



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102105947 B

(45) 授权公告日 2013.04.03

(21) 申请号 200980128997.6

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009.07.22

US 2006/0073979A1, 2006.04.06, 第 [0051]~[0052]、[0065]~[0066]、[0072]~[0073] 段, 图 1、5A、5B、6.

(30) 优先权数据

12/178,469 2008.07.23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.01.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/051392 2009.07.22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/011739 EN 2010.01.28

(73) 专利权人 美国超导体公司

地址 美国马塞诸塞州

(72) 发明人 亚历山大·欧托 彼得·D·安塔亚  
约翰·P·沃乔 亨利·C·瓦尔库尔

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 顾晋伟

(51) Int. Cl.

H01B 17/50 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图 8 页

## (54) 发明名称

用于高温超导体层合导线的双面接合

## (57) 摘要

本文公开了一种用于在保持导线的机械完整性的同时将两个层合导线接合在一起的双面接头。该双面接头可以接合具有锥形端的两个层合 HTS 导线，包括底带条和顶带条。在一个方面，层合接合的超导体导线包括超导体接头，所述超导体接头包括第一和第二超导体导线，每个导线包括层合层、覆盖层合层的衬底层、覆盖衬底层的缓冲层、覆盖缓冲层的超导体层、覆盖超导体层的间隔层和覆盖间隔层的层合层；与第一层合导线的第二层合层和第二层合导线的第二层合层电连接的第一 HTS 带条；以及邻近第一层合层的背衬带条。

CN 102105947 B

100

140
130
120
110

1. 一种用于 HTS 层合导线的双面接头, 其包括 :

第一层合 HTS 导线, 其具有横跨所述第一层合 HTS 导线的宽度的锥形端, 并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的缓冲层、覆盖所述缓冲层的超导体层、覆盖所述超导体层的间隔层以及覆盖所述间隔层的第二层合层;

第二层合 HTS 导线, 其具有横跨所述第二层合 HTS 导线的宽度的锥形端, 并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的缓冲层、覆盖所述缓冲层的超导体层、覆盖所述超导体层的间隔层以及覆盖所述间隔层的第二层合层, 其中所述第一层合 HTS 导线的锥形端与所述第二层合 HTS 导线的锥形端相邻且匹配;

第一 HTS 带条, 其与所述第一层合 HTS 导线的第二层合层和所述第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通; 以及

背衬带条, 其与所述第一层合 HTS 导线的第一层合层和所述第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近。

2. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条包括间隔层、覆盖所述间隔层的超导体层、覆盖所述超导体层的缓冲层和覆盖所述缓冲层的衬底层, 其中所述间隔层与所述第一层合 HTS 导线的第二层合层和所述第二层合 HTS 导线的第二层合层相邻且电连通。

3. 权利要求 2 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条还包括覆盖所述衬底层的层合层。

4. 权利要求 3 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条还包括介于导电间隔层和第一与第二层合 HTS 导线之间的第二层合层。

5. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条选择为在所述第一 HTS 带条的厚度的 50%~150% 内。

6. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条和所述背衬带条选择为在所述第一层合 HTS 导线和所述第二层合 HTS 导线的各自宽度的 90%~105% 内。

7. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条选择为使得对所述背衬带条施加 0.5% 拉伸应变的第一载荷处于对所述第一 HTS 带条施加 0.5% 拉伸应变所需的第二载荷的 30%~150% 范围内。

8. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条和所述第一 HTS 带条选择为使得对所述背衬带条和所述第一 HTS 带条的组合施加 0.5% 拉伸应变所需的第一载荷小于对所述第一层合 HTS 导线或第二层合 HTS 导线施加 0.5% 应变所需的第二载荷。

9. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述电连通包括熔融温度在 240°C 以下的金属。

10. 权利要求 9 的双面接头, 其中所述电连通包括熔融温度在 240°C 以下的合金。

11. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述电连通包括环境温度电阻率在  $50 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  以下的金属。

12. 权利要求 11 的双面接头, 其中所述电连通包括环境温度电阻率在  $50 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  以下的合金。

13. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述电连通为包括 Pb、Sn、Ag、Cu 或 In 中任意一种的金属。

14. 权利要求 13 的双面接头, 其中所述电连通为包括 Pb、Sn、Ag、Cu 或 In 中任意一种的合金。

15. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条包括第二 HTS 带条。

16. 权利要求 15 的双面接头, 其中所述第二 HTS 带条包括衬底层、覆盖所述衬底层的缓冲层、覆盖所述缓冲层的超导体层和覆盖所述超导体层的间隔层, 其中所述间隔层与所述第一层合 HTS 导线的第一层合层和所述第二层合 HTS 导线的第一层合层相邻且电连通。

17. 权利要求 16 的双面接头, 其中所述第二 HTS 带条还包括邻近所述衬底层的层合层。

18. 权利要求 17 的双面接头, 其中所述第二 HTS 带条还包括介于导电间隔层和第一与第二层合 HTS 导线之间的第二层合层。

19. 权利要求 16 的双面接头, 其中所述第一层合 HTS 导线和所述第二层合 HTS 导线各自还包括介于所述第一层合层和所述衬底层之间的非层合 HTS 导线, 其中所述非层合 HTS 导线包括覆盖所述第一层合层的第二间隔层、覆盖所述第二间隔层的第二 HTS 膜层、覆盖所述第二 HTS 膜层的第二缓冲层以及覆盖所述第二缓冲层的第二衬底层, 其中所述非层合 HTS 导线的第二间隔层与所述第一层合层电连通。

20. 权利要求 19 的双面接头, 其中所述第二 HTS 带条与所述第一层合层电连通。

21. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条包括含有铝、锌、铜、银、镍、铁、铬、铅、银或钼的金属。

22. 权利要求 21 的双面接头, 其中所述背衬带条包括含有铝、锌、铜、银、镍、铁、铬、铅、银或钼的合金。

23. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一层合 HTS 导线和所述第二层合 HTS 导线各自具有大于或等于 250 微米的厚度。

24. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一层合 HTS 导线和所述第二层合 HTS 导线各自具有大于或等于 300 微米的厚度。

25. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条的厚度小于 250 微米。

26. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条的厚度为 50 微米~200 微米。

27. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条的长度比所述背衬带条的长度长 2%~70%。

28. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述第一 HTS 带条的长度比所述背衬带条的长度长 20%~50%。

29. 权利要求 1 的双面接头, 其中各个所述锥形端相对于厚层合导线的角度为 3 度~50 度。

30. 权利要求 1 的双面接头, 其中各个所述锥形端的长度为 0.4cm~10cm。

31. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述 HTS 带条的长度为 2cm~26cm。

32. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述 HTS 带条的长度为 5cm~26cm。

33. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条的长度为 6cm~约 16cm。

34. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述背衬带条的长度为 1.5cm~25cm。

35. 权利要求 1 的双面接头, 其中各个所述层合 HIS 导线的层合体选自铜或含有锌、铅、银、锡、镍、铁和铝的合金的材料。

36. 权利要求 35 的双面接头, 其中各个所述层合 HIS 导线的层合体选自黄铜或不锈钢。

37. 权利要求 1 的双面接头, 其中在 77K 到 293K 的温度范围内通过所述接头的电阻小于  $3.0 \mu \Omega$ 。

38. 权利要求 1 的双面接头, 其中所述双面接头弯曲至 10cm 以下的直径不会在所述接

头中产生物理扭折。

39. 权利要求 1 的双面接头,其中所述双面接头弯曲至 10cm 以下的直径不会使临界电流下降超过 15%。

40. 权利要求 1 的双面接头,其中所述双面接头弯曲至 10cm 以下的直径不会使接头电阻增加超过 5%。

41. 权利要求 1 的双面接头,其中将所述双面接头螺旋卷绕在成形体上,其中所述成形体的直径为 5cm 以下,第一和第二厚层合导线中的轴向张力为 0.1kg ~ 7kg 并且螺距为至少 65mm,使得所述双面接头和所述成形体之间的间隙小于 1.5mm。

42. 一种用于 HTS 层合导线的双面接头,其包括:

第一层合 HTS 导线,其具有横跨所述第一层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端,并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层;

第二层合 HTS 导线,其具有横跨所述第二层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端,并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层,其中所述第一层合 HTS 导线的锥形第一端与所述第二层合 HTS 导线的成角锥形端相邻且匹配;

上载体,其与所述第一层合 HTS 导线的第二层合层和所述第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通;以及

下载体,其与所述第一层合 HTS 导线的第一层合层和所述第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近,

其中所述接头的材料和尺寸选择为提供用于所述第一层合 HTS 导线和所述第二层合 HTS 导线中的所述 HTS 膜的中性轴。

43. 一种用于 HTS 层合导线的双面接头,其包括:

第一层合 HTS 导线,其具有锥形第一端,并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层;

第二层合 HTS 导线,其具有锥形第一端,并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层,其中所述第一层合 HTS 导线的锥形第一端与所述第二层合 HTS 导线的锥形第一端相邻且匹配;

第一 HTS 带条,其与所述第一层合 HTS 导线的第二层合层和所述第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通;以及

背衬带条,其与所述第一层合 HTS 导线的第一层合层和所述第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近,

其中所述接头的材料和尺寸选择为提供跨接头的机械应力的连续性。

44. 一种超导电缆,其包括:

成形体;和

多个 HTS 导线,其中至少一个导线具有一个或更多个双面接头以及在各个所述双面接头和所述成形体之间的一个或更多个间隙,

其中所述一个或更多个双面接头包括:

第一层合 HTS 导线,其具有横跨所述第一层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端,并且包括

第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层；

第二层合 HTS 导线，其具有横跨所述第二层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端，并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层，其中所述第一层合 HTS 导线的锥形第一端与所述第二层合 HTS 导线的成角锥形端相邻且匹配；

上载体，其与所述第一层合 HTS 导线的第二层合层和所述第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通；以及

下载体，其与所述第一层合 HTS 导线的第一层合层和所述第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近。

45. 权利要求 44 的超导电缆，其中所述成形体的直径为 5cm 以下。

46. 权利要求 44 的超导电缆，其中所述间隙小于 1.5mm。

47. 权利要求 44 的超导电缆，其中将所述多个 HTS 导线螺旋卷绕在所述成形体上，其中轴向张力为 1kg ~ 5kg 并且螺距为 65mm 以上。

48. 一种卷绕超导导线的方法，包括：

接合一个或更多个 HTS 导线以形成一个或更多个双面接头；

将所述一个或更多个 HTS 导线以螺旋样式缠绕成形体；以及

在所述双面接头和所述成形体之间形成间隙，

其中所述一个或更多个双面接头包括：

第一层合 HTS 导线，其具有横跨所述第一层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端，并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层；

第二层合 HTS 导线，其具有横跨所述第二层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端，并且包括第一层合层、覆盖所述第一层合层的衬底层、覆盖所述衬底层的 HTS 膜层以及覆盖所述 HTS 膜层的第二层合层，其中所述第一层合 HTS 导线的锥形第一端与所述第二层合 HTS 导线的成角锥形端相邻且匹配；

上载体，其与所述第一层合 HTS 导线的第二层合层和所述第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通；以及

下载体，其与所述第一层合 HTS 导线的第一层合层和所述第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近。

49. 权利要求 48 的卷绕超导导线的方法，其中将所述多个 HTS 导线螺旋卷绕在所述成形体上，其中轴向张力为 1kg ~ 5kg 并且螺距为 65mm 以上。

50. 权利要求 48 的卷绕超导导线的方法，其中所述间隙小于 1.5mm。

## 用于高温超导体层合导线的双面接合

[0001] 本申请要求 2008 年 7 月 23 日提交的美国实用新型申请 No. 12/178469 的优先权，其内容在此全文并入。

[0002] 本发明根据 No. HSHQDC-08-9-00001 协议得到政府的支持。政府享有本发明的某些权利。

### 技术领域

[0003] 本申请涉及高温超导体领域。

### 背景技术

[0004] 高温超导体 (HTS) 材料提供在极低损失情况下载运极大量电流的手段。HTS 材料在冷却至临界温度以下时，对于直流电流流动失去全部电阻，对于交流电流流动失去几乎全部电阻。使用这类材料的 HTS 导线（措辞“导线”在本文中是指各种导体，包括带状导体）的开发有望产生新一代的高效、紧凑且环境友好的电力设备，其具有彻底改革电网、运输、材料加工等工业的潜力。但是，商业上可行的产品具有严苛的工程要求，这使得商业应用中的技术实施复杂化。

[0005] 在目前开发中的第二代 HTS 导线（涂层导体）技术中，HTS 材料通常为多晶的稀土 / 碱土 / 铜的氧化物，例如钇 - 钡 - 铜氧化物 (YBCO)。HTS 材料的载流能力与其晶体排列或织构密切相关。由相邻结晶超导体晶粒的错位所形成的晶界已知形成超导电流流动的障碍，但是该障碍随着排列或织构程度的提高而下降。因此，为将材料制成商业上可行的产品，例如 HTS 导线，超导材料必须在较长距离内保持高度的晶体排列或织构。否则，超导电载运能力（临界电流密度）将受到限制。

[0006] 在图 1 中示出典型的第二代 HTS 导线 100 的示意图。该导线包括衬底 110、缓冲层 120（其可包括多个缓冲层）、超导体层 130，和间隙或罩层 140，并且如下所述进行制造。应当注意的是，在该图和所有随后的图中，尺寸均非按比例绘制的。通过在柔性带形衬底 110 和缓冲层 120 上外延生长材料薄层 130 可以将超导体材料制成在大面积内具有高度晶体学排列或织构，带形衬底 110 和缓冲层 120 制成为最上层的表面在其表面上具有高度的晶体学织构。当结晶超导体材料在该表面上外延生长时，其晶体排列匹配衬底的织构而生长。换言之，衬底织构为结晶超导体材料的外延生长提供模板。此外，衬底为超导体层提供结构完整性。

[0007] 可以使衬底 110 和 / 或缓冲层 120 织构化以提供模板，该模板产生具有优异超导性质例如高临界电流密度的外延超导体层 130。在衬底中，尤其可以使用诸如镍、铜、银、铁、银合金、镍合金、铁合金、不锈钢合金和铜合金的材料。可以使用变形方法（例如包括轧制衬底和使衬底重结晶退火的方法）来织构化衬底 110。这样的方法的实例为轧制辅助的双轴织构化衬底 (RABiTS) 方法。在该情况下，大量金属可以通过变形加工和退火经济地进行加工并可获得高度织构。

[0008] 在具有其上生长超导体层 130 的合适结晶学模板的衬底 110 的表面上可以沉积或

生长一个或多个缓冲层 120。缓冲层 120 也可以提供防止来自衬底 110 的原子扩散进入超导体材料 130 的晶格中或者防止氧扩散进入衬底材料中的额外益处。这种扩散或“中毒”可以扰乱晶体排列,从而劣化超导体材料的电性能。缓冲层 120 也可以增强衬底 110 和超导体层 130 之间的粘合。而且,缓冲层 120 可以具有良好匹配于超导体材料的热膨胀系数。对于其中导线可能承受应力的商业应用技术实施而言,希望具有该特征,这是因为其可有助于防止超导体层与衬底分层。

[0009] 或者,可以使用非织构化衬底 110 例如 HASTELLOY,由 Haynes International, Inc. (Kokomo, In) 制造的耐蚀合金,以及通过诸如离子束辅助沉积 (IBAD) 或倾斜衬底沉积 (ISD) 的方法沉积的织构化缓冲层 120。附加的缓冲层 120 可以任选地外延沉积在 IBAD 或 ISD 层上以提供用于 HTS 层 130 外延沉积的最终模板。

[0010] 通过使用衬底 110 和一个或多个缓冲层 120 的适当组合作为模板,可以使超导体层 130 外延生长为具有优异的晶体排列或织构,还具有对于模板表面的良好粘合性,以及具有对来自衬底的原子毒害的充分屏障。超导体层 130 可以通过多种方法中的任一种进行沉积,所述方法包括金属有机沉积 (MOD) 法、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、脉冲激光沉积 (PLD)、热蒸发或电子束蒸发或其它适当方法。最后,可以在多层组合件上添加罩层 140,其有助于防止超导体层受到上方的污染。罩层 140 可以是例如银或银 - 金合金,并且可以通过例如溅射法沉积到超导体层 130 上。在层合之后进行纵切的情况下,罩层也可以包括附加的层合金属“稳定”层,例如铜或不锈钢层,其例如通过焊接与罩层结合形成间隔层。

[0011] 示例性的如此制造的多层 HTS 导线 100 包括含 5% 钨合金的镍的双轴织构衬底 110;顺序沉积的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、钇稳定的氧化锆 (“YSZ”) 和  $\text{CeO}_2$  的外延缓冲层 120;YBCO 的外延层 130;和 Ag 的间隔层 140。这些层的示例性厚度为:衬底为约 25 ~ 75 微米、缓冲层每层为约 75nm、YBCO 层为约 1 微米以及间隔层为约 1 ~ 3 微米。因此,使用诸如上述技术已制造出长达 100m 的 HTS 导线 100。

