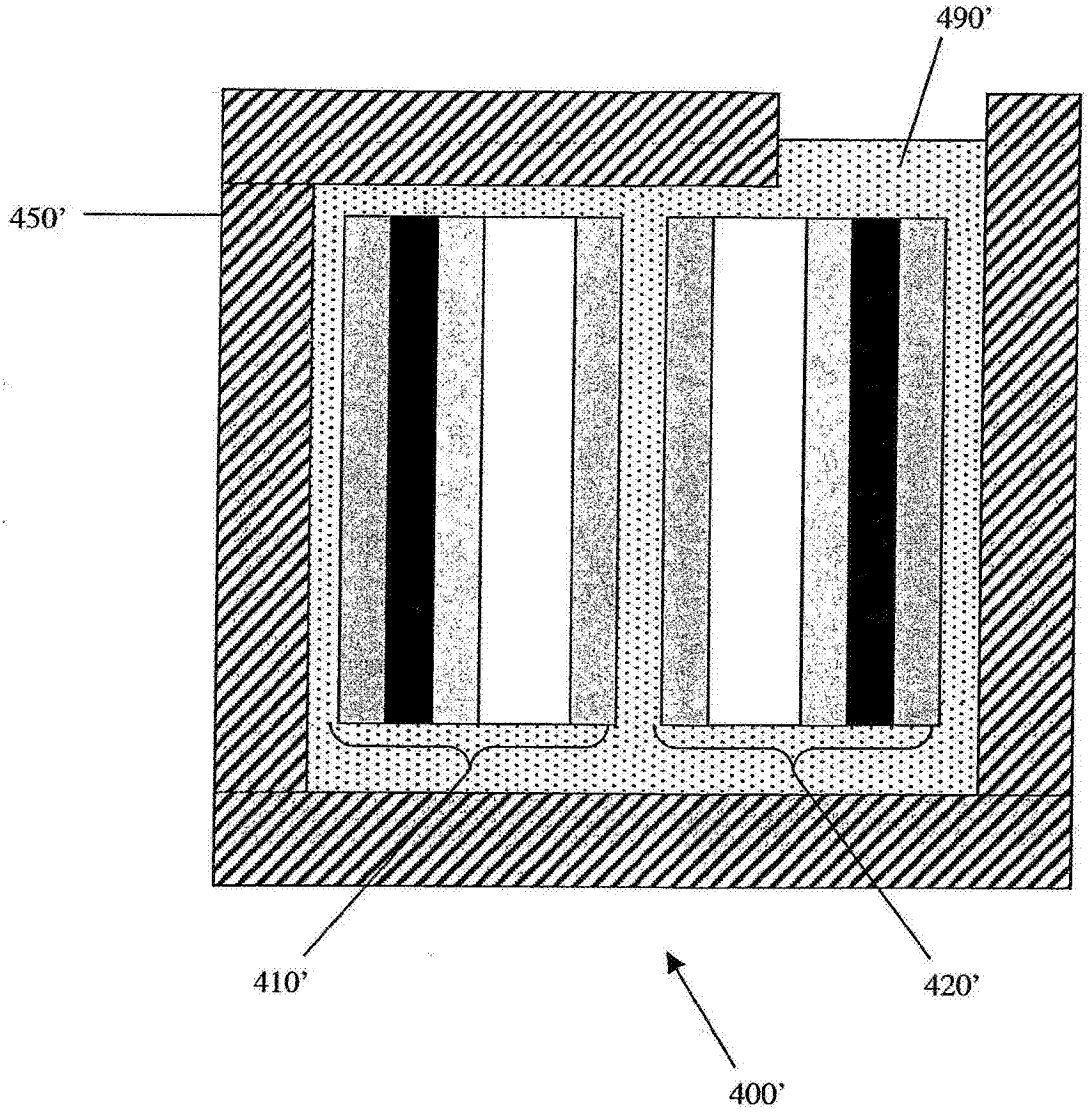


图4B

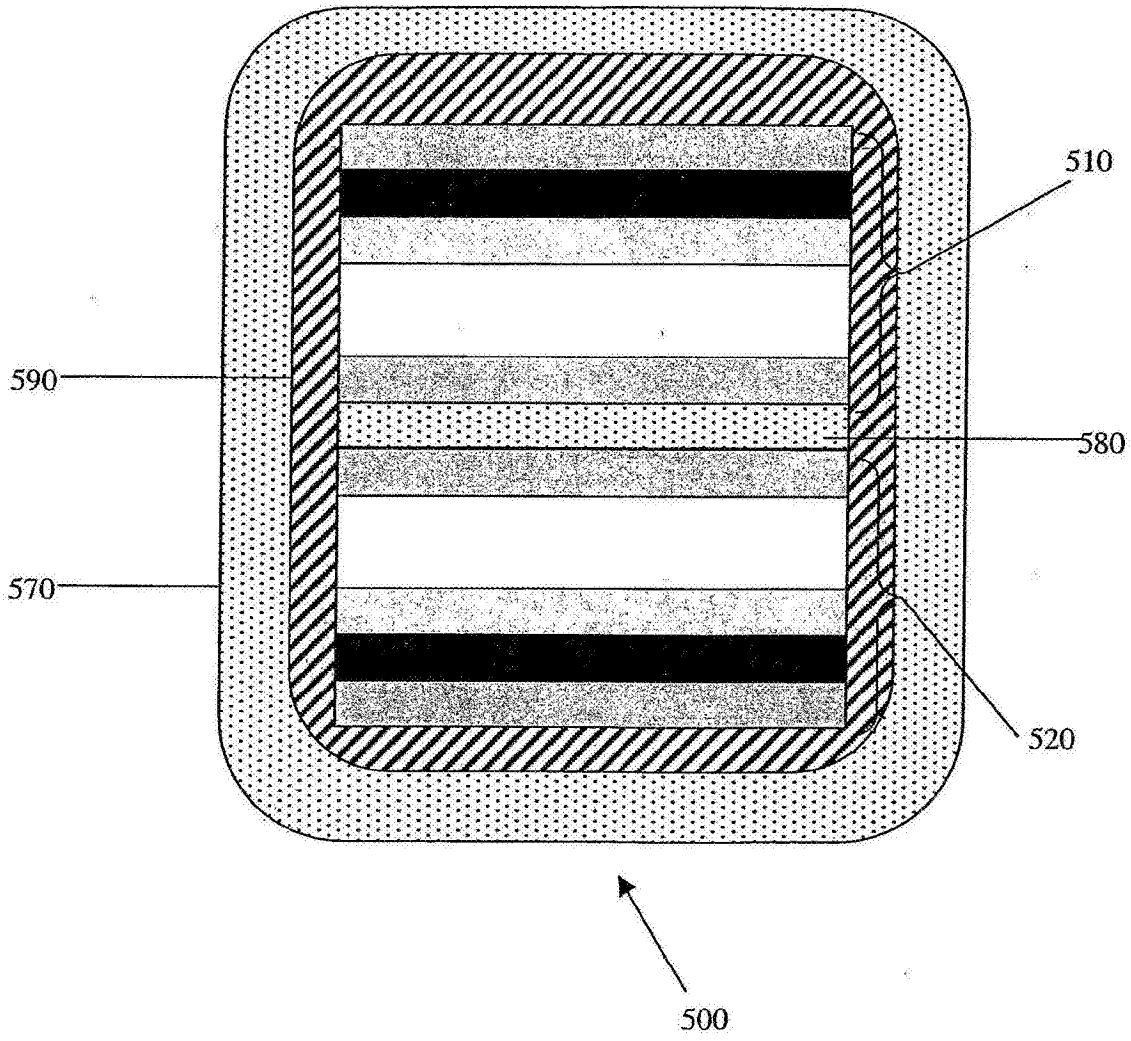