[0012] 在使用过程中,期望 HTS 导线能够承受弯曲应变。弯曲导致在弯曲处的外凸表面上的拉伸应变和在弯曲处的内凹表面上的压缩应变,由此使得 HTS 层经受取决于导线弯曲方向的拉伸或压缩应变。尽管适量的压缩应变的确能够提高 HTS 层的载流能力,但一般而言整个组合件经受应力(尤其是重复应力)会使导线存在机械受损的风险。例如,裂缝可在 HTS 层中形成并传播,使其机械和电性能劣化,或者不同的层会彼此分层或与衬底分层。

[0013] 降低 HTS 层中应力的方法在例如美国专利 6,745,059 和美国专利 6,828,507 中有所披露。例如,可选择与衬底具有类似厚度和机械特征的铜条,将其接合到插入物的上表面上。这将 HTS 层大致包夹在整个结构的中间,因此如果组合件弯曲,则 HTS 层既不在弯曲处的外表面,也不在弯曲处的内表面。也可以将两个这种组合件在它们各自的铜条处接合在一起形成单一的 HTS 导线组合件。在这种情况下,两个衬底朝外,并且铜条在组合件的中间。在这种情况下,第二组合件的加入提供额外的载流能力;然而,与 HTS 层的电接触需要将导线劈开,或者部分移除接触部分中的插入物之一。

[0014] 涂层导体 HTS 导线的另一个问题在于导线在使用时的环境污染。环境暴露可以使 HTS 层的电性能缓慢劣化。此外,在与导线接触的低温液体例如液氮的存在下,液体可以扩散进导线内的孔中,并在升温时会形成可损害导线的“气球”。希望密封导线以防止 HTS 层的环境暴露或者液体冷却剂渗入导线中。对 HTS 组合件的密封描述于例如美国专利

6,444,917 中。

[0015] 近年来涂层导体方法在建立加强带的大长度制造方面取得很大进展。然而,如果能够经由机械稳健且符合严密几何公差的低电阻接头将这些带制成任意所需长度,则将大大提高它们的实用性。

[0016] HTS 导线必须在现场相互连接并且连接至终端和引线。同样,可采用工厂接合来提高产率和导线质量,从而降低导线价格并且使得能够运输长度超过固有制造限度的导线。这些接合必须符合与导线类似的要求。

[0017] 早期的接合是搭接接头。搭接接头是将两片材料通过使它们重叠来进行连接的方法。因而,在 HTS 导线的情况下,可以通过使导线端部在设定距离内重叠,而后将导线焊接在一起连接两个 HTS 导线。搭接接头方法产生为原导线厚度的约 2.0 到 2.2 倍的接合处。

[0018] 尽管搭接方法对于第一代导线或带是可行的,但是绝缘层位于 YBCO 膜和衬底之间的第二代带需要使用面对面的带条或在各端具有搭接接头的导电桥以保持所接合的母线的原取向并且使接合电阻最小化。共同未决的美国申请序列号 No. 11/880,586 中更详细地公开了导电桥接,其公开内容通过引用全文并入。但是,导电桥结构具有简单搭接接头的两倍长度,这是因为基本上必须制造两个搭接接头,例如带条的每一端有 1 个接头,使得接合电阻加倍,并且在导线中每次接合引入两个凸块。当使用第一代导线时,如果导电桥的材料与母线相同,则接合处通常为母线厚度的 2.0 到 2.2 倍。接合处的厚度和机械性质应当与母线相似,这对布缆是较好的,因为较硬的厚区域在布缆中需要更大的张力,提高了弯曲时接合处裂开的可能性,并且长度尽可能地小以使电缆节距的局部偏差最小化。为了使电缆中的导线充分稳定,对较厚层合带的需求加剧了这些问题。因此,存在对物理和机械上近乎对称的(双面的)、机械上稳健又紧凑的接头的需求,该接头对于每次接合仅需一个接头,同时仍保留各个接合导线的机械和电性能。

## 发明内容

[0019] 鉴于这些考虑因素,一个或多个实施方案涉及一种接合技术,其速度是用于制造双搭接导电桥接合的技术的两倍,提供在其轴周围具有对称的机械响应并且改善接合稳健性、同时降低接合劲度的导线。

[0020] 本文描述了用于厚超导体导线的两面、低成本、低电阻、机械稳健、薄且几何形状均匀的接头。

[0021] 本文公开的实施方案涉及一种用于 HTS 层合导线的双面接头,其中该双面接头包括:第一层合 HTS 导线,其具有横跨第一层合导线的宽度的锥形端,并且包括第一层合层、覆盖第一层合层的衬底层、覆盖衬底层的缓冲层、覆盖缓冲层的超导体层、覆盖超导体层的间隔层和覆盖间隔层的第二层合层;第二层合 HTS 导线,其具有横跨第二层合导线的宽度的锥形端,并且包括第一层合层、覆盖第一层合层的衬底层、覆盖衬底层的缓冲层、覆盖缓冲层的超导体层、覆盖缓冲层的间隔层和覆盖间隔层的第二层合层,其中第一层合 HTS 导线的锥形端与第二层合 HTS 导线的锥形端相邻且匹配;第一 HTS 带条,其与第一层合 HTS 导线的第二层合层和第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通;以及背衬带条,其与第一层合 HTS 导线的第一层合层和第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近。

[0022] 第一 HTS 带条可以包括间隔层、覆盖间隔层的超导体层、覆盖超导体层的缓冲层

和覆盖缓冲层的衬底层，其中间隔层与第一层合 HTS 导线的第二层合层和第二层合 HTS 导线的第二层合层相邻且电连通。另外，第一 HTS 带条可以包括覆盖衬底层的层合层和 / 或介于导电间隔层和第一与第二 HTS 导线之间的第二层合层。

[0023] 所述背衬带条可以选择为在第一 HTS 带条的厚度的约 50%～约 150% 或者约 90%～约 105% 内，和 / 或可以包括含有铝、锌、铜、银、镍、铁、铬、铅、银或钼的合金或金属。第二 HTS 带条可以包括衬底层、覆盖衬底层的缓冲层、覆盖缓冲层的超导体层和覆盖超导体层的间隔层，其中间隔层与第一层合 HTS 导线的第一层合层和第二层合 HTS 导线的第一层合层相邻且电连通。第二 HTS 带条还可以包括邻近衬底层的层合层和 / 或介于导电间隔层和第一与第二 HTS 导线之间的第二层合层。另外，背衬带条可以选择为使得对背衬带条施加 0.5% 拉伸应变的第一载荷在对第一 HTS 带条施加 0.5% 拉伸应变所需的第二载荷的 30%～150% 范围内。此外，背衬带条和第一 HTS 带条可以选择为使得对背衬带条和第一 HTS 带条的组合施加 0.5% 拉伸应变所需的第一载荷小于对第一层合导线或第二层合 HTS 导线施加 0.5% 应变所需的第二载荷。

[0024] 在一个或多个实施方案中，电连通可以包括熔融温度在 240°C 以下的金属或合金，并且所述金属或合金可以具有  $50 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  以下的环境温度电阻率。此外，该金属或合金可含有 Pb、Sn、Ag、Cu 或 In 中任意一种。

[0025] 在一个或多个实施方案中，第一层合 HTS 导线和第二层合 HTS 导线各自还包括介于第一层合层和衬底层之间的非层合 HTS 导线，其中非层合 HTS 导线包括覆盖第一层合层的第二间隔层、覆盖该间隔层的第二 HTS 膜层、覆盖第二 HTS 膜层的第二缓冲层以及覆盖第二缓冲层的第二衬底层，其中非层合 HTS 导线的间隔层与第一层合层电连通。另外，第二 HTS 带条可以与第一层合层电连通。

[0026] 在一些实施方案中，第一层合 HTS 导线和第二层合 HTS 导线各自的厚度大于或等于约 250 微米，或者大于或等于约 300 微米。此外，第一 HTS 带条的厚度可以小于约 250 微米或为约 50 微米～约 200 微米。在一些实施方案中，第一 HTS 带条可以比背衬带条的长度长约 2%～约 70% 和 / 或比背衬带条的长度长约 20%～约 50%。

[0027] 在一些实施方案中，各个锥形第一端相对于厚层合导线的角度为约 3 度～约 50 度。此外，锥形端的长度可以为约 0.4cm～约 10cm。HTS 带条的长度可为约 2cm～26cm 或者约 5cm～26cm。背衬带条的长度可为约 6cm～约 16cm 或约 1.5cm～25cm。

[0028] 在一个或多个实施方案中，各个层合导线的层合体可以选自黄铜、不锈钢、铜或含有锌、铅、银、锡、镍、铁和铝的合金的材料。

[0029] 在一个或多个实施方案中，在 77K 到 293K 的温度范围内通过接头的电阻可以小于  $3.0 \mu \Omega$ 。

[0030] 在一个或多个实施方案中，双面接头弯曲至 10cm 以下的直径不会在接头中产生物理扭折，临界电流不会下降超过 15%，接头电阻不会增加超过 5%。此外，将双面接头螺旋卷绕到成形体上，其中所述成形体的直径为 5cm 以下，第一和第二厚层合导线中的轴向张力为约 1kg～5kg 并且螺距为至少 65mm，使得双面接头和成形体之间的间隙小于 1.5mm。

[0031] 在一个或多个实施方案中，用于 HTS 层合导线的双面接头包括：第一层合 HTS 导线，其具有横跨第一层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端，并且包括第一层合层、覆盖第一层合层的衬底层、覆盖衬底层的 HTS 膜层以及覆盖 HTS 膜层的第二层合层；第二层合 HTS 导

线,其具有横跨第二层合 HTS 导线的宽度的锥形第一端,并且包括第一层合层、覆盖第一层合层的衬底层、覆盖衬底层的 HTS 膜层以及覆盖 HTS 膜层的第二层合层,其中第一层合 HTS 导线的锥形第一端与第二层合 HTS 导线的成角锥形端相邻且匹配;上载体,其与第一层合 HTS 导线的第二层合层和第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通;以及下载体,其与第一层合 HTS 导线的第一层合层和第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近,其中所述接头的材料和尺寸选择为提供用于第一层合 HTS 导线和第二层合 HTS 导线中的 HTS 膜的中性轴。

[0032] 在一个或多个实施方案中,用于 HTS 层合导线的双面接头包括:第一层合 HTS 导线,其具有锥形第一端并且包括第一层合层、覆盖第一层合层的衬底层、覆盖衬底层的 HTS 膜层以及覆盖 HTS 膜层的第二层合层;第二层合 HTS 导线,其具有锥形第一端并且包括第一层合层、覆盖第一层合层的衬底层、覆盖衬底层的 HTS 膜层以及覆盖 HTS 膜层的第二层合层,其中第一层合 HTS 导线的锥形第一端与第二层合 HTS 导线的锥形端相邻且匹配;第一 HTS 带条,其与第一层合 HTS 导线的第二层合层和第二层合 HTS 导线的第二层合层电连通;以及背衬带条,其与第一层合 HTS 导线的第一层合层和第二层合 HTS 导线的第一层合层邻近,其中所述接头的材料和尺寸选择为提供跨接头的机械应力的连续性。

[0033] 另一方面涉及一种超导电缆,其包括具有 5cm 以下直径的成形体和多个 HTS 导线,其中至少一个导线具有一个或更多个根据本文公开的实施方案的双面接头以及在各个双面接头和成形体之间的一个或更多个间隙,其中所述间隙小于 1.5mm。超导电缆可具有螺旋卷绕成形体的多个导线,其中轴向张力为约 0.1kg 到约 7kg、优选约 5kg,并且螺距为 65mm 以上。

[0034] 另一方面涉及一种卷绕导线的方法,包括接合一个或更多个 HTS 导线以形成一个或更多个根据本文公开的实施方案的双面接头,将一个或更多个 HTS 导线以螺旋样式缠绕在成形体上并且在双面接头和成形体之间形成间隙,其中所述间隙小于约 1.5mm。在该方法的一个或多个实施方案中,将多个导线螺旋卷绕在成形体上,其中轴向张力为约 0.1kg ~ 约 7kg 并且螺距为 65mm 以上。

[0035] 措词“HTS 导线”或“HTS 带”旨在表示用于载流的多层结构。所述导线或带可以基本上密封或与环境隔离。HTS 导线或带通常包括衬底、一个或多个缓冲层、超导体层、间隔层以及任选地可认为是间隔层的一部分的稳定层。通常在该 HTS 导线或带中,超导体层可通过缓冲层(多层)与金属衬底隔离。然而,如果使用导电缓冲层,则超导体层可以与金属衬底电连接。或者,导电间隔层可以与超导体层和衬底二者接触,并提供这两者之间的电接触。

[0036] 措词“HTS 膜”旨在表示不涉及机械载体或密封的 HTS 导线或带的层。通常,HTS 膜包括一个或多个缓冲层、超导体层和间隔层。

[0037] 措词“密封的”旨在表示基本上被包围且基本上与环境隔离。措词“密封的”可以包括,但无需包括,在正常环境下对于气体或液体渗透的基本不渗透性。

[0038] 电缆线的典型操作压力为至多约 20bar,但是导线在高达 30bar 的测试下通常是可靠的。

[0039] 措词“ $I_c$ ”是指超导导线的临界电流。临界电流是超导体可以容纳的最大电流。如果超导体中的电流超过了临界电流,则超导导线丧失其超导性。

[0040] 术语“锥形端”是指沿着超导导线的宽度的锥形,其中沿着该锥形,导线的宽度变

化而导线的厚度保持恒定。

[0041] “扭折”是指导线中直径小于 3cm 的局部弯曲。

## 附图说明

[0042] 在附图中：

[0043] 图 1 是典型的 HTS 导线的截面图。

[0044] 图 2 是根据本发明的一个或多个实施方案的具有锥形端的层合 HTS 导线的透视侧视图。

[0045] 图 3 是根据本发明的一个或多个实施方案的通过顶带条和底带条接合至第二层合 HTS 导线的第一层合 HTS 导线的截面图。

[0046] 图 4 是根据本发明的一个或多个实施方案的通过第一 HTS 带条和底带条接合至第二层合 HTS 导线的第一层合 HTS 导线的截面图。

[0047] 图 5 是根据本发明的一个或多个实施方案的通过第一 HTS 带条和第二 HTS 带条接合至第二层合 HTS 导线的第一层合 HTS 导线的截面图。

[0048] 图 6 是根据本发明的一个或多个实施方案的 4 层层合 HTS 导线的截面侧视图。

[0049] 图 7 是用于制造两根 HTS 导线并且将它们用根据本发明的一个或多个实施方案的双面接头接合在一起的方法的流程图。

[0050] 图 8(a) 是描述根据本发明的一个或多个实施方案,在 LN2 PT 中的 Ic 保持以及对于 HTS 导线的布缆循环测试的图。

[0051] 图 8(b) 是描述根据本发明的一个或多个实施方案,通过 LN2 PT 的归一化接合电阻以及对于 HTS 导线的布缆循环的图。

[0052] 图 9(a) 是根据本发明的一个或多个实施方案,对于 0.4mm 厚黄铜层合的电缆线接头的相对于成形体直径的保持 Ic 的图,其中初始平均 Ic 为 77.2A。

[0053] 图 9(b) 是根据本发明的一个或多个实施方案,对于 0.4mm 厚黄铜层合的电缆线的相对于成形体直径的最终和初始接合电阻之比的图,其中初始平均接合电阻在 77K 下为  $0.39 \mu \Omega$ 。

[0054] 发明详述

[0055] 层合高温超导体 (HTS) 导线在接头处接合在一起以形成任意长的导线。各个 HTS 导线具有与另一 HTS 导线相匹配的锥形边缘。顶带条和底带条提供机械稳定性,因此接头可以被折曲或弯曲,而不会破坏导线之间的电连接并且不会损害导线的 HTS 层。顶带条或底带条之一或二者具有 HTS 带条。此外,本文公开的实施方案降低了用于超导电线的电缆或线圈绕组的张力、降低了对线圈和电缆的凸块影响、保留了通过接头的 HTS 导线取向并且提供通过接头的缓和的机械响应(降低扭折和电流劣化的可能性)。在几何和材料选择方面的灵活性提供对于不同导线和应用的优化版本。

[0056] 图 2 说明具有锥形端 250 的层合 HTS 导线 200。层合 HTS 导线 200 包括第一层合层 210、衬底层 220、缓冲层 225、超导体层 230、间隔层 235 和第二层合层 240。层合导线 200 包括与第二层合 HTS 导线(未示出)的互补锥形端配对的锥形端 250。本文使用的术语“互补的”或“配对的”旨在表示两个导线的锥形端类似但方向相反,因而当将锥形端彼此相对放置时,两个锥形形成尺寸(例如,宽度、厚度)与 HTS 导线基本类似的接头区域。第一层

合层 210 和第二层合层 240 可以是黄铜、不锈钢、铜或含有锌、铅、锡、镍、铁或铝的合金，并且可以为导线提供加强作用。缓冲层 225 和间隔层 235 基本上与参照图 1 所讨论的缓冲层 120 和间隔层 140 相类似。衬底层 220 类似于图 1 所示且在上文讨论的 HTS 导线中的衬底层 110，并且可以是例如具有 5% 钨合金的镍的双轴组织构衬底。HTS 膜层包括顺序沉积的缓冲层 225，例如  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、YSZ 和  $\text{CeO}_2$  的外延沉积层；HTS 氧化物层 230，例如 YBCO 的外延层（超导体层 230）；和间隔层 235，例如如图 1 所示的 Ag 和焊料，如上所述。电流由超导体层 230 所载运。

[0057] 锥形端 250 可以具有多种角度，从 3 度到 50 度，优选角度为约 5 ~ 约 10 度。锥形端 250 的长度（取决于锥角和导线厚度）可以为约 0.4cm ~ 约 10cm，优选约 1cm ~ 约 5cm。第二 HTS 导线（未示出）可具有互补的锥形端以与该 HTS 导线 200 的锥形端 250 配对。锥形端 250 的使用减小了接头的轮廓。因为导线的两个部分配对而不是相互叠置，因此导线的轮廓并没有在接合位点处加倍。相反，甚至在使用两个支撑带条时，导线在接合位点处的厚度轮廓也小于原导线的厚度轮廓的 2 倍，优选不超过厚度的 1.6 倍。

[0058] 层合 HTS 导线 200 可以是厚的层合 HTS 导线，具有由层合体的增加厚度所引起的附加厚度。厚的层合 HTS 导线是厚度为至少 250 微米、优选大于 300 微米，例如 360 微米 ~ 440 微米或 550 微米 ~ 650 微米的导线。薄的层合 HTS 是厚度小于 250 微米、优选约 50 微米 ~ 约 200 微米的导线。可以使用厚的层合导线，例如作为限流导线。厚的层合导线优选用于（1）提高电和热稳定性，（2）降低由于较大热容所致的在错误电流的情形中的温升，（3）提高对于导致弯折的轴向压缩应变的耐受性，（4）提高轴向拉伸载荷的耐受性和应力耐受性，以及（5）提高对于冲击或表面接触劣化的耐受性。

[0059] 较厚的层合材料提供具有提高稳健性的 HTS 导线，这对于其中导线在合股以及使用中经受复杂扭转、弯曲和轴向应力以及应变的多次循环的布缆应用是重要的。层合体的附加覆盖层的应用适用于压缩应变，这可以使导线局部变形以贴合包裹其的圆柱形电缆成形体表面上的任何不规则之处。

[0060] 较厚的带还表现出对于轴向压缩应力 / 应变条件（这是弯曲电缆内侧上的典型条件）下的弯折大得多的耐受性。然而，随着导线和接头厚度增加，它们的弯曲劲度按厚度的立方增加，迅速使得较厚的导线和接头难以布缆，除非层合体的韧度可以降低到退火状态。

[0061] 另外，厚的层合电缆更加稳健以允许成缆的 HTS 导线在使用过程中被弯曲和拖拉多次时能够经受应力和应变，而性能基本上不下降。除了卷绕之外，当弯曲和拖拉 HTS 导线时，弯曲电缆的外侧和内侧上的导线部分经受轴向拉伸和压缩应变。另外，一旦形成电缆，则电缆可以在高达约 20atm 的压力下用液氮冷却，使 HTS 导线暴露于低温和高压下。如果电缆在冷却后加热，则液氮气化，不再能够冷却电缆和相关的 HTS 导线。因而，HTS 导线在典型的电缆寿命过程中，即在冷却和加热阶段过程中可以经历多次热和压力循环。

[0062] 对于限流的电缆应用，层合带也起到散热片的作用，因此较厚材料的成比例的较高热容同样在故障期间使导线中的温升降低，从而改善导线的限流特性并且降低由故障引起的温升所导致的液氮沸腾的可能性。

[0063] 图 3 说明第一锥形端的层合 HTS 导线 200，其接合至第二锥形端的层合 HTS 导线 300（其具有第一层合层 310、衬底层 320、缓冲层 325、超导体层 330、间隔层 335 和第二层合层 340，类似于第一层合 HTS 导线 200）。第二层合 HTS 导线 300 的锥形端具有尖端 350，

接合接头具有从第二层合 HTS 导线 300 的尖端 350 延伸至第一层合 HTS 导线 200 的尖端 365(以虚线示出)的长度 360。接头长度 360 通常为约 1cm ~ 约 6cm。

[0064] 两根导线可以通过顶带条 370 和底带条 380(在本文中也称为“背衬带条”)保持在一起。使用具有锥形端和顶带条以及底带条的层合 HTS 导线产生的接头的厚度可小于单根导线厚度的 2 倍,优选为单个导线厚度的 1.6 倍以下。顶带条 370 可以与第一层合 HTS 导线 200 和第二层合 HTS 导线 300 的第二层合层电连通。底带条 380 可以与第一层合 HTS 导线 200 和第二层合 HTS 导线 300 的第一层合层 210、310 电连通。可以使用焊料层 372 作为电连通或电连接。焊料也可以用于连接两个 HTS 导线的锥形面。接头还包括在顶带条和底带条末端的低电阻焊料的边封 372。顶带条和底带条 370、380 中的每一个都可以由导电金属例如铝、黄铜、铜、银、镍、铁、不锈钢、铝合金、铜合金、银合金、镍合金、铁合金或其混合物构成。此外,顶带条和底带条 370、380 中的每一个都可以是 HTS 导线带条,如以下详细讨论的那样。

[0065] 在操作中,电流从第一超导体层 230 通过间隔层 235 流到第一层合 HTS 导线 200 的层合层 240 中,通过焊料 374,流入顶带条 370 中,然后通过焊料 374,流回到第二层合 HTS 导线 300 的层合层 340 中,并且通过间隔层 335,流回到第二超导体层 330 中。另外,某些电流可以从第一层合 HTS 导线的超导体层 230 直接流到第二层合导线的超导体层 330 中。相反,衬底层 220 和 320 以及缓冲层 225、235 具有较高的电阻,甚至可能是绝缘的,因此与导线的衬底侧 210、310 接触的底带条 380 将会是令人不能满意地抵抗性的,并且电流不会通过缓冲层 225 和衬底层 220 从超导层 230 流到第二导线 300 的底接头 380。

[0066] 这种低轮廓的双面接头特别可用于不对称的 HTS 导线,其中导线的一侧比另一侧具有低得多的电阻。连接两根这样的具有如图 3 所示的顶带条 370 的导线,使得电流通过两根导线 200、300 的各自的低电阻侧和顶带条 370 流动,以及维持导线的整个对称性,使得衬底 220、320 将通常保持在接头两侧上的导线的相同侧上。相反,两根导线之间的简单搭接会导致衬底在接头任一侧上的导线的相对侧上,两根导线之间的对接将显示出高电阻系数以及低机械稳定性。

[0067] 顶带条和底带条的另一方面在于所述接头具有结构对称性。在层合 HTS 导线之上和之下的接头的对称性,改善了卷绕和布缆操作并且提高接头的强度和稳定性。顶带条 370 和底带条 380 可具有相同长度或不同长度。通常,顶带条 370 和底带条 380 的长度为约 1.5 英寸 ~ 约 30 英寸。顶带条 370 可比底带条 380 更长。例如,顶带条的长度可以比底带条的长度长约 2% ~ 约 70%,优选比底带条的长度长约 20% ~ 约 50%。例如,顶带条 370 可以为约 6cm ~ 约 24cm,而底带条 380 可以为约 6cm ~ 约 16cm。示例性的长度组合在下表 1 以及下表 2 和下表 3 中:

表1：示例性的顶带条和底带条长度

[0068]

顶带条长度 (cm)	底带条长度 (cm)
8	6
24	16
8	6
6	6

[0069] 顶带条和底带条各自的厚度可小于约 250 微米, 优选约 30 微米~约 200 微米。底带条可以选择为是顶带条厚度的约 50%~约 150%。另外, 顶带条和底带条可以选择为是第一层合 HTS 导线和第二层合 HTS 导线的宽度的约 90%~约 105%。通过接头或接合处的正常状态电阻通过增加的长度而下降, 但当长度增加时, 劲度也相应增加。

[0070] 接头自身可以较长, 提供长的电路径, 即大的接触面积, 在其上电流从第一层合 HTS 导线 200 转移到顶带条 370 中, 然后进入第二层合 HTS 导线 300 中, 并由此降低接头的电阻。对于接头长度的限制因素是锥形边的角度。例如, 接头 360 的长度可为 1.5cm ~ 约 40cm。这种方式, 尽管接头可能不如单一 HTS 导线那样导电, 但是接头的电阻可被制得足够低以允许接合的导线运载正常工作的电流。

[0071] 如上所述, 低电阻焊料 374 提供顶带条 370 和第二层合层 240、340 之间以及底带条 380 和第一层合层 210、310 之间的结合或电连通。在一些实施方案中, 电连通可以是熔融温度在 240°C 以下和 / 或环境温度电阻率在  $50 \mu \Omega \cdot cm$  以下的金属或合金。例如, 电连通可以为含有 Pb、Sn、Ag、Cu、In、Sb、Bi、As 或 Cd 中任意一种的合金或金属。在一些实施方案中, 焊料可以是 In、Pb-Sn 或 Pb-Sn-Ag。采用原位或熔融前施用的化学焊剂, 通过机械磨损导致的表面活化或通过诸如等离子体蚀刻的表面处理可以提高焊料 374 的润湿。自带条向导线的 4 个过渡区域可以任选通过从带条的末端的凸缘的顶部直到导线并沿着导线形成焊料边封或焊料“斜坡”372 进行处理。这基本上使端部对环境密封, 并且还由于锐利的凸缘降低了导线经受的应力和应变, 否则所述应力和应变在某些情况下可能导致扭折、分层和 / 或超导体层和其临界电流的劣化。但是, 如以下更详细描述的那样, 使用某些材料和体系结构减少了接头中的机械应力, 从而在一些应用中排除了对提供焊料边封的需求。

[0072] 然而, 要注意, 例如图 3 中图示的焊料“斜坡”372 无需包含在所有实施方案中。例如, 带条 370、380 的端部可以改为用任意形状的焊料珠来密封。或者, 例如, 带条 370、380 的端部根本不需要使用边封 372 进行密封, 而是可以利用填料的存在来密封所述端部。也可以使用另外的材料来提高填料对带条 370、380 的端部的粘合性, 因为不需要边封来运载电流。

[0073] 图 4 说明顶带条是第一 HTS 带条 400 的实施方案。HTS 带条 400 可包括任选的层合层 410、间隔层 415、超导体层 420, 缓冲层 430、衬底层 435 和任选的第二层合层 440。在

一个或多个实施方案中, HTS 带条 400 比 HTS 导线 200、300 更薄。例如, HTS 带条 400 可小于约 250 微米, 优选为约 50 微米~约 200 微米。超导体层 420 布置为使得超导体层 420 通过间隔层 415 和焊料 374 与第一层合 HTS 导线和第二层合 HTS 导线的超导体层 230、330 电连通。HTS 带条 400 的衬底 430 因而在空间上与 HTS 导线 200、300 隔开, 间隔层 415、超导层 420 和缓冲层 430 置于其间。HTS 带条 400 可以由与第一层合 HTS 导线 200 和第二层合 HTS 导线 300 相同或类似的材料构成。优选 HTS 带条 400 包括在高强度衬底上的 HTS 膜, 例如 HASTELLOY, 由 Haynes International, Inc. (Kokomo, IN) 制造的耐蚀合金, 或者由 American Superconductor (Devens, MA) 制造的 25 微米 316L 不锈钢每侧层合 HTS 带 (PN 8600)。HTS 带条 400 也可以是离子束辅助沉积“IBAD”涂层的导体 HTS 带条。另外, HTS 带条 400 可以是由 Superpower, Inc. (Schenectady, NY) 制造的 HTS 导线的一部分。HTS 带条 400 具有与顶带条 370 相似的长度和宽度。

[0074] 以类似于将顶带条连接至第二层合层的方式, 通过焊料带 374 可以将 HTS 带条 400 焊接到第一和第二层合导线的第二层合层 240 和 340。HTS 带条 400 也可以具有焊接斜坡 372。

[0075] 具有 HTS 带条 400 的接头的电阻率小于具有普通金属带条的接头电阻率 (图 3)。使用 HTS 带条 400 可以将通过接头电阻降至  $3.0 \mu \Omega$  ( $77K \sim 293K$ )。

[0076] HTS 带条 400 可以包括一个或多个层合条 410、440。第一层合条 440 可以覆盖衬底 435。第二层合条 410 可以位于间隔层 415 和第一与第二层合 HTS 导线 200、300 的第二层合层 240、340 之间。层合条或层 410、440 可以由黄铜、不锈钢、铜或含有锌、铅、银、锡、镍、铁或铝的合金构成并且可以加入以便为 HTS 带条 400 提供额外的机械强度。

[0077] 如果 HTS 带条是由前面的层合导线构造的, 则各根导线的一面上的层合条可以从各端预定的交叠区域移除或者降低厚度, 例如通过蚀刻、机械磨损或熔体剥离。层合条的移除或厚度下降使接头电阻下降, 这是因为层合条在接头的长度内可具有比希望的稍高的电阻率。或者, 层合条可以置于导线中或者加入到不具有层合条的导线中, 并且交叠接头可以在实际限度内延长以补偿由于另外的层合条的原因而引起的通过接头的电阻。如果期望较高电阻的接头 (故障电流限制器导线), 则可以在接合处之间使用不锈钢或其他高电阻金属层来提高接合处的整体电阻。同样, 例如, 电绝缘涂覆和 / 或密封的 HTS 导线可以使用文中所述方法连接。这里, 在接合操作之前或之中从交叠区域移除绝缘体。也可以在使接合接头绝缘和 / 或密封接合区域之后应用或重新应用绝缘体。

[0078] 在一些实施方案中, 底带条 380 也可以是如图 5 所示的 HTS 带条 500。底部 HTS 带条 500 可具有与顶部 HTS 带条 400 相同的性质和构造, 其包括任选的第一层合层 510、间隔层 515、超导体层 520、缓冲层 530、衬底层 535 和任选的第二层合层 540, 区别在于底部 HTS 带条 500 的间隔层可以朝向第一 HTS 导线 200 和第二 HTS 导线 300 的第一层合层 210 和第二层合层 310, 使得底部 HTS 带条 500 的罩层与第一和第二层合 HTS 导线 200、300 的层合层 210、310 电连通。底部 HTS 带条 500 也可以配置为具有以类似于将层合条插入顶部 HTS 带条 400 中的方式插入底部 HTS 带条 500 中的层合条。

[0079] 在图 6 所示的实施方案中, 第一层合 HTS 导线 200 和第二层合 HTS 导线是 4 层导线, 其除衬底层 220、320, 缓冲层 225、325 和超导体层 230、330 之外, 还包括间隔层 235、335, 覆盖第一层合层 210、310 的第二间隔层 600、605, 覆盖间隔层 600、605 的第二超导体

层 610、615，覆盖第二超导体层 610、615 的第二缓冲层 620、625，以及覆盖第二缓冲层 620、625 的第二衬底层 630、635。在该实施方案中，顶带条和底带条均为 HTS 带条 620、630。第二 HTS 带条 620 可以允许电流从第二间隔层 600 到第二 HTS 带条 620 到第二间隔层 605 的流动。选择 HTS 带条 620、630 的方向以提供通过带条的导电路径，如上所述那样。另外，如图 6 所示的 HTS 带条 620、630 不包含层合层。但是，如上所示，各个 HTS 带条层可以包括一个或多个层合层。

[0080] 在图 2-6 所述的实施方案中，材料和尺寸可以选择为提供用于层合导线中的 HTS 膜的中性轴。例如，可以调节顶带条和底带条的长度以及各个层合体的数量，以降低 HTS 膜上的机械应力。另外，材料和尺寸可以选择为提供第一和第二导线之间的机械连续性。

[0081] 在一个或多个实施方案中，顶带条和底带条的长度可以选择为提供接合处和层合 HTS 导线之间的渐进式机械性质转变，这进而使例如接合区域弯曲成  $30 \sim 100\text{mm}$  弯曲直径范围（文中扭折定义为接合或导线区域的某些部分局部弯曲成约  $3\text{cm}$  直径，通常低于  $1\text{cm}$  直径，即使整个区域的弯曲直径可以是  $5\text{cm}$  以上）时减轻扭折。例如，本文公开的双面接头在弯曲至  $10\text{cm}$  以下（例如  $5\text{cm}$  或  $3\text{cm}$ ）的直径时，不会在接头中产生物理扭折、不会使临界电流下降超过 15%，并且不会使接头电阻提高超过 5%。

[0082] 此外，使用前述接头的 HTS 导线，当用于超导电缆应用（其中超导导线在成形体周围卷绕以产生电缆）时，在电缆和成形体之间产生大于约  $2\text{mm}$  的大间隙。这些大间隙可以由接头或接合处中的劲度而产生并且可以削弱超导导线并负面影响电流流动。但是，在超导电缆应用中使用本文所公开的具有双面接头的 HTS 导线，可以减小导线和成形体之间的间隙大小，从而改善导线强度和电流性能。例如，当通过将一个或多个具有本文所公开的一个或多个双面接头的超导导线螺旋卷绕在  $5\text{cm}$  以下直径的成形体上而形成超导电缆时，接头区域和成形体之间的间隙可以小于  $1.5\text{mm}$ 。卷绕参数可以包括第一和第二层合 HTS 导线中的轴向张力为约  $0.1\text{kg} \sim 7\text{kg}$  并且螺距为  $65\text{mm}$  以上。