图5A

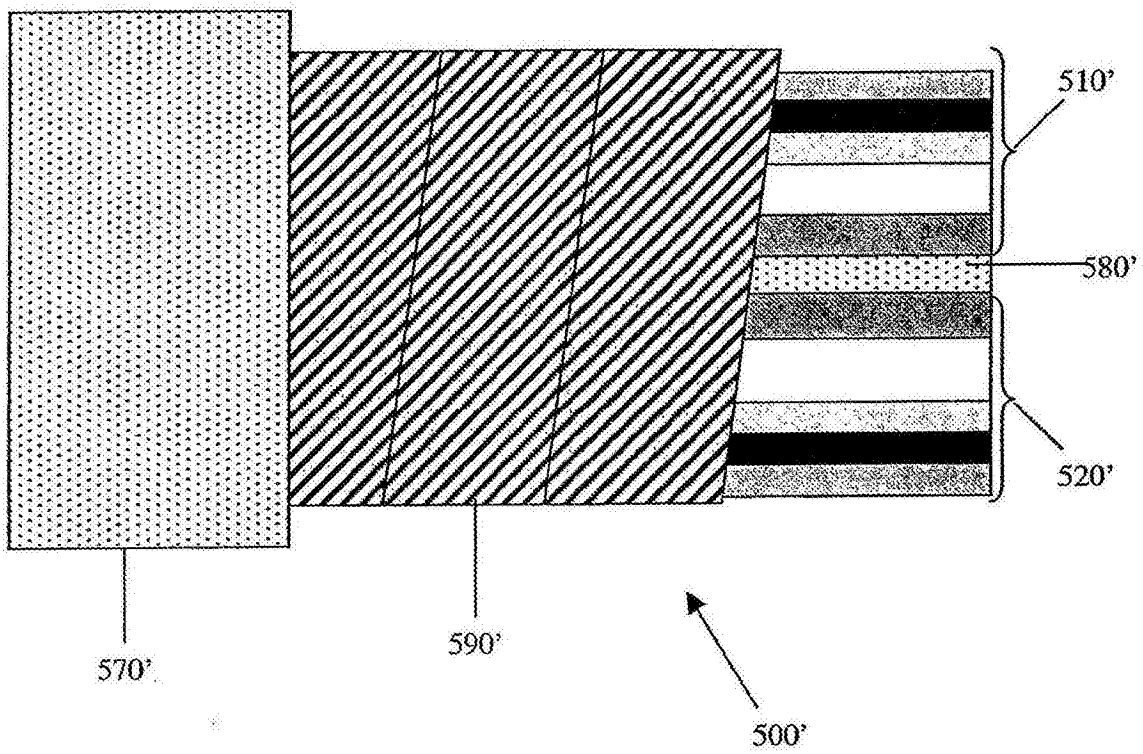


图5B