[0083] 背衬带条和第一 HTS 带条 400 可以选择为达到跨接头的最佳负载，以产生用于超导层的中性轴。产生用于超导层的中性轴在其成缆和扭曲时，即在布缆应用中正常运行过程中，降低超导层的应力和应变。这种正常运行过程中的超导层上的应力和应变的降低允许通过超导导线的最佳电流流动。例如，背衬带条可以选择为使得对背衬带条施加约  $0.3\% \sim 0.5\%$  拉伸应变的第一载荷在对第一 HTS 带条施加  $0.5\%$  拉伸应变所需的第二载荷的  $30\% \sim 150\%$  范围内。因而，对背衬带条施加相同应变的载荷可以不同于对 HTS 带条施加相同应变的载荷。另外，背衬带条和第一 HTS 带条可以选择为使得对背衬带条和 HTS 带条二者施加应变的载荷小于对层合 HTS 导线上施加相同应变所需的载荷。例如，对背衬带条和第一 HTS 带条的组合施加  $0.5\%$  拉伸应变所需的载荷小于对第一层合导线或第二层合 HTS 导线施加  $0.5\%$  应变所需的第二载荷。因而，第一 HTS 带条和背衬带条选择为使得它们基本上不会提高接头的劲度并且基本上不影响接头的机械连续性。

[0084] 在一些实施方案中，在从带条端到厚带延伸的过渡处的焊料斜坡可以提供通过接头的机械连续性。该斜坡是通过重熔焊料并且从带条端沿着厚带表面将珠粒拖拉约  $5 \sim 10\text{mm}$  而形成的。该斜坡提高了从厚的接合区域到层合 HTS 导线的机械性质的渐进式转变。

[0085] 在图 2-6 所述的实施方案中，可以处理衬底的背面（与 HTS 相反的面）以提高填料对衬底的润湿性。例如，如 2005 年 7 月 19 日提交的标题为“Architecture for High

Temperature Superconductor Wire”的美国专利申请 11/193,262 所述（其全部内容通过引用并入本文），一些有用的润湿层包括使用例如溅射法可涂覆到衬底上的 Ag、Cu、Ni、Ti 和 TiN。

[0086] 在其中当电流流经接头时电流通过层合条流动的实施方案中，层合条的表面可以在层合之前进行改性，以提高接头的电阻率和 / 或填料或焊料对层合条的接合强度。例如，对于 Cu 层合条而言，可以将诸如焊料或 Sn 的低熔点金属层施用到所述条中，以使得能够更快地结合。或者，例如，对于不锈钢层合条而言，可以施用 Ni 冲击 (strike) 层和纯 Sn 层，但是也可以使用其他低熔点合金。Ni 冲击层用于改善 Sn 对不锈钢的粘合性。Sn 层改善在后期层合到接合的超导体导线过程中焊料对不锈钢的可润湿性。Sn 层的厚度可以为，例如 40 微英寸到 200 微英寸以上，例如 50 微英寸。在施用 Ni 和 Sn 层之前，通过电、化学或机械方法清洁表面，例如通过使用完全活化的不锈钢熔剂或者通过用砂轮刮擦表面，制造不锈钢层合条。该制造使不锈钢活化，从表面上消除  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物，从而降低表面的电阻率。或者，例如，对于黄铜层合条而言，这样的严格的活化作用是不必要的。可以用温和清洁剂并镀有例如 Sn、Sn-Pb 或 Cu，清洁黄铜。

[0087] 在不同的实施方案中，不同的材料适合用作接头和 / 或导线中的填料和 / 或焊料。例如，尽管下述许多示例性的导线使用铟焊料，但 Sn-Pb 和 Sn-Pb-Ag 也可能是适合的。取决于用于增强组合件的层合条的填料，Sn-Pb 和 Sn-Pb-Ag 可具有类似的熔点和对填料而言类似的机械强度，从而减小焊料和填料之间的热和机械失配，所述失配在应力下会导致分层。例如，在所用的填料和焊料均为 Sn-Pb 的情况下，失配将可忽略不计，从而产生特别强的接合。因而在一些实施方案中，焊料“斜坡”372 无需具有如图 3 所示的相同构造来减轻超导体层的扭折、分层和 / 或劣化。

[0088] 有利的是产生具有较低电阻的接合，因为在电流通过接合的过程中其降低能量损失、冷却成本和局部过热。电连接材料的较低电阻降低了接合电阻。同时，如果接合是通过焊接方法实现的，则电连接材料的熔融温度必须足够低，从而不因过度熔化连接不同组合件的层合焊料而损害 HTS 材料（最高约 300°C）以及削弱厚层合带的结构完整性。

[0089] 例如，可以用在 170 ~ 180C 范围 (Sn-36% +/-3% Pb-2% +/-1% Ag) 内熔融的 Sn-Pb-Ag 基焊料制得层合 HTS 带。已经测试了可使用的具有较高熔融温度和较低电阻率的其它焊料。这些层合焊料包括在 215C ~ 225C 范围内熔融的 Sn-3.5% +/-1.5% Ag、在 212C ~ 222C 范围内熔融的 Sn-3.8% +/-1.5% Ag-0.7% +/-0.3% Cu，以及在 230 ~ 250C 范围内熔融的 Sn-5% +/-1.5% Sb。

[0090] 但是，接合处连接焊料需要熔融温度大致处于或低于层合焊料的熔融温度的材料。对于 Sn-Pb-Ag 层合焊料而言，如上所述的在 155 ~ 165C 范围内熔融的 In 基焊料和熔融温度为 170 ~ 180C 的层合焊料自身均可用作接合处焊料。因此上述焊料均可用作接合处焊料，只要层合焊料的熔融温度基本上等于或超过接合处焊料熔融温度即可。

[0091] 选择以上焊料还因为它们较低的电阻率，在环境温度下均不超过  $25 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，一部分低至  $12 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，以及它们较高的强度 (35 ~ 55MPa)。另外，还有利的是采用无铅焊料，例如 In，或以上列举的高熔融温度焊料。

[0092] 也可以使用同一焊料用于层合和接合，以限制接合处焊料 / 层合焊料兼容性和污染问题，这些问题可使接合处和导线的性能和可靠性劣化。总之，考虑的焊料范围是环境下

为  $10 \sim 25 \mu\Omega$ 、拉伸强度超过  $35 \text{ MPa}$  以及熔融温度在  $155^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$  范围内。

[0093] 图 7 说明用于生产图 2-6 中所示的接头连接 HTS 导线的示例性方法。首先, 制造第一 HTS 导线。提供衬底 (700) ; 将 HTS 膜 (包括缓冲层、超导体层和罩层) 沉积在衬底上以形成导线 (710) ; 使衬底和 HTS 膜层层合 (720) ; 在层合导线中切割出锥形端 (730)。单独地, 通过提供衬底 (700') ; 将 HTS 膜 (包括缓冲层、超导体层和罩层) 沉积在衬底上以形成导线 (710') ; 使衬底和 HTS 膜层层合 (720') 以及在层合导线中切割出锥形端 (730') 而制造第二 HTS 导线。可以用精确剪切工具或剪刀获得锥形端, 但也可以使用锯切。然后将组件表面擦干净、使接合焊料熔化、回流并且将其置于接合夹具中形成期望结构。

[0094] 接着, 在它们各自的锥形端将第一 HTS 导线和第二 HTS 导线配对 (740)。然后, 提供来自第三 HTS 导线或金属带条的顶带条和底带条 (750)。制造用于接合的带条并且切成希望的长度, 优选在切割端不引入明显的毛边, 并且不使超导或机械性能劣化。带条的长度选择为提供在接头的整个长度内令人满意的电阻。接着, 例如通过焊接将顶带条和底带条连接到两个配对的层合 HTS 导线上 (760)。然后施加夹具压力, 加热, 提高局部组件的温度至足以熔化接合焊料和压缩部件, 接着在压缩的同时进行冷却, 并且使焊料固化。在接合焊接以及通过边缘导管或通道、以及用于顶表面和底表面的滑板或压力棒或夹具回流的过程中, 维持各条带的横向和贯穿带的排列。其后, 通常测量接合尺寸、 $I_{\text{c}}$  和电阻以评定接合质量和对标准规格的符合度, 并且还目测检查结构完整性。

[0095] 如果用下述层合条加强 HTS 带条 (顶部和 / 或底部), 则接合和回流温度保持低于将层合条加固到 HTS 膜的材料的初熔温度, 所述材料例如是焊料或者由焊料与罩层和层合条的相互作用而形成的其相关阶段。

#### [0096] 层合

[0097] 用于将层合条层合在一起的方法包括 : 将待层合的导线 (HTS/ 衬底) 进料到由初始清洁和熔剂施用站构成的焊料层合线中, 然后浸没在熔融焊料浴中, 同时通过工具加工使层合条和导线压在一起以及使它们横向正确对准。然后将组合件从焊料室中传递出并迅速冷却以便焊料固化并且产生完全结合的复合材料。由该方法可容易地制得数种结构变化方案, 包括 4- 层 (以下讨论的)、3- 层、2- 层和 1- 层 HTS 导线。3- 层体系结构可包括两个层合条, 其一通过焊料连接到 HTS/ 衬底导线的任一侧上, 其中 HTS 部分可包括缓冲层和超导层。衬底导线也可以包括用于增强的润湿性和保护的银“罩”层。2- 层体系结构可以包括单一层合条焊料, 其层合到 HTS/ 衬底导线的衬底侧上 - 例如, 用作 HTS 带条带。1- 层体系结构可简单地为 HTS/ 衬底带, 可能具有  $0 \sim 5$  微米厚的银内层和厚约 25 微米、但可能厚达 50 微米的外层 (优选 Cu 层)。

[0098] 在 4- 层变化方案中, 两个 HTS/ 衬底带连同两个层合条 (HTS/ 衬底组合件的每侧各一个) 进料到层合线中, 导致两个 HTS/ 衬底带包夹在两个层合体之间, 以便衬底侧彼此接近, HTS 膜朝向层合条。

[0099] 如果希望的话, 或者诸如电绝缘涂层的密封材料可以施用到接合导线的一侧或两侧上, 或者完全围绕接合导线。

[0100] 一般而言, 方法的步骤可以按不同于给出的顺序来实行。可以手动和 / 或自动地进行方法的步骤。例如, 切割导线端部可以手动进行, 而将焊料 - 润湿的导电桥和导线压制在一起可以例如在冲模中自动地进行。还要指出的是, 所述接头无需仅仅用于连接两个单

独制造的导线；接头还可用于修理单个导线中的裂缝，或通常用于提供任何两个 HTS 导线之间的低电阻电连接。

[0101] 描述了一种用于制造 YBCO HTS 导线的方法，所述 YBCO HTS 导线可使用本文所述的方法进行连接。其它种类的 HTS 导线可以使用本文所述的方法进行连接，并且接合、第一导线和第二导线无需相同。例如，HTS 导线可以是铋-锶-钙铜氧化物 (BSCCO) 超导体或 MgB 超导体。

[0102] 制造和接合 HTS 导线

[0103] 织构的金属衬底

[0104] 提供约 1 ~ 10cm，或更大宽度的模板。描述了一种制备适合用作第一 HTS 导线的衬底的织构金属衬底的方法。在第一站中，处理衬底以获得双轴织构。优选衬底的表面具有相对明确界定的结晶取向。例如，表面可以是双轴织构表面（例如，(113) [211] 表面）或者立方织构表面（例如 (100) [01 1] 表面或 (100) [001] 表面）。表面 110 的 X- 射线衍射极图中的峰具有小于约 20°（例如，小于约 15°、小于约 10°，或者约 5° ~ 约 10°）的 FWHM。

[0105] 例如可以通过轧制和退火来制造衬底的表面。该表面也可以使用真空方法，例如离子束辅助沉积、倾斜衬底沉积和本领域已知的其它真空技术来制备，以便在例如随机取向的多晶表面上形成双轴织构表面。在某些实施方案（例如，当使用离子束辅助沉积时）中，衬底的表面无需是织构的（例如，表面可以是随机取向的多晶，或表面可以是无定形的）。

[0106] 衬底可以由能够支撑缓冲层堆和 / 或超导体材料层的任何材料形成。可用作衬底的衬底材料的实例包括，例如金属和 / 或合金，例如镍、银、铜、锌、铝、铁、铬、钒、钯、钼和 / 或它们的合金。在一些实施方案中，衬底可以是由超合金形成的。在某些实施方案中，衬底可以是具有较大表面积（例如带或晶片）的物体形式。在这些实施方案中，衬底优选是由相对柔韧的材料形成的。

[0107] 在这些实施方案的一些当中，衬底是含有以下金属中的两种的二元合金：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（例如，镍和至多 20 原子% 铬，镍和约 5 ~ 约 18 原子% 铬，或者镍和约 10 ~ 约 15 原子% 铬）形成。作为另一实例，二元合金可以由镍和铜（例如，铜和约 5 ~ 约 45 原子% 镍，铜和约 10 ~ 约 40 原子% 镍，或者铜和约 25 ~ 约 35 原子% 镍）形成。作为又一实例，二元合金可以含有镍和钨（例如，约 1 原子% 钨 ~ 约 20 原子% 钨，约 2 原子% 钨 ~ 约 10 原子% 钨，约 3 原子% 钨 ~ 约 7 原子% 钨，约 5 原子% 钨）。二元合金还可含有较少量的杂（例如，小于约 0.1 原子% 杂质，小于约 0.01 原子% 杂质，或小于约 0.005 原子% 杂质）。

[0108] 在这些实施方案的某些当中，衬底含有多于两种金属（例如，三元合金或四元合金）。在这些实施方案的一些当中，合金可以含有一种或多种氧化物成形体（例如 Mg、Al、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，其中 Al 为优选的氧化物成形体），以及以下金属中的两种：铜、镍、铬、钒、铝、银、铁、钯、钼、金和锌。在这些实施方案的某些当中，合金可以含有以下金属中的两种：铜、镍、铬、钒、铝、银、铁、钯、钼、金和锌，并且可以基本上不含任意前述的氧化物成形体。

[0109] 在合金含有氧化物成形体的实施方案中，该合金可以含有至少约 0.5 原子% 氧化

物成形体（例如，至少约 1 原子%氧化物成形体，或至少约 2 原子%氧化物成形体）和至多约 25 原子%氧化物成形体（例如，至多约 10 原子%氧化物成形体，或至多约 4 原子%氧化物成形体）。例如，合金可含有氧化物成形体（例如，至少约 0.5 铝），约 25 原子%～约 55 原子%镍（例如，约 35 原子%～约 55 原子%镍，或者约 40 原子%～约 55 原子%镍），余量为铜。作为另一实例，合金可含有氧化物成形体（例如，至少约 0.5 原子%铝），约 5 原子%～约 20 原子%铬（例如，约 10 原子%～约 18 原子%铬，或者约 10 原子%～约 15 原子%铬），余量为镍。合金可含有较少量的另外的金属（例如，小于约 0.1 原子%另外的金属，小于约 0.01 原子%另外的金属，或小于约 0.005 原子%另外的金属）。

[0110] 由合金形成的衬底可以通过，例如合并粉末状的成分、熔融并冷却或者，例如通过在固态中使粉末成分一起扩散，来制得。然后可以通过变形织构化（例如退火和轧制、型锻、挤出和 / 或拉伸）形成合金，以形成织构化的表面（例如双轴织构或立方织构）。或者，合金成分可以按果冻卷构造堆砌，然后变形织构化。在一些实施方案中，具有较低热膨胀系数的材料（例如 Nb、Mo、Ta、V、Cr、Zr、Pd、Sb、NbTi、金属间化合物例如 NiAl 或 Ni<sub>3</sub>Al，或其混合物）可以形成为棒并且在变形织构化之前嵌入合金中。

[0111] 在一些实施方案中，表面处的稳定氧化物形成可以减缓，直至第一外延（例如缓冲）层形成于双轴织构合金表面上为止，利用布置在衬底表面上的中间层。中间层包括在暴露于如由 PO<sub>2</sub> 建立的条件和外延缓冲层膜的最初生长所需的温度时不会形成表面氧化物的那些外延金属或合金层。此外，缓冲层充当在外延层的最初生长过程中防止衬底元素移动到中间层的表面并形成氧化物的屏障。如果缺少这样的中间层，则预期衬底中的一种或多种元素将在衬底表面处形成热力学稳定的氧化物，这可能由于，例如在该氧化物层中缺乏织构而明显妨碍外延层的沉积。

[0112] 在这些实施方案中的一些当中，中间层实际上是短暂的。本文所用的“短暂的”，是指中间层随着外延膜的最初成核和生长完全地或部分地混入双轴织构衬底或与双轴织构衬底一起混入。甚至在这些情形下，中间层和双轴织构衬底仍然截然不同，直到沉积膜的外延性质已经确定为止。在中间层具有一些不希望的性质，例如中间层是磁性的，例如镍时，可以优选使用短暂的中间层。

[0113] 示例性的中间金属层包括镍、金、银、钯及其合金。另外的金属或合金可包括镍和 / 或铜的合金。沉积在中间层上的外延膜或层可以包括金属氧化物、硫属元素化物、卤化物和氮化物。在一些实施方案中，中间金属层在外延膜沉积条件下不氧化。

[0114] 应当小心的是，在最初缓冲层结构的成核和生长导致确立外延层之前，沉积的中间层没有完全混入或没有完全扩散进衬底中。这意味着为了适当属性例如在衬底合金中的扩散常数、在实际外延的缓冲层生长条件下抗氧化的热力学稳定性以及与外延层的晶格匹配而选择金属（或合金）之后，沉积的金属层的厚度必须适合于外延层沉积条件，特别是温度。