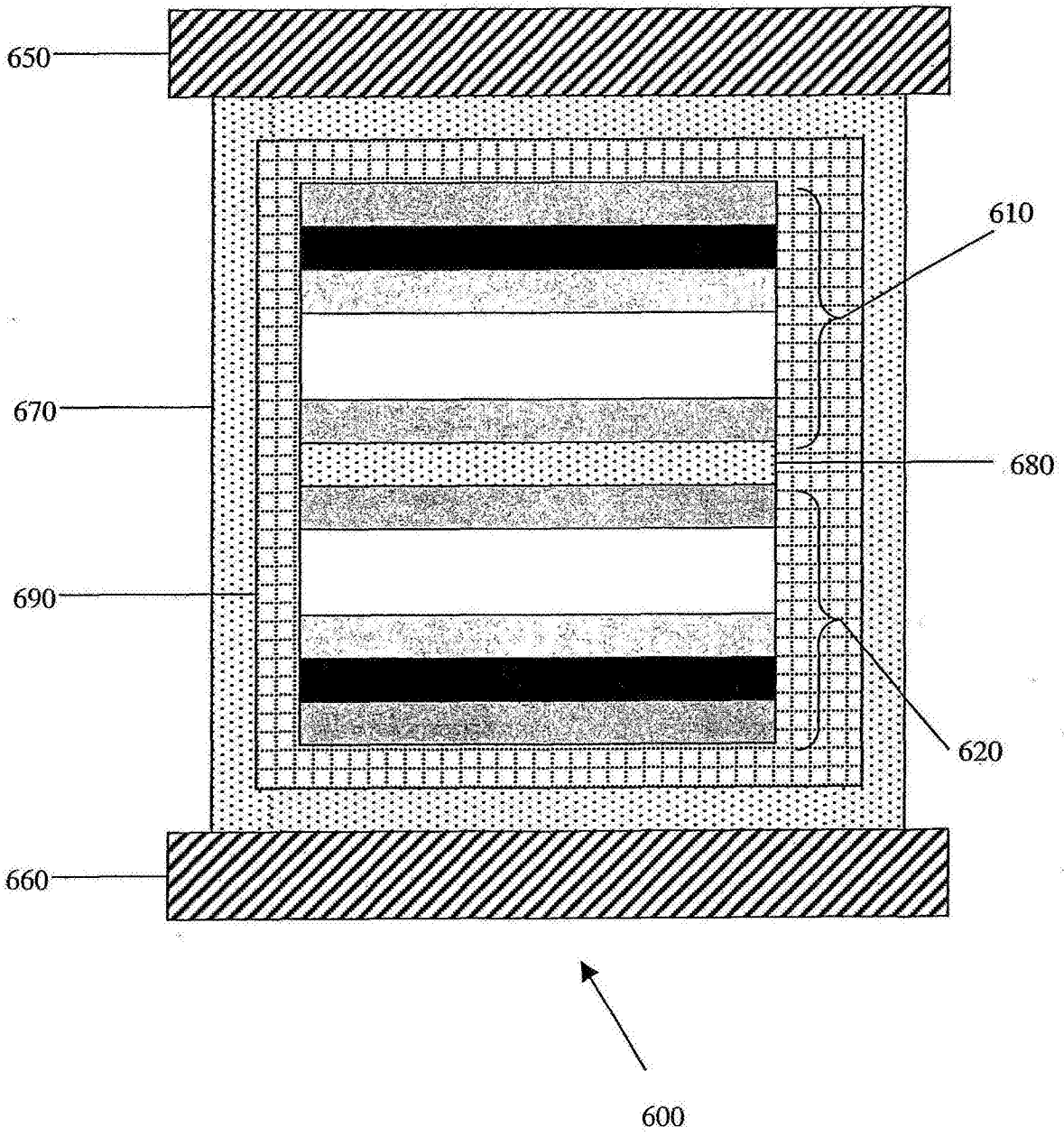


图6

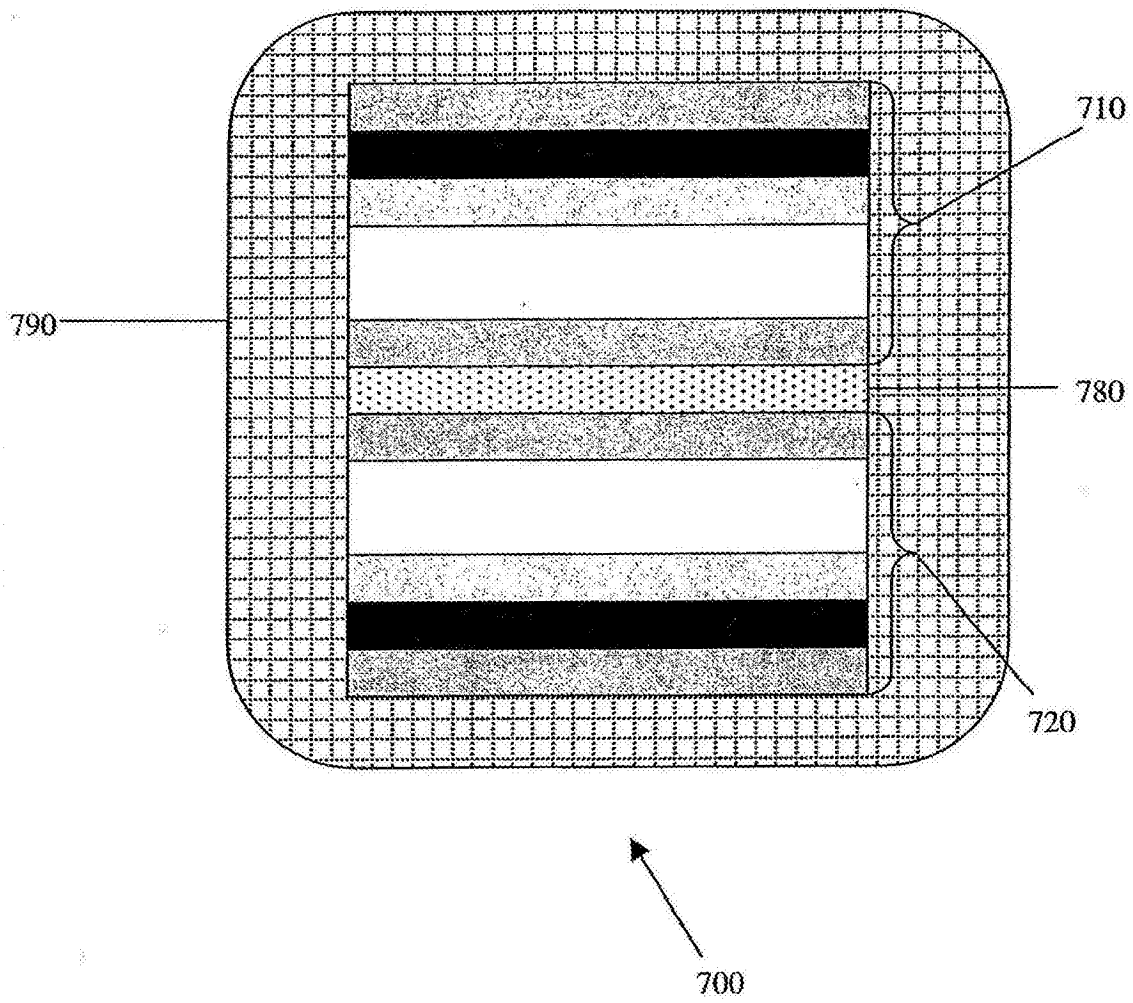