[0115] 中间金属层的沉积可以在真空过程例如蒸发或溅射中，或者通过电气化学方式例如电镀（有或没有电极）来完成。这些沉积的中间金属层在沉积后可以是或可以不是外延的（取决于沉积过程中的衬底温度），但是随后可以在后沉积热处理过程中获得外延生长取向。

[0116] 在某些实施方案中，硫在表面处理中可以形成于衬底的表面上。硫可以形成于衬

底的表面上，例如通过使中间层在含有硫源（例如  $H_2S$ ）和氢气（例如，氢气，或氢气和惰性气体的混合气，如 5% 氢气 / 氩气混合物）的气体环境中暴露一段时间（例如，约 10 秒～约 1 小时、约 1 分钟～约 30 分钟、约 5 分钟～约 15 分钟）。这可以在高温（例如，约 450°C～约 1100°C、约 600°C～约 900°C、850°C 的温度）下进行。氢气（或氢气 / 惰性气体混合物）的压力可以较低（例如，小于约 1 托、小于约  $1 \times 10^{-3}$  托、小于约  $1 \times 10^{-6}$  托）或者较高（例如，大于约 1 托、大于约 100 托、大于约 760 托）。

[0117] 不希望受到理论的束缚，据信将织构衬底表面在这些条件下暴露于硫源中可以导致在织构衬底表面上形成硫的超结构（例如，c(2x2) 超结构）。还据信，超结构可以有效地稳定（例如，化学和 / 或物理稳定）中间层的表面。

[0118] 尽管已经描述了形成硫超结构的一种方法，但也可以使用形成这样的超结构的其他方法。例如，可以通过将适当的有机溶液施用于中间层的表面上、在适当的气体环境中加热到适当的温度，可以形成硫超结构（例如，c(2x2)）。其还可以通过使硫（可加入到衬底材料中）扩散到衬底的表面而获得。

[0119] 而且，尽管已经描述了在中间层的表面上形成硫超结构，但据信其他超结构也可以有效地稳定（例如，化学和 / 或物理稳定）表面。例如，据信布置在表面上的氧超结构、氮超结构、碳超结构、钾超结构、铯超结构、锂超结构或硒超结构可以有效提高表面的稳定性。

[0120] 衬底也可以是非织构的，例如，使用 HASTELLOY（由 Haynes International, Inc. (Kokomo, IN) 制造的耐蚀合金）或其他市售金属。

#### [0121] 缓冲层

[0122] 在第二加工站中，缓冲层形成于织构衬底上。

[0123] 缓冲材料的实例包括金属和金属氧化物，例如银、镍、 $TbO$ 、 $CeO_2$ 、钇稳定的氧化锆 (YSZ)、 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $LaNiO_3$ 、 $LaCuO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $NdGaO_3$ 、 $NdAlO_3$  和 / 或本领域技术人员已知的氮化物。

[0124] 在某些实施方案中，外延缓冲层可以采用低真空气相沉积方法（例如在至少约  $1 \times 10^{-3}$  托的压力下进行的方法）来形成。所述方法可包括采用较高速度和 / 或聚焦气体束的缓冲层材料形成外延层。

[0125] 气体束中的缓冲层材料可具有大于约 1 米 / 秒（例如，大于约 10 米 / 秒或大于约 100 米 / 秒）的速度。束流中至少约 50% 的缓冲层材料可以入射到目标表面上（例如，至少约 75% 的缓冲层材料可以入射到目标表面上，或者至少约 90% 的缓冲层材料可以入射到目标表面上）。

[0126] 所述方法可包括将目标表面（例如，衬底表面或缓冲层表面）放置在低真空环境中，并且将目标表面加热到比在高真空环境（例如，小于约  $1 \times 10^{-3}$  托，例如小于约  $1 \times 10^{-4}$  托）中在其他条件都相同的情况下在目标表面上形成期望材料的外延层的阈值温度更高的温度。将含有缓冲层材料和任选的惰性载气的气体束以至少约 1 米 / 秒的速度导向目标表面。在低真空环境中提供调节气。调节气可包含于气体束中，或者调节气可以以不同的方式（例如，泄露到环境中）引入低真空环境中。调节气可以与目标表面处存在的物质（例如污染物）反应以除去该物质，这可促进外延缓冲层的成核。

[0127] 使用低真空（例如，至少约  $1 \times 10^{-3}$  托、至少约 0.1 托、或至少约 1 托），在低于使用物理气相沉积法高真空（例如至多约  $1 \times 10^{-4}$  托）下生长外延层所用温度的表面温度下，

可以在目标表面上生长外延缓冲层。目标表面的温度可以为,例如约 25°C~约 800°C (例如,约 500°C~约 800°C、或者约 500°C~约 650°C)。

[0128] 外延层可以以较快的速率,例如至少约 50 埃 / 秒的速度生长。

[0129] 这些方法描述于 2000 年 2 月 22 日公布的标题为“Low Vacuum Process for Producing Epitaxial Layers”的美国专利 No. 6,027,564;2000 年 2 月 8 日公布的标题为“Low Vacuum Process for Producing Superconductor Articles with Epitaxial Layers”的美国专利 No. 6,022,832;和 / 或 1998 年 1 月 15 日提交的共同拥有的标题为“Low Vacuum Process for Producing Epitaxial Layers of Semiconductor Material”的美国专利申请 No. 09/007,372 中,所有这些专利文献都在此通过引用并入本文。

[0130] 在一些实施方案中,可以以高生产量通过从金属或金属氧化物靶材溅射来沉积外延缓冲层。衬底的加热可以通过电阻加热法或偏压和电压来完成以获得外延形貌。沉积时间可用来由金属或金属氧化物靶材形成氧化物外延膜。

[0131] 通常存在于衬底上的氧化物层可以通过将衬底表面暴露于还原气氛中的高能离子来去除(也称作离子束蚀刻)。离子束蚀刻可以用来在膜沉积之前通过从衬底去除残余氧化物或杂质来清洁衬底,并且产生基本上无氧化物、优选双轴织构衬底表面。这改善了衬底和随后沉积的材料之间的接触。高能离子可以通过各种离子枪来产生,例如所述离子枪朝着衬底表面加速离子,例如 Ar<sup>+</sup>。优选地,采用束电压大于 150eV 的网格离子源。或者,可以在接近衬底表面的区域建立等离子体。在该区域中,离子与衬底表面发生化学相互作用以从表面上去除材料,包括金属氧化物,以产生基本上没有氧化物的金属表面。

[0132] 从衬底上去除氧化物层的另一方法是电力偏置(bias)衬底。如果使得衬底相对于阳极材料是负的,则其在沉积之前(如果靶材关闭)或在整个膜沉积过程中将经受来自气体的离子的持续轰击。这种离子轰击可以清洁衬底表面所吸收的气体,否则该气体可能混入膜中并且也将衬底加热到高的沉积温度。这样的离子轰击可以进一步有利地改善外延膜的密度或光滑度。

[0133] 在形成适当织构的、基本上不含氧化物的衬底表面之后,可开始沉积缓冲层。可以使用各自包括单一金属或氧化物层的一个或多个缓冲层。在一些优选的实施方案中,使衬底通过适合于进行这些实施方案的沉积方法的设备。例如,如果衬底是带状,则衬底可以从放带盘(payout reel)直接通到卷带盘(take-up reel),并且当衬底在所述盘之间通过时,可以在衬底上进行步骤。

[0134] 根据一些实施方案,衬底材料被加热至高温,其小于衬底材料的熔点的约 90%,但是大于以预定沉积速率在真空环境中在衬底材料上形成期望材料的外延层的阈值温度。为了形成适当的缓冲层晶体结构和缓冲层光滑度,高的衬底温度通常是优选的。用于在金属上生长氧化物层的典型下限温度为大约 200°C~800°C、优选 500°C~800°C 更优选 650°C~800°C。各种周知的方法,例如辐射加热、对流加热和传导加热,适合于短(2cm~10cm)长度的衬底,但对于较大(1m~100m)的长度,这些技术可能并非非常合适。同样,为在制造方法中获得期望的高生产速率,衬底在该方法过程中的沉积站之间必须是移动的或迁移的。根据特定的实施方案,通过电阻加热,即,使电流通过金属衬底来加热衬底,所述金属衬底可易于放大至长长度制造方法。该方法在瞬间允许在这些区域之间迅速传播的同时很适用。通过使用光测高温计和闭环反馈系统来控制供应到被加热的衬底的动力,可以实现温度控

制。可以通过在衬底的至少两个不同部分接触衬底的电极,将电流供向衬底。例如,如果带状的衬底在所述盘之间通过,则盘本身能够充当电极。或者,如果利用导轨将衬底在盘之间转移,则导轨能够充当电极。电极也能够完全不依赖于任何导轨或盘。在一些优选的实施方案中,将电流应用到电流轮盘 (current wheel) 之间的衬底带。

[0135] 为使沉积在处于适当温度的衬底上进行,被沉积在衬底上的金属或氧化物材料适宜地沉积在电流轮盘之间的区域。因为电流轮盘可以是有效的散热片并因而可冷却接近轮盘的区域中的带,所以材料适宜地并非沉积在接近轮盘的区域中。在溅射的情况下,沉积在衬底上的充电材料适宜地不受接近溅射熔剂路线的其他充电表面或材料的影响。因为这个原因,溅射腔优选配置为将能够影响或偏转溅射熔剂的组件和表面(包括腔壁)和其他沉积元素置于远离沉积区的位置,以使它们不会改变期望的线性熔剂路径以及在恰当沉积温度下金属或金属氧化物在带的区域上沉积。

[0136] 更多细节在 2000 年 2 月 9 日提交的标题为“Oxide Layer Method”的共同拥有的美国专利申请 No. 09/500,701 和 2000 年 7 月 14 日提交的标题为“Oxide Layer Method”的共同拥有的美国专利申请 No. 0/615,669 中给出,这两篇文献均在此全文引入作为参考。

[0137] 在优选的实施方案中,使用 3 个缓冲层。使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{CeO}_2$ (例如,厚约 20 纳米~约 75 纳米) 层沉积(例如,使用电子束蒸发)到衬底表面上。利用溅射法(例如,使用磁控溅射法)使 YSZ(例如,厚约 0.20 纳米~约 700 纳米,如厚约 75 纳米) 层沉积到  $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{CeO}_2$  层的表面上。使  $\text{CeO}_2$  层(例如,厚约 20 纳米)沉积(例如,使用磁控溅射法)到 YSZ 表面上。一个或多个这些层的表面可以入本文所述那样进行化学和 / 或热调节。

[0138] 在某些实施方案中,可以采用本领域技术人员已知的溶液相技术,包括金属有机沉积,来制备缓冲层材料。这类技术公开于,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) 以及 M. W. Rupich 等, I. E. E. E. Trans. on Appl. Supercon. 第 9 卷, 1527。

[0139] 在某些实施方案中,可以采用溶液涂覆方法在织构衬底上沉积氧化层之一或其任意组合;然而,它们可以特别适用于在织构金属衬底上沉积初始(种子)层。种子层的作用是提供 1) 在相对于衬底而言为氧化性的气氛中进行时使衬底免于在其后氧化层的沉积过程中被氧化(例如,钇稳定的氧化锆从氧化物靶材中的磁控溅射沉积)的保护;和 2) 用于随后氧化层的生长的外延生长模板。为了满足这些要求,种子层应当在金属衬底的整个表面上外延生长并且不含可能妨碍随后外延氧化层的沉积的任何污染物。

[0140] 在某些实施方案中,缓冲层可以使用离子束辅助沉积 (IBAD) 来形成。在该技术中,缓冲层材料采用例如,电子束蒸发、溅射沉积或脉冲激光沉积来蒸发,同时将离子束(例如,氩离子束)导向衬底的光滑无定形表面,在所述衬底上沉积经蒸发的缓冲层材料。

[0141] 例如,可以通过离子束辅助沉积来形成缓冲层,其通过使具有岩盐状结构的缓冲层材料(例如,具有岩盐结构的材料,如氧化物,包括  $\text{MgO}$ ,或氮化物)蒸发到衬底的光滑、无定形表面(例如,均方根粗糙度小于约 100 埃的表面)上,使得缓冲层材料的表面在面内和面外均基本上对准(例如,约 13° 以下)。

[0142] 在缓冲层材料的沉积过程中所用的条件可以包括,例如,衬底温度为约 0°C~约 750°C(例如,约 0°C~约 400°C,约室温~约 750°C,约室温~约 400°C),沉积速率为约 1.0

埃 / 秒 ~ 约 4.4 埃 / 秒, 离子能量为约 200eV ~ 约 1200eV, 和 / 或离子通量为约 110 微安 / cm<sup>2</sup> ~ 约 120 微安 / cm<sup>2</sup>。

[0143] 在一些实施方案中, 当使用 IBAD 时, 衬底由具有多晶、非无定形基结构的材料(例如, 金属合金, 如镍合金) 形成, 具有由不同材料(例如 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 形成的光滑无定形表面。

[0144] 在某些实施方案中, 通过在原来 IBAD 表面上外延生长可以沉积多个缓冲层。各个缓冲层可在面内和面外均基本对准(例如, 约 13° 以下)。

[0145] 可以进行氧化物缓冲层的形成, 以促进下面的底层的润湿。另外, 在特定实施方案中, 金属氧化物层的形成可以采用金属醇盐或羧酸盐前体(例如, “溶胶 - 凝胶前体”) 来进行。

[0146] 如上所述, 如果希望的话, 则缓冲层(或多层) 可以在它们沉积过程中或之后图案化。

#### [0147] 前体层

[0148] 一旦制得包括缓冲层的织构衬底, 则在如上所述的站处使前体溶液沉积。沉积一层或多层以形成具有期望厚度的整体组成的前体层。

[0149] 合适的前体组分包括一种或多种稀土元素、一种或多种碱土金属和一种或多种过渡金属的可溶化合物。如本文所用的稀土元素、碱土金属和过渡金属的“可溶化合物”是指能够溶解于包含在前体溶液中的溶剂的这些金属的化合物。这类化合物包括, 例如这些金属的盐类(例如, 硝酸盐、醋酸盐、醇盐、氯化物、硫酸盐和三氟乙酸盐)、氧化物和氢氧化物。至少一种化合物为含氟化合物, 例如三氟乙酸盐。

[0150] 可以采用的金属盐溶液的实例如下。

[0151] 在一些实施方案中, 金属盐溶液可具有相对较小量的游离酸。在水溶液中, 这可以对应于具有相对中性 pH(例如, 既不是强酸性也不是强碱性) 的金属盐溶液。利用多种可以用作下面层的材料, 金属盐溶液可用来制备多层超导体, 在所述下面层上形成超导体层。

[0152] 金属盐溶液的总游离酸浓度可以小于约 1×10<sup>-3</sup> 摩尔(例如, 小于约 1×10<sup>-5</sup> 摩尔或约 1×10<sup>-7</sup> 摩尔)。可包含于金属盐溶液中的游离酸的实例包括三氟乙酸、乙酸、硝酸、硫酸、碘化物的酸、溴化物的酸和硫酸盐的酸。

[0153] 当金属盐溶液含水时, 前体组合物的 pH 可以为至少约 3(例如, 至少约 5 或约 7)。

[0154] 在一些实施方案中, 金属盐溶液可具有相对较低的含水量(例如, 小于约 50 体积% 的水、小于约 35 体积% 的水、小于约 25 体积% 的水)。

[0155] 一般而言, 稀土金属盐可以是可溶于前体溶液内所含溶剂中并且当处理形成中间体(例如金属卤氧化物中间体)时形成稀土氧化物(例如 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的任何稀土金属盐。稀土元素可以选自钇、铈、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥。通常, 碱土金属是钡、锶或钙。这类盐可具有例如式 M(O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CXX' X") (O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CX''' X'''' X'''''') (O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CX''''' X''''''' X'''''''') 或 M(OR)<sub>3</sub>。M 是稀土金属。n、m 和 p 各自至少为 1, 但是小于致使该盐不溶于溶剂的数值(例如, 1 ~ 10)。X、X'、X''、X'''、X''''、X'''''、X'''''、X''''''' 和 X''''''' 各自为 H、F、Cl、Br 或 I。R 为含碳基团, 其可以是卤代(例如, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) 或非卤代的。这类盐的实例包括非卤代的羧酸盐、氯代乙酸盐(例如, 三氟乙酸盐、三氯乙酸盐、三溴乙酸盐、三碘乙酸盐)、卤代醇盐和非卤代醇盐。这类非卤代羧酸盐的实例包括非卤代乙酸盐(例如, M(O<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。一般而言, 碱土金属盐可以是可溶于前体溶