图7

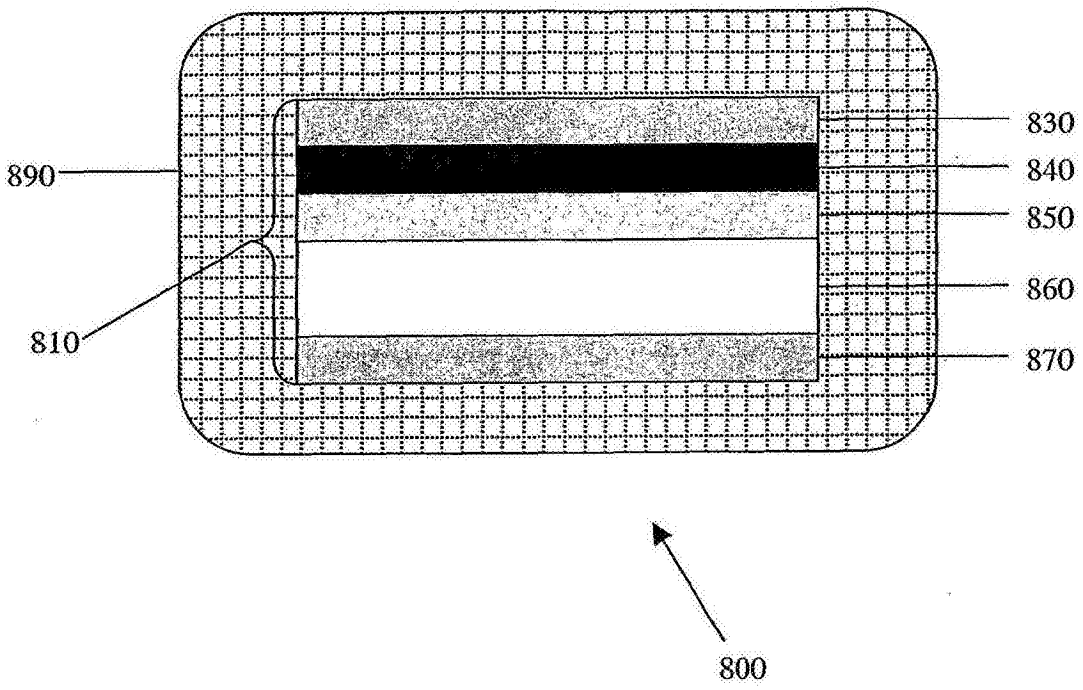


图8