液内所含溶剂中并且当处理形成中间体（例如金属卤氧化物中间体）时在形成碱土氧化物（例如 BaO）之前形成碱土金属卤化物（例如，BaF<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>）的任何碱土金属盐。这类盐可具有例如式 M' (O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CXX' X") (O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CX" ' X" " X" " ") 或 M' (OR)<sub>2</sub>。M' 为碱土金属，n 和 m 各自至少为 1，但是小于致使该盐不溶于溶剂的数值（例如，1 ~ 10）。X、X'、X"、X" '、X" " 和 X" " " 各自为 H、F、Cl、B 或 I。R 可以为卤代或非卤代的含碳基团。这类盐的实例包括氯代乙酸盐（例如，三氟乙酸盐、三氯乙酸盐、三溴乙酸盐、三碘乙酸盐）。通常，过渡金属为铜。过渡金属盐应当可溶于前体溶液中所含的溶剂。在本发明的一个或多个实施方案中，稀土和碱土元素可以代替稀土氧化物和碱土氟化物或者除了稀土氧化物和碱土氟化物之外，形成金属或混合金属氟氧化物。

[0156] 合适的铜前体溶液含有以适当浓度溶于溶剂中的铜盐。这类化合物包括铜的硝酸盐、羧酸盐、醇盐、卤化物、硫酸盐或三氟乙酸盐。优选地，在前体转化为中间体（例如，金属卤氧化物）的过程中，在离散过渡金属分子（例如铜分子）之间出现最少的交联。这类过渡金属盐可以具有例如式 M" (CXX' X" -CO(CH)<sub>a</sub>CO-CX" ' X" " X" " ") (CX" " " X" " " " X" " " " -CO(CH)<sub>b</sub>COCX" " " " " X" " " " " X" " " " " ")、M" (O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CXX' X") (O<sub>2</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CX" ' X" " X" " ") 或 M" (OR)<sub>2</sub>。M" 是过渡金属，a 和 b 各自至少为 1，但是小于致使该盐不溶于溶剂的数值（例如，1 ~ 5）。通常 n 和 m 各自至少为 1，但是小于致使该盐不溶于溶剂的数值（例如，1 ~ 10）。X、X'、X"、X" '、X" "、X" " '、X" " "、X" " " '、X" " " "、X" " " " '、X" " " " "、X" " " " " ' 各自为 H、F、Cl、Br 或 I。R 为含碳基团，其可以是卤代（例如，CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>）或非卤代的。这些盐包括，例如非卤代的乙酸盐（例如，M" (O<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）、卤代乙酸盐、卤代醇盐和非卤代醇盐。这类盐的实例包括三氯乙酸铜、三溴乙酸铜、三碘乙酸铜、Cu(CH<sub>3</sub>COCHCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(OOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>2</sub>、Cu(CF<sub>3</sub>COCHCOF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuO(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N)<sub>2</sub> 和 Cu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Ba<sub>2</sub>(O-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>。合适的化合物为丙酸铜。过渡金属的非卤代丙酸盐的实例为 Cu(O<sub>2</sub>CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>。在一些实施方案中，过渡金属盐为简单的盐，如硫酸铜、硝酸铜、碘化铜和 / 或草酸铜（copper oxydate）。在一些实施方案中，n 和 / 或 m 可具有为 0 的值。在某些实施方案中，a 和 / 或 b 可具有为 0 的值。路易斯碱的说明性而非限制性的例举包括含氮化合物，如氨和胺类。胺类的实例包括 CH<sub>3</sub>CN、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 和 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 各自独立地为 H、烷基（例如，直链烷基、支化烷基、脂肪族烷基、非脂肪族烷基和 / 或取代烷基）等。不希望受缚于理论，据信路易斯碱在金属盐溶液中的存在可以减少中间体形成过程中铜的交联。据信达到该效果是因为路易斯碱可以与铜离子络合（例如选择性络合），从而降低铜交联能力。

[0157] 尽管前体溶液通常含有化学计量量的金属化合物组分，即 3 : 2 : 1 的 Cu : Ba : RE，但在一些实施方案中，可以使用过量的铜或不足的钡。过渡金属与碱土金属的比例可以大于 1.5，并且前体溶液可以包含至少约 5mol% 过量的铜，或至少约 20mol% 过量的铜。

[0158] 除了用于形成稀土 / 碱土金属 / 过渡金属氧化物的前体组分之外，前体溶液还可以包含附加组分和 / 或掺杂组分，用于形成基于溶液的方法中所用的熔剂钉扎位点（flux pinning site）以获得具有钉扎中心的超导膜。附加化合物可以是金属化合物，如稀土、碱土或过渡金属、铈、锆、银、铝或镁的可溶化合物，它们在氧化物超导体膜中形成金属氧化物或金属。前体溶液可提供部分替代前体溶液的前体组分金属的掺杂金属。通常，掺杂组分

可以是溶于前体溶液内所含溶剂中并且当处理形成氧化物超导体时提供替代氧化物超导体的元素的掺杂金属的任何金属化合物。

[0159] 前体溶液中所用的溶剂或溶剂的组合可以包括能够溶解金属盐（例如金属羧酸盐类）的任何溶剂或溶剂的组合。这类溶剂包括例如，醇类或酸类，包括甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇、丙酸或水。

[0160] 在金属盐溶液含有三氟乙酸根离子和碱土金属阳离子（例如钡）的实施方案中，可以选择三氟乙酸根离子的总量，使得金属盐溶液中所含的氟（例如三氟乙酸根形式）与金属盐溶液中所含的碱土金属离子（例如钡离子）的摩尔比为至少约 2 : 1（例如，约 2 : 1 ~ 约 18.5 : 1，或者约 2 : 1 ~ 约 10 : 1）。

[0161] 在下面层（例如衬底的表面上，如具有其上布置有一个或多个缓冲层的合金层的衬底）上布置超导组合物的方法包括旋涂、浸涂、狭缝式涂覆、丝网涂覆和本领域已知的其它技术。

[0162] 前体层的分解

[0163] 在随后的站处，使前体组分分解。前体组分分解成氧化物超导体是如前面针对连续的厚前体膜所述进行的。在前体组分包含至少一种含氟盐的情况下，进行加热步骤的第一步，以使金属有机分子分解成期望超导体材料的一种或多种氟氧化物中间体。

[0164] 认为中间体氟氧化物膜是作为稀土金属 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物超导体（下文中，“RE-123”）膜的前体的任何膜，其包含：(1) BaF<sub>2</sub>、稀土氧化物或氟化物和 / 或过渡金属、过渡金属氧化物或过渡金属氟化物的混合物，(2) 包含 RE-Ba-O-F 相的化合物、稀土氧化物或氟化物和 / 或过渡金属氧化物或氟化物的混合物，或者 (3) 包含 Ba-O-F 相的化合物、稀土氧化物或氟化物和 / 或过渡金属氧化物或氟化物的混合物。然后可以进一步处理中间体膜，以形成 RE-123 氧化物超导体膜。氧化物超导体膜也显示出少量的、但可检测到的氟化物残余物。

[0165] 通常，该步骤中的初始温度为约室温，最终温度为约 190°C 到约 210°C，优选到约 200°C 的温度。优选该步骤是采用至少约 5°C / 分钟的升温速度、更优选至少约 10°C / 分钟的升温速度、最优选至少约 15°C / 分钟的升温速度来进行的。在该步骤中，在标称气体环境中的水蒸汽分压优选保持在约 5 托 ~ 约 50 托、更优选约 5 托 ~ 约 30 托、最优选约 20 托 ~ 约 30 托。在标称气体环境中的氧分压保持在约 0.1 托 ~ 约 760 托并且优选约 730-740 托。

[0166] 然后采用约 0.05°C / 分钟 ~ 约 5°C / 分钟（例如，约 0.5°C / 分钟 ~ 约 1°C / 分钟）的升温速度继续加热到约 200°C ~ 约 290°C 的温度。优选地，在该加热步骤过程中的气体环境与将样品从初始温度加热到约 190°C ~ 约 215°C 所用的标称气体环境基本上相同。

[0167] 进一步继续加热到约 650°C 的温度，或者更优选加热到约 400°C 的温度，以形成氟氧化物中间体。该步骤优选是采用至少约 2°C / 分钟、更优选至少约 3°C / 分钟、最优选至少约 5°C / 分钟的升温速度进行的。优选地，在该加热步骤过程中的气体环境与将样品从初始温度加热到约 190°C ~ 约 215°C 所用的标称气体环境基本上相同。

[0168] 在替代实施方案中，氟化钡是通过将干燥溶液在约 5 托 ~ 约 50 托水蒸汽（例如，约 5 托 ~ 约 30 托水蒸汽，或者约 10 托 ~ 约 25 托水蒸汽）的水蒸汽压力下从初始温度（例如室温）加热到约 190°C ~ 约 215°C（例如，约 210°C）的温度形成的。氧的标称分压可以是，例如约 0.1 托 ~ 约 760 托。在这些实施方案中，然后在约 5 托 ~ 约 50 托水蒸汽（例如，

约 5 托～约 30 托水蒸汽，或者约 10 托～约 25 托水蒸汽）的水蒸汽压力下继续加热到约 220°C～约 290°C（例如，约 220°C）。氧的标称分压可以是，例如约 0.1 托～约 760 托。其后，在约 5 托～约 50 托水蒸汽（例如，约 5 托～约 30 托水蒸汽，或者约 10 托～约 25 托水蒸汽）的水蒸汽压力下以至少约 2°C / 分钟（例如，至少约 3°C / 分钟，或至少约 5°C / 分钟）的速率加热到约 400°C，以形成氟化钡。氧的标称分压可以是，例如约 0.1 托～约 760 托。

[0169] 在某些实施方案中，加热干燥溶液以形成氟化钡可以包括将涂覆样品放入预先加热过的炉子（例如，在至少约 100°C、至少约 150°C、至少约 200°C、至多约 300°C、至多约 250°C、约 200°C 的温度）中。炉子中的气体环境可以具有，例如约 760 托的总气压，水蒸汽的预定分压（例如，至少约 10 托、至少约 15 托、至多约 25 托、至多约 20 托、约 17 托），余量为分子氧。在涂覆样品达到炉温后，可以以预定的升温速度（例如，至少约 0.5°C / 分钟、至少约 0.75°C / 分钟、至多约 2°C / 分钟、至多约 1.5°C / 分钟、约 1°C / 分钟）提高炉温（例如，到至少约 225°C、到至少约 240°C、到至多约 275°C、到至多约 260°C、约 250°C）。可以利用与第一加热步骤中所用的相同标称气体环境来进行该步骤。然后可以以预定的升温速度（例如，至少约 5°C / 分钟、至少约 8°C / 分钟、至多约 20°C / 分钟、至多约 12°C / 分钟、约 10°C / 分钟）将炉温进一步提高（例如，到至少约 350°C、到至少约 375°C、到至多约 450°C、到至多约 425°C、约 450°C）。可以利用与第一加热步骤中所用的相同标称气体环境来进行该步骤。

[0170] 金属盐溶液的前述处理可以产生氟氧化物中间体膜，其中组成的金属氧化物和金属氟化物均匀分布在整个膜中。前体优选具有相对较低的缺陷密度并且基本上不含贯穿中间体厚度的裂缝。尽管已经披露了氟化钡形成的溶液化学，但是其他方法也可以用于其他前体溶液。

#### [0171] 形成氧化物超导体

[0172] 然后可以将超导体中间体膜加热，以在又一处理站处形成期望的超导体层。通常，该步骤是通过以约大于 25°C / 分钟的升温速度、优选约大于 100°C / 分钟的升温速度、更优选约大于 200°C / 分钟的升温速度从约室温加热到约 700°C～约 825°C 的温度、优选到约 740°C～800°C 的温度并且更优选到约 750°C～约 790°C 的温度来进行的。该步骤也可以从用来形成中间体氟氧化物膜的约 400–650°C 的最终温度开始。在该步骤过程中，使处理气体在膜表面上方流动，以向膜供应气态反应物并且将气态反应产物从膜中去除。在该步骤过程中的标称气体环境具有约 0.1 托～约 760 托的总压并且包含约 0.09 托～约 50 托氧气和约 0.01 托～约 150 托水蒸汽以及约 0 托～约 750 托的惰性气体（氮气或氩气）。更优选地，标称气体环境具有约 0.15 托～约 5 托的总压并且包含约 0.1 托～约 1 托氧气和约 0.05 托～约 4 托水蒸汽。

[0173] 然后使所述膜在约 700°C～825°C 的温度、优选约 740°C～800°C 的温度以及更优选约 750°C～约 790°C 的温度下保持约至少 5 分钟～约 120 分钟的时间，优选至少约 15 分钟～约 60 分钟的时间，更优选至少约 15 分钟～约 30 分钟的时间。在该步骤过程中，使处理气体在膜表面上方流动，以向膜供应气态反应物并且将气态反应产物从膜中去除。在该步骤过程中的标称气体环境具有约 0.1 托～约 760 托的总压并且包含约 0.09 托～约 50 托氧气和约 0.01 托～约 150 托水蒸汽以及约 0 托～约 750 托的惰性气体（氮气或氩气）。更

优选地,标称气体环境具有约 0.15 托~约 5 托的总压并且包含约 0.1 托~约 1 托氧气和约 0.05 托~约 4 托水蒸汽。

[0174] 然后,在具有约 0.05 托~约 150 托、优选约 0.1 托~约 0.5 托、更优选约 0.1 托~约 0.2 托的氧分压的标称气体环境中,将膜冷却到室温。

[0175] 所得到的超导体层是非常规则的(例如,面内或面外 c- 轴双轴织构和面内双轴织构)。在实施方案中,大部分超导体材料是双轴织构的。超导体层可以为至少约 1 微米厚(例如,至少约 2 微米厚、至少约 3 微米厚、至少约 4 微米厚、至少约 5 微米厚)。氧化物超导体具有在其宽度上基本上恒定的 c- 轴方向,超导体的 c- 轴方向基本上垂直于导线或带的表面。

[0176] 也可以通过激光烧蚀、MOCVD 或本领域已知的其他技术原位沉积(没有前体沉积和单独反应步骤)超导体层。

#### [0177] 其他处理

[0178] 通过罩层沉积、氧退火和接合到第二导线,进行其它处理。通过使用低电阻、机械稳健的接头将导线接合在一起,得到长度适用于载流应用的导线,而不会损害脆弱的氧化物超导体膜。

### 实施例

[0179] 使低电阻、低轮廓的双面接头与加强的厚 YBCO 涂覆导体带(即,如图 2-6 所示 HTS 导线)连接。示例性的接合导线具有黄铜、铜或不锈钢层合条,并且使用多种焊料来形成,如下文将更加详细描述地那样。某些接头是用 YBCO 导线制成的,所述 YBCO 导线包括 Superpower, Inc. 导线、衬底、缓冲层、YBCO 体系,所述衬底为 HASTELLOY、由 Haynes International, Inc. (Kokomo, IN) 制造的耐蚀合金、3.0 微米的 Ag 层和厚度为约 1 微米~约 50 微米、优选约 20 微米~约 30 微米的任选的 Cu 层。

[0180] 实施例 1 :基本结构和材料

[0181] 制造多个双面接合接头并测试,其具有如表 2 所述的不同背衬带条和 HTS 带条材料。制造并评价表 2 所述的基本结构。表 2 列出多个实施例、用于多个实施例的样品范围和预期范围。

[0182] 表 2 :双面接合材料和结构变量

[0183]

实施例1		样品范围	预期范围
锥形	长度	4.5 – 5.5 cm	0.4 – 10 cm
	锥形配对	< 1 mm 间隙	< 2 mm 间隙, 横跨垂直于锥形边的间隙的任何地方
厚的层合带 样品结构	带厚度	0.62 +/- 0.03 mm 0.4 +/- 0.04 mm 0.3 +/- 0.03 mm	0.25 mm 至 1.1 mm
厚的层合带 层合材料	说明书	316 L 不锈钢 (SS) 黄铜 (Cu-Zn)	金属或含有 Cu、Zn、Pb、Ag、Sn、Ni、Fe、Cr、Al 的合金, 通称为黄铜、不锈钢、蒙乃尔合金、超合金的组合物
厚带堆积 (3-层)	第1层合层-所用厚度	0.15 +/- 0.01 mm 0.25 +/- 0.015 mm 0.10 +/- 0.005 mm	0.075 mm 至 0.5 mm
	层合焊料	< 7 um Sn-Pb-Ag	0.1 um 至 10 um
	间隙层	3.0 +/- 1.5 um Ag	Ag, Cu, 0 um 至 5 um (任选)
	衬底	75 +/- 5 um Ni-W	Ni-W 合金, Hastalloy, Invar, 25 至 125 um
	HTS膜	0.8 to 1.4 um YBCO	Re-Ba-Cu-O 膜, 0.8 至 3 um 范围
	Ag间隙层	3 +/- 1.5 um	Ag, Cu, 0 um 至 5 um (任选)
	第2层合层-所用厚度	与以上第1层的相同	与以上第1层的相同
不锈钢层合的HTS 带条(3-层)	不锈钢层合 层厚度	0.025 +/- 0.005 mm	0.012 mm 至 0.10 mm
	层合焊料	< 7 um Sn-Pb-Ag	0.1 um 至 10 um
	间隙层	3.0 +/- 1.5 um Ag	Ag, Cu, 0 um 至 5 um (任选)
	衬底	75 +/- 5 um Ni-W	Ni-W 合金, Hastalloy, Invar, 25 至 125 um
	HTS膜	0.8 to 1.4 um YBCO	Re-Ba-Cu-O 膜, 0.8 至 3 um 范围
	Ag间隙层	3 +/- 1.5 um	Ag, Cu, 0 um 至 5 um (任选)
铜层合的HTS 带条(3-层)	铜层合 层厚度	0.50 +/- 0.005 mm	0.012 mm 至 0.10 mm
	其余的与以上 不锈钢的相同	同上	同上
非层合的HTS带条	外间隙层	25 +/- 10 um Cu	Cu, Ag, 0 至 50 um
	内间隙层	3 +/- 2 um Ag	Ag, Cu, 0 um 至 5 um (任选)
	衬底	75 +/- 5 um Hastalloy	含有 Ni, W, Cr, Fe, Cu, Zn, Co, Al 的合金
	HTS膜	0.8 to 1.4 um YBCO	Re-Ba-Cu-O 膜, 0.8 – 3 um YBCO
	内间隙层	3 +/- 1.5 um Ag	Ag, Cu, 0 至 5 um
	外间隙层	25 +/- 10 um Cu	Cu, Ag, 0 至 50 um
普通金属背带条	厚度	0.100 +/- 0.005 mm 0.075 +/- 0.005 mm	0.05-0.15 mm
	层合材料	316 L 不锈钢 黄铜 (Cu-Zn)	与以上厚层合带的范围

[0184] 用表 2 所述的可用材料制造多个双面接合接头, 以说明制得双面接头的可行性, 该双面接头由邻近第一厚层合导线端的第一层合层和第二厚层合导线端的第一层合层的背衬带条、在第一和第二厚层合导线端的端部的配对锥形, 和与第一和第二厚层合 HTS 导线的第二层合层电连通的第一 HTS 带条组成。

[0185] 在这些样品的一部分上完成数个测试, 以确立这些双面接头的几何、机械和电性能。在下文中更加详细地讨论这些测试的结果。

[0186] 实施例 2- 双面接合

[0187] 用上述带 (表 2) 制得接合样品。表 3 中的数据说明顶带条和底带条的相对厚度

和宽度范围。该表列举不同样品套件(1-11)、接合类型、用于厚层合带的材料、HTS带条和背衬带条,以及它们各自的厚度和长度。例如,如表中所示,背衬带条相对于HTS带条的相对厚度为52%~100%。带条也均在相对于厚层合HTS带的90%~105%的宽度范围内。另外在表3中,SS代表316L不锈钢导线、3-层代表层合层-HTS-层合层导线结构;SP代表每侧导线的HASTALLOY、由Haynes International, Inc. (Kokomo, IN) 制造的耐蚀合金、衬底、HTS膜、~3um Ag层、~25umCu外层;NM(普通金属)背衬带宽度约为4.31mm;厚层合带宽度为约4.4mm;层合HTS带条宽度为约4.4mm;SP HTS带条宽度为约4.0mm,并且 $\mu\text{m}$ 与微米同义。

[0188] 表3:所研究的接合样品套件和关键属性

[0189]

样品套件	拼接类型	厚层合带	厚层合带	HTS带条	HTS带条	HTS带条	背带条	背带条	背带条	背带条	宽度 HTS/ 背带条
		材料	平均厚度 ( $\mu\text{m}$ )	材料	长度 (cm)	厚 ( $\mu\text{m}$ )	材料	长度 (cm)	厚 ( $\mu\text{m}$ )	相对于HTS 带条的厚度 (%)	带条宽度 在厚层合 带宽度的 90~105%内
套件1 短厚SS	3层 HTS 带条, NM背带条	3层, 250 um SS/侧	620	3层, 25um SS/侧	8	140	SS	6	100	71	100 / 98
套件2 长厚SS	3层 HTS 带条, NM背带条	3层, 250 um SS/侧	620	3层, 25um SS/侧	24	140	SS	16	100	71	100 / 98
套件3 短厚黄铜	3层 HTS 带条, NM背带条	3层, 150 um 黄铜 /侧	400	3层, 25um SS/侧	8	140	黄铜	6	75	54	100 / 98
套件4 短厚黄铜	1层 HTS 带条, NM背带条	3层, 150 um 黄铜 /侧	400	1层, SP 带	8	140	黄铜	6	75	54	91 / 98
套件5 短厚黄铜	1层 HTS 薄带条, NM背带条	3层, 150 um 黄铜 /侧	400	1层 SP - 5 um Cu	8	90	黄铜	6	75	83	91 / 98
套件6 长厚黄铜	2层 HTS 带条, NM背带条	3层, 150 um 黄铜 /侧	400	2层, 25um SS /侧	8	110	黄铜	6	75	68	100 / 98
套件7 短厚黄铜	1层 HTS 带条和 NM背带条	3层, 150 um 黄铜 /侧	400	1层, SP 带	8	140	1层, SP 带	6	140	100	91 / 91
Set 8	3层 HTS 带条和 NM背带条	3层, 150 um 黄铜 /侧	400	3层, 25 um SS/侧	8	140	3层, 25 um SS/侧	6	140	100	100 / 100
Set 9 4层, 黄铜	3层 HTS 带条和 NM背带条 4层	4层, 110 um 黄铜 /侧	400	3层, 25 um SS/侧	8	140	3层, 25 um SS/侧	6	140	100	100 / 100
Set 10 4层	1层 HTS 带条和 NM背带条 4层	4层, 110 um 黄铜 /侧	400	1层, SP 带	8	140	1层, SP 带	6	140	100	91 / 91
Set 11 3层, CuLam HTS 带条	3层 HTS 带条, NM背带条	3层, 250 um SS / 侧	620	3层, 50 um Cu / 侧	8	190	SS	6	100	53	100 / 98

[0190] 表4列出根据本文公开的实施方案的HTS导线和带的层合和接合所用的焊料组成,以及对于每一种组成的近似熔点、拉伸强度和环境温度下的电阻率。列出了对于每一种组成的标称值。但是,在这些标称值附近可能存在明显的组成变化。

[0191] 表4:所研究的用于层合和接合的焊料组成

[0192]

标称组成	近似固相线 熔融温度 (C)	近似拉伸强度 (MPa)	环境温度下的 电阻率 $\mu\Omega\text{-cm}$
96.5Sn-3.5Ag	221	55	12
95.5Sn-3.8Ag-0.7Cu	217	48	13
Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.25Sb	217	51	12
99.3Sn/0.7Cu	227	45	13
95Sn/5Sb	236	41	14.
In (99%)	157	<20	9
Sn-37Pb-3Ag	178	40	15 至 20

[0193] 在根据本文公开的实施方案制得双面接头之后,对双面接头进行可靠性测试。可靠性测试可以模仿成缆或电缆工作的临界条件并且确立对 HTS 导线性质的临界条件的影响。以下实施例 4-6 中所述的常规测试定义了根据需要实施导线时的统计上可接受的条件。

[0194] 实施例 3 :接合加压液氮 (“LN2”) 循环或“气密性”测试

[0195] 该测试是对于 HTS 导线的有关测试,这是因为成缆使 HTS 导线暴露于高达 20atm 的 LN2。因而,这可以有助于测定 HTS 导线能够如何良好地经受寒冷温度和压力。测试设备由包括 HTS 导线的板、含有该板和加压 LN2 的内 LN2 罐以及含有 1.0atm 的 LN2 以将加压罐保持在 77K 的外罐构成。

[0196] 对来自表 3 中套件 1 的接合导线样品(例如,620 微米厚的层合导线、250 微米 / 侧的不锈钢 ;25 微米 SS/ 侧的 8cm HTS 带条、100 微米厚 6cm 的背衬带条、5cm 锥形),进行电缆可靠性测试,包括加压液氮循环在 30atm 下进行 16 小时,并且模拟大长度的成缆循环。在每次循环之前和之后,评价临界电流 (“Ic”)、接合电阻和物理完整性。图 8(a) 和 8(b) 描述了通过与 Ic 保持率(示于图 8(a)) 和电阻(示于图 8(b)) 相关的累积液氮压力 - 温度循环和成缆循环的双面接头的可靠性的条形图,其中平均初始接合电阻在 77K 下为  $1.8 \mu\Omega$ , 平均初始 Ic 为 87.3A。

[0197] 这些测试对保持的 Ic 的影响示于图 8(a) 中,其代表 LN2 压力处理 (“PT”) 和成缆循环中的 Ic 保持率。如图 8(a) 所示,HTS 导线的 Ic 并没有由于 LN2PT 和成缆处理而明显下降。第一条代表平均保持的 Ic 百分率,而第二条代表 97.7% 的置信水平。各组的条代表在整个循环测试(包括 LN2PT 和成缆循环)的不同测量点。

[0198] 图 8(b) 示出通过 LN2PT 成缆循环的归一化接合处电阻,其中将测量归一化至初始值。第一条是相对于初始电阻的平均电阻。第二条是 97.7% 的置信水平。图 8(b) 中的数据表明接合处电阻在整个 LN2PT 和成缆循环的可靠性处理中的小幅增加,但仍然在  $3 \mu\Omega$  水平以下。

[0199] 实施例 4 :接合成缆测试

[0200] 在 HTS 导线上进行的第二测试是接合成缆测试。在该测试中,将 1 米长的接合 HTS 带螺旋卷绕到电缆成形器上,在成缆之前和之后测试 Ic 和接合电阻。然后使 Ic 和接合电阻与张力、成形器直径和成缆螺距相关联。该测试的变化方案还使长导线进行模拟电缆测试。

[0201] 使来自表 3 中套件 3 的接合导线样品(例如,400 微米厚的层合导线,150 微米 /

侧的黄铜 ;25 微米 SS/ 側的 8cm HTS 带条,75 微米厚的 6cm 背衬带条,5cm 锥形 ) 进行接合缆测试。图 9(a) 和 9(b) 显示该测试的结果, 其中初始  $I_c$  为 77.2A 在 77K 的接合电阻为  $0.39 \mu \Omega$  。图 9(a) 是对于 130mm 螺距和 65mm 螺距的 344B 黄铜层合导线而言, 保持的  $I_c\%$  对电缆成形器直径的图。图 9(b) 是 y- 轴上的最终电阻与初始电阻之比与 x- 轴上的 13cm 螺距和 6.5cm 螺距的成形器直径的图。如图 9(a) 所示, 甚至在具有 6.5cm 融距的 16mm 成形器上, 也没有达到接合 2G 导线的成缆限度。这些数据说明根据本发明制造的用于成缆应用的 2G 层合加强导线的机械稳定性。另外, 尽管接合电阻稍有增加, 但在测试中没有接合受损的迹象。

[0202] 实施例 5 : 拉伸载荷测试

[0203] 在该测试中, 如表 5 中所示那样评估用于制得表 3 中所述接合样品的带条材料的拉伸载荷。表 5 列出 HTS 带条的类型、背衬带条的类型以及与相似应变百分比下的 HTS 带条载荷相比在 0.5% 应变下的背衬带条载荷。表 5 中列出的范围为双面接头构造提供改善的弯曲特性, 包括减轻扭折。

[0204] 表 5 : 在至多 0.5% 应变的样品中与 HTS 带条相比背衬带条的拉伸载荷范围

[0205]

HTS 带条	背带条	与相似应变下的 HTS 带条载荷相比的在 0.5% 应变下的背带条载荷 (%)
25 um SS / 側 3 层	100 um 316 L 不锈钢	100 - 150 %
25 um SS / 側 3 层	75 um 黄铜	30 - 60%
25 um SS / 側 3 层	25 SS / 側	100 %
1 层, 140 um 和铜	75 um 黄铜	50 - 100%

[0206] 制造接头的替代方式包括使用能够将焊料和导线二者保持在一起并且形成斜坡的冲模。这可以代替切割技术。

[0207] 可以使用超声焊接法来代替地将导线焊接到顶带条和底带条。简要地说, 如本领域技术人员已知地那样, 超声焊接采用由变频器 (例如压电式变频器) 产生的高频振动, 将金属部件焊接到一起。采用超声焊极来引起一个工件朝着另一个工件的振动, 这在工件之间产生大量摩擦。该摩擦除去工件表面的杂质, 并且使表面处的金属一起扩散, 从而形成结合, 而不会导致工件的整体加热 (bulk heating) 。

[0208] 也可以采用冷焊法来代替地将导线焊接到顶带条和底带条。冷焊金属层的体系和方法在本领域是已知的。

[0209] 通过引用并入

[0210] 以下文献在此通过引用全文并入 :1993 年 7 月 27 日发行的标题为 “Preparation of Highly Textured Oxide Superconducting Films from MOD Precursor Solutions” 的美国专利 No. 5,231,074;2000 年 2 月 8 日发行的标题为 “Low Vacuum Process for Producing Superconductor Articles with Epitaxial Layers” 的美国专利 No. 6,022,832;2000 年 2 月 22 日发行的标题为 “Low Vacuum Process for Producing Epitaxial Layers” 的美国专利 No. 6,027,564;2001 年 2 月 20 日发行的标题为 “Thin Films Having Rock-Salt-Like Structure Deposited on Amorphous Surfaces” 的美

国专利 No. 6,190,752 ;2003 年 3 月 25 日发行的标题为“Multi-Layer Superconductor Having Buffer Layer With Oriented Termination Plane”的美国专利 No. 6,537,689 ;2000 年 10 月 5 日公布的标题为“Alloy Materials”的 PCT 申请 No. WO 00/58530 ;2000 年 10 月 5 日公布的标题为“Alloy Materials”的 PCT 申请 No. WO/58044 ;1999 年 4 月 8 日公布的标题为“substrates with Improved Oxidation Resistance”的 PCT 申请 No. WO 99/17307 ;1999 年 4 月 8 日公布的标题为“substrates for Superconductors”的 PCT 申请 No. WO 99/16941 ;1998 年 12 月 23 日公布的标题为“Controlled Conversion of Metal Oxyfluorides into Superconducting Oxides”的 PCT 申请 No. WO 98/58415 ;2001 年 2 月 15 日公布的标题为“Multi-Layer Articles and Methods of Making Same”的 PCT 申请 No. WO 01/11428 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Multi-Layer Articles And Methods Of Making Same”的 PCT 申请 No. WO 01/08232 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Methods And Compositions For Making A Multi-Layer Article”的 PCT 申请 No. WO 01/08235 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Coated Conductor Thick Film Precursor”的 PCT 申请 No. WO 01/08236 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Coated Conductors With Reduced A. C. Loss”的 PCT 申请 No. WO 01/08169 ;2001 年 3 月 1 日公布的标题为“Surface Control Alloy substrates And Methods Of Manufacture Therefore”的 PCT 申请 No. WO 01/15245 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Enhanced Purity Oxide Layer Formation”的 PCT 申请 No. WO 01/08170 ;2001 年 4 月 12 日公布的标题为“Control of Oxide Layer Reaction Rates”的 PCT 申请 No. WO 01/26164 ;2001 年 4 月 12 日公布的标题为“Oxide Layer Method”的 PCT 申请 No. WO 01/26165 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Enhanced High Temperature Coated Superconductors”的 PCT 申请 No. WO 01/08233 ;2001 年 2 月 1 日公布的标题为“Methods of Making A Superconductor”的 PCT 申请 No. WO 01/08231 ;2002 年 4 月 20 日公布的标题为“Precursor Solutions and Methods of Making Same”的 PCT 申请 No. WO 02/35615 ;2005 年 12 月 22 日公布的标题为“Deposition of Buffer Layer on Textured Metal Surfaces”的 PCT 申请 No. WO 2005/121414 ;2005 年 9 月 9 日公布的标题为“Oxide Films with Nanodot Flux Pinning Centers”的 PCT 申请 No. WO 2005/081710 ;2002 年 8 月 20 日发行的标题为“Oxide Bronze Compositions And Textured Articles Manufactured In Accordance Therewith”的美国专利 No. 6,436,317 ;2001 年 7 月 31 日提交的标题为“Multi-Layer Superconductors And Methods Of Making Same”的美国临时专利申请 No. 60/309,116 ;2004 年 9 月 28 日发行的标题为“Superconductor Methods and Reactor”的美国专利 No. 6,797,313 ;2001 年 7 月 31 日提交的标题为“Superconductor Methods and Reactors”的美国临时专利申请 No. 60/308,957 ;1999 年 11 月 18 日提交的标题为“Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same”的美国临时专利申请 No. 60/166,297 ;2005 年 12 月 13 日发行的标题为“Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same”的美国专利 No. 6,974,501 ;2004 年 9 月 29 日提交的标题为“Dropwise Deposition of a Patterned Oxide Superconductor”的美国专利申请 No. 10/955,866 ;2005 年 9 月 30 日提交的标题为“Thick Superconductor Films with Improved Performance”的美国专利申请 No. 11/241,636 ;2004 年 9 月 29 日提交的标题为“Low AC Loss Filamentary Coated Superconductors”的美国专利