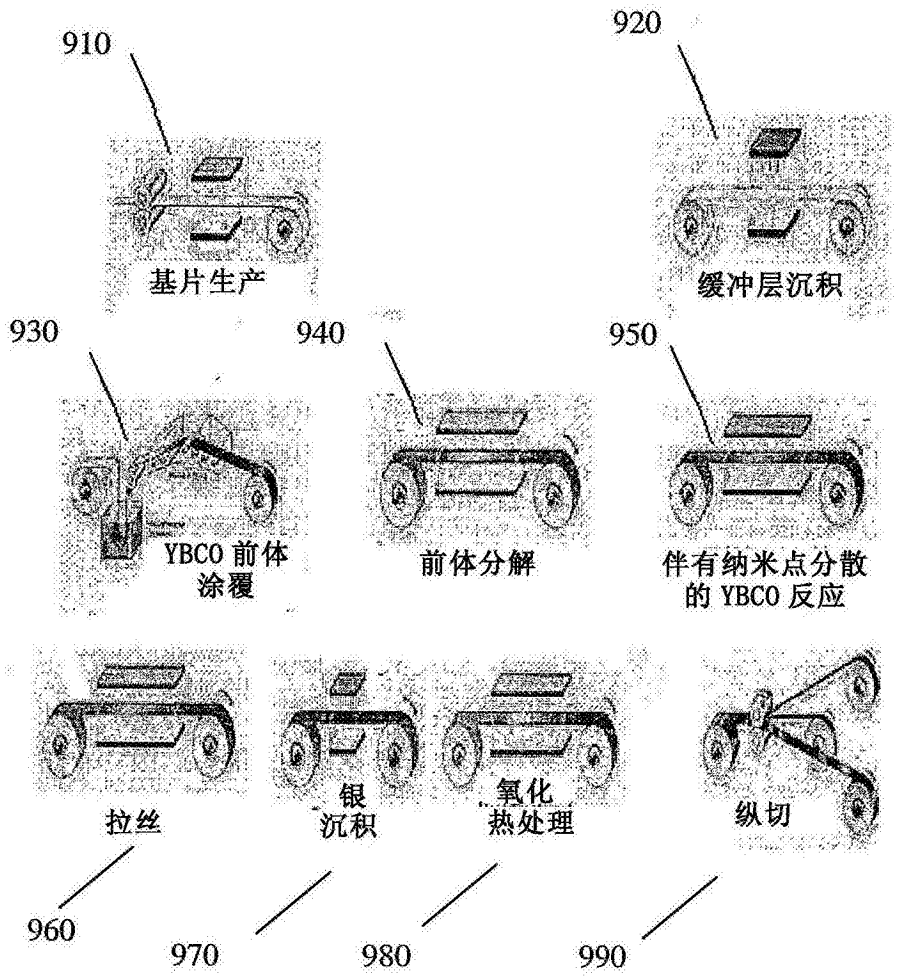

910
基片生产
920
缓冲层沉积
930
YBCO 前体
涂覆
940
前体分解
950
伴有纳米点分散
的 YBCO 反应
拉丝
960
银
沉积
970
氧化
热处理
980
纵切
990

图9