申请 No. 10/955,875 ;2004 年 9 月 29 日提交的标题为“Stacked Filamentary Coated Superconductors”的美国专利申请 No. 10/955,801 ;2005 年 3 月 31 日提交的标题为“Mesh-Type Stabilizer for Filamentary Coated Superconductors”的美国临时专利申请 No. 60/667001 ;2005 年 7 月 29 日提交的标题为“Architecture for High Temperature Superconducting Wire”的美国专利申请 No. 11/193,262 ;2005 年 7 月 29 日提交的标题为“High Temperature Superconducting Wires and Coils”的美国临时专利申请 No. 60/703,815 ;2005 年 7 月 29 日提交的标题为“Thick Superconductor Films With Improved Performance”的美国临时专利申请 No. 60/703836 ;2005 年 8 月 19 日公布的标题为“Stacked Filamentary Coated Superconductors”的 PCT 申请 No. WO 06/021003 ;2005 年 8 月 19 日公布的标题为“Low AC Loss Filamentary Coated Superconductors”的 PCT 申请 No. WO 06/023826 ;2006 年 1 月 10 日提交的标题为“Method of Patterning Oxide Superconducting Films”的美国临时专利申请 No. 60/757855 ;2006 年 3 月 30 日提交的标题为“Mesh0Type Stabilizer for Filamentary Coated Superconductors”的美国专利申请 No. 11/393626 ;2006 年 7 月 21 日提交的标题为“Fabrication of Sealed High Temperature Superconductor Wires”的美国专利申请 No. 11/490779 ;2006 年 7 月 21 日提交的标题为“High Current, Compact Flexible Conductors Containing High Temperature Superconducting Tapes”的美国临时专利申请 No. 60/832716 ;2006 年 7 月 21 日提交的标题为“Low Resistance Splice for High Temperature Superconductor Wires”的美国临时专利申请 No. 60/832724 ;2006 年 7 月 25 日提交的标题为“High Temperature Superconductors Having Planar Magnetic Flux Pinning Centers and Methods For Making The Same”的美国临时专利申请 No. 60/832871 ;2006 年 11 月 16 日提交的标题为“Electroplated High-Resistivity Stabilizers In High Temperature Superconductors And methods Thereof”的美国临时专利申请 No. 60/866148 ;2007 年 3 月 23 日提交的标题为“Systems and Methods For Solution-Based Deposition of Metallic Cap Layers For High Temperature Superconductor Wires”的美国专利申请 No. 11/728108 ;2007 年 4 月 6 日提交的标题为“Composite substrates For High Temperature Superconductors Having Improved Properties”的美国临时专利申请 No. 60/922145 ;2007 年 7 月 23 日提交的标题为“Low Resistance Splice For High Temperature Superconductor Wires”的美国专利申请 No. 11/880,586 ;以及 2006 年 7 月 21 日提交的标题为“Low-Resistance Splice for High Temperature Superconductor Wires”的美国专利申请 No. 60/832,724。

[0211] 本发明可以在不偏离其精神或实质特性的情况下体现为其它具体形式。本发明的实施方案因此应看作是说明性,而非限制性的。

100

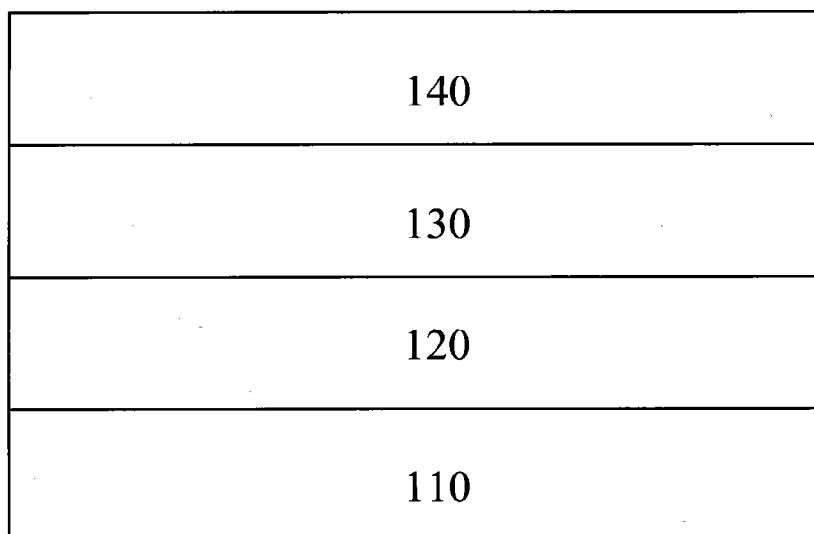


图 1

200

250

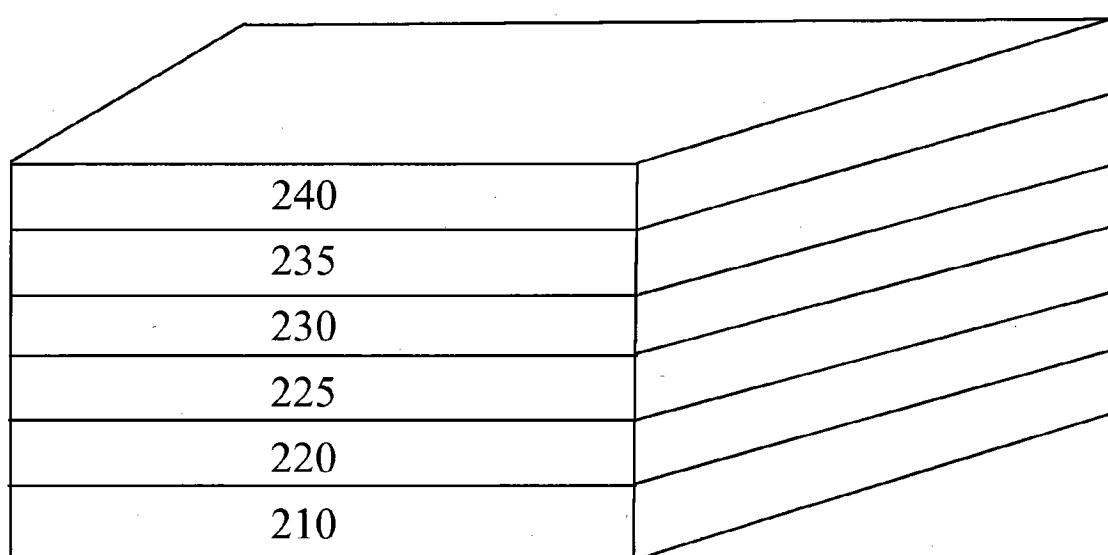


图 2

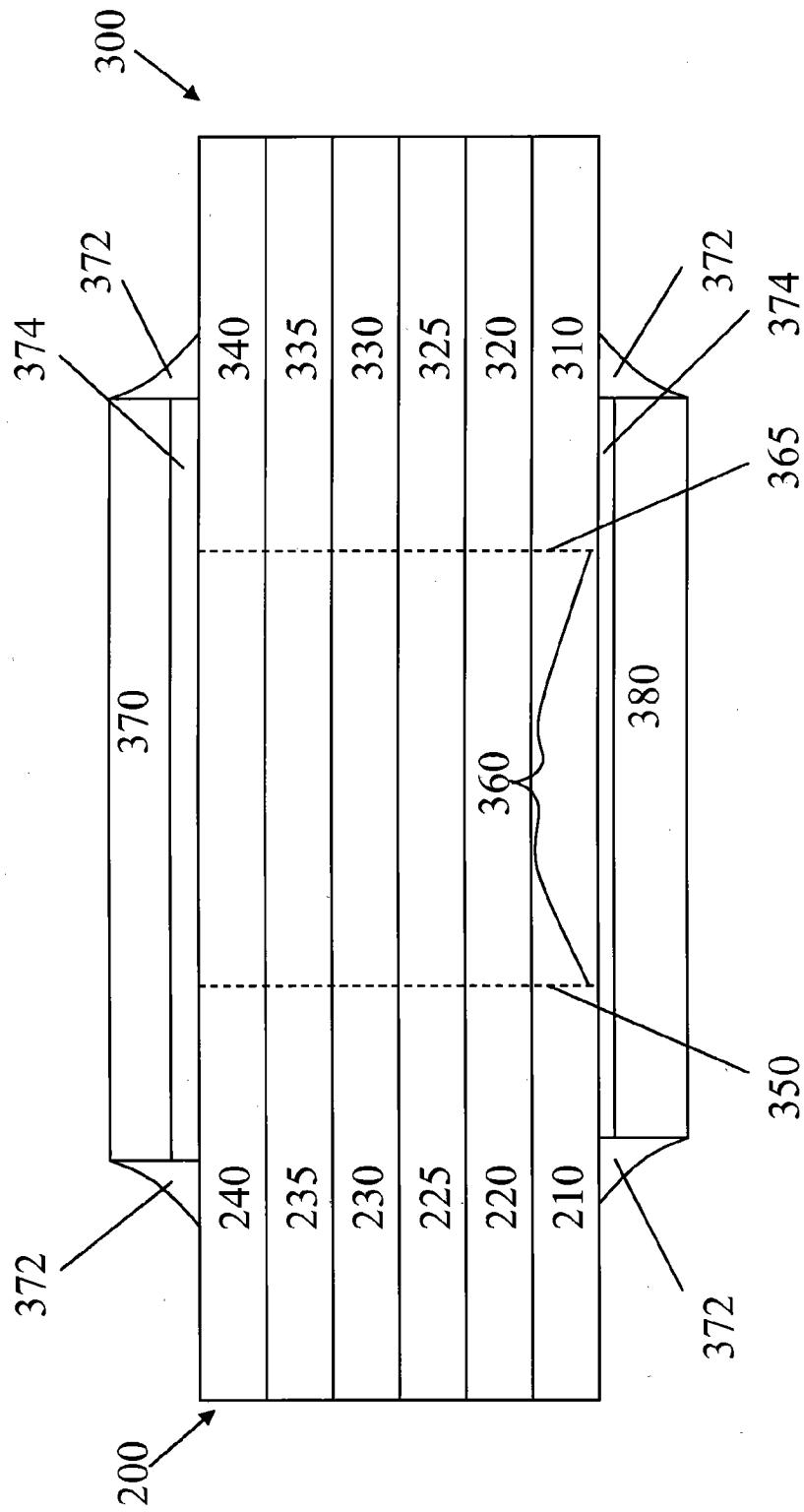


图 3

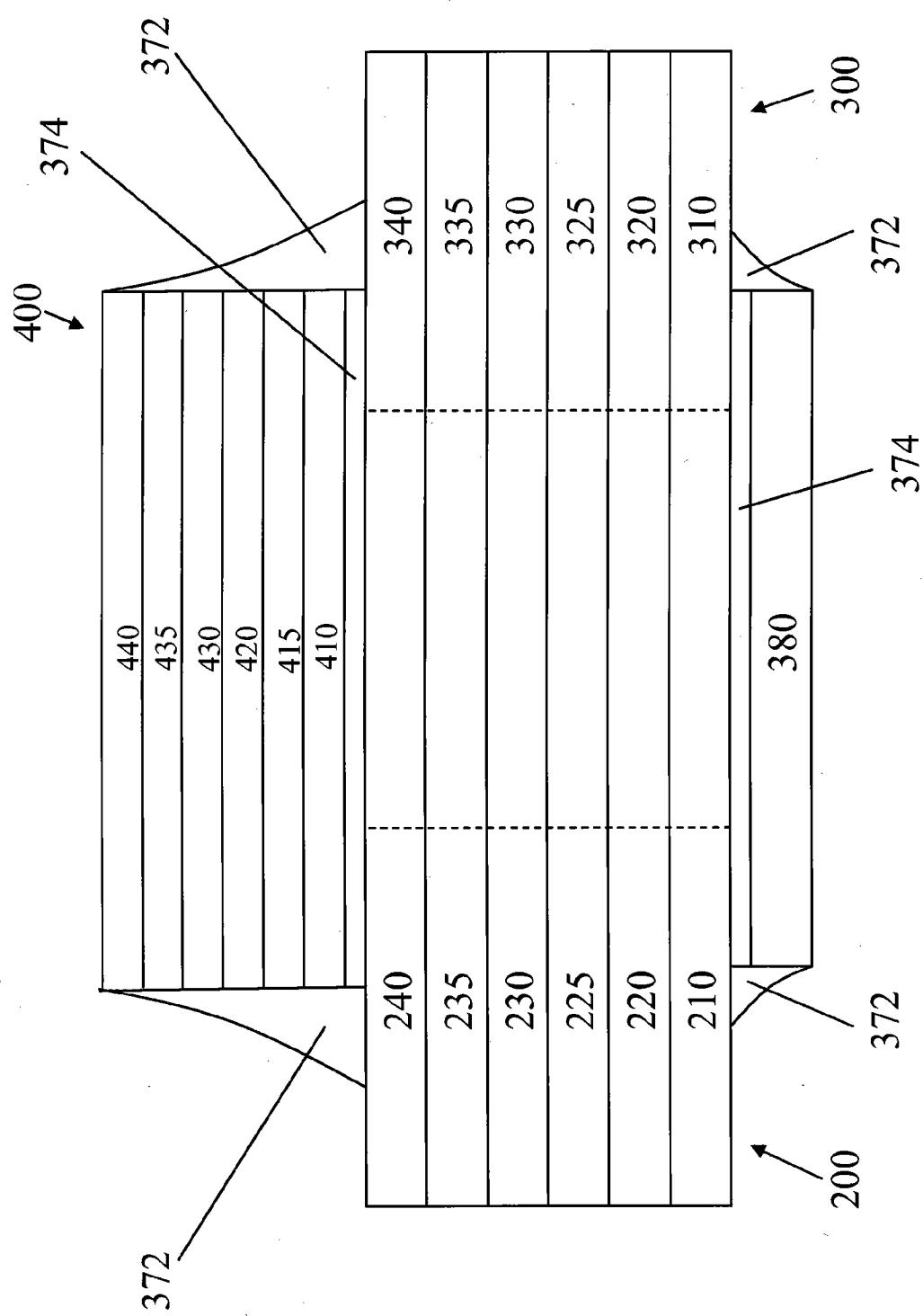


图 4

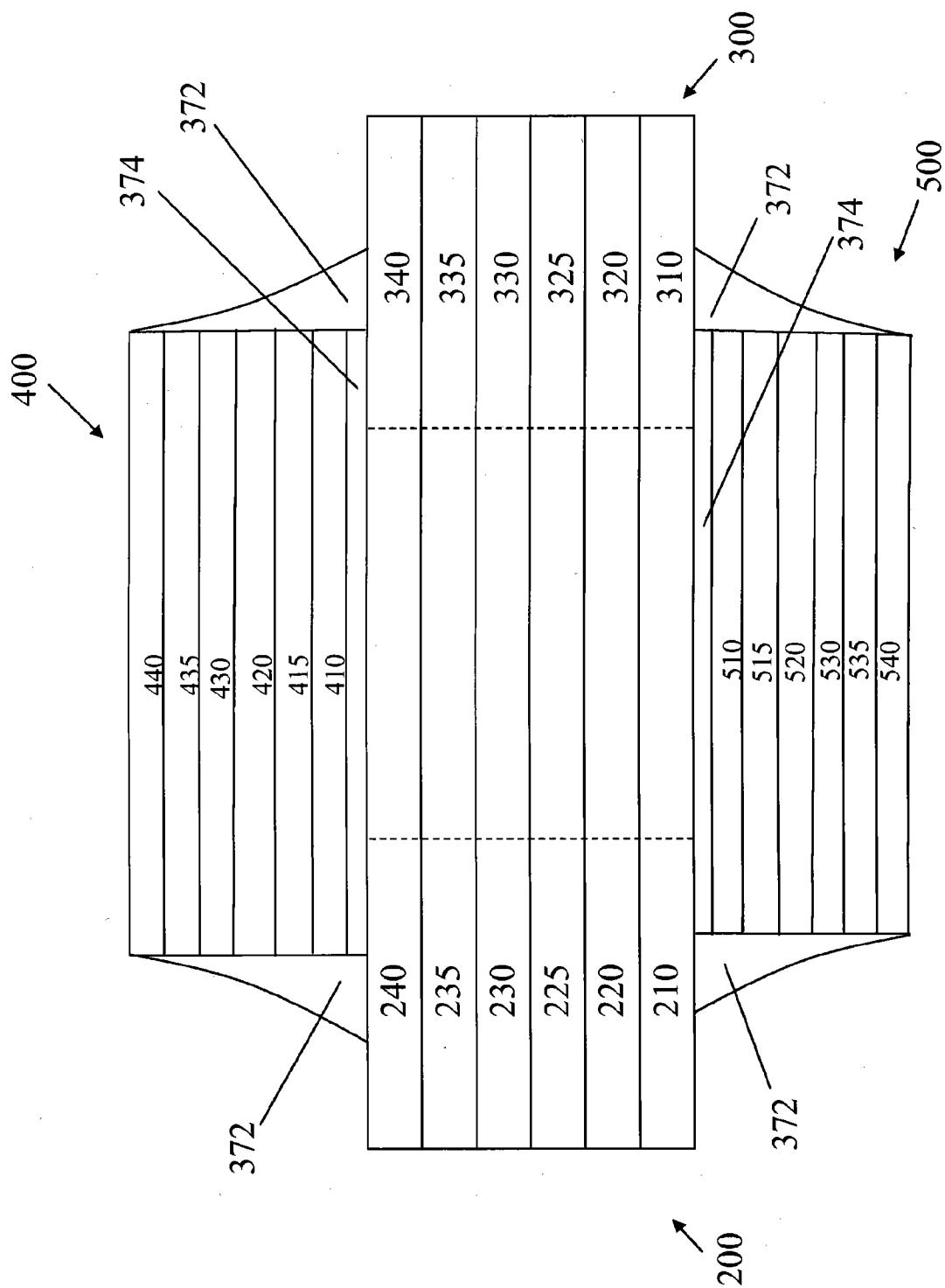


图 5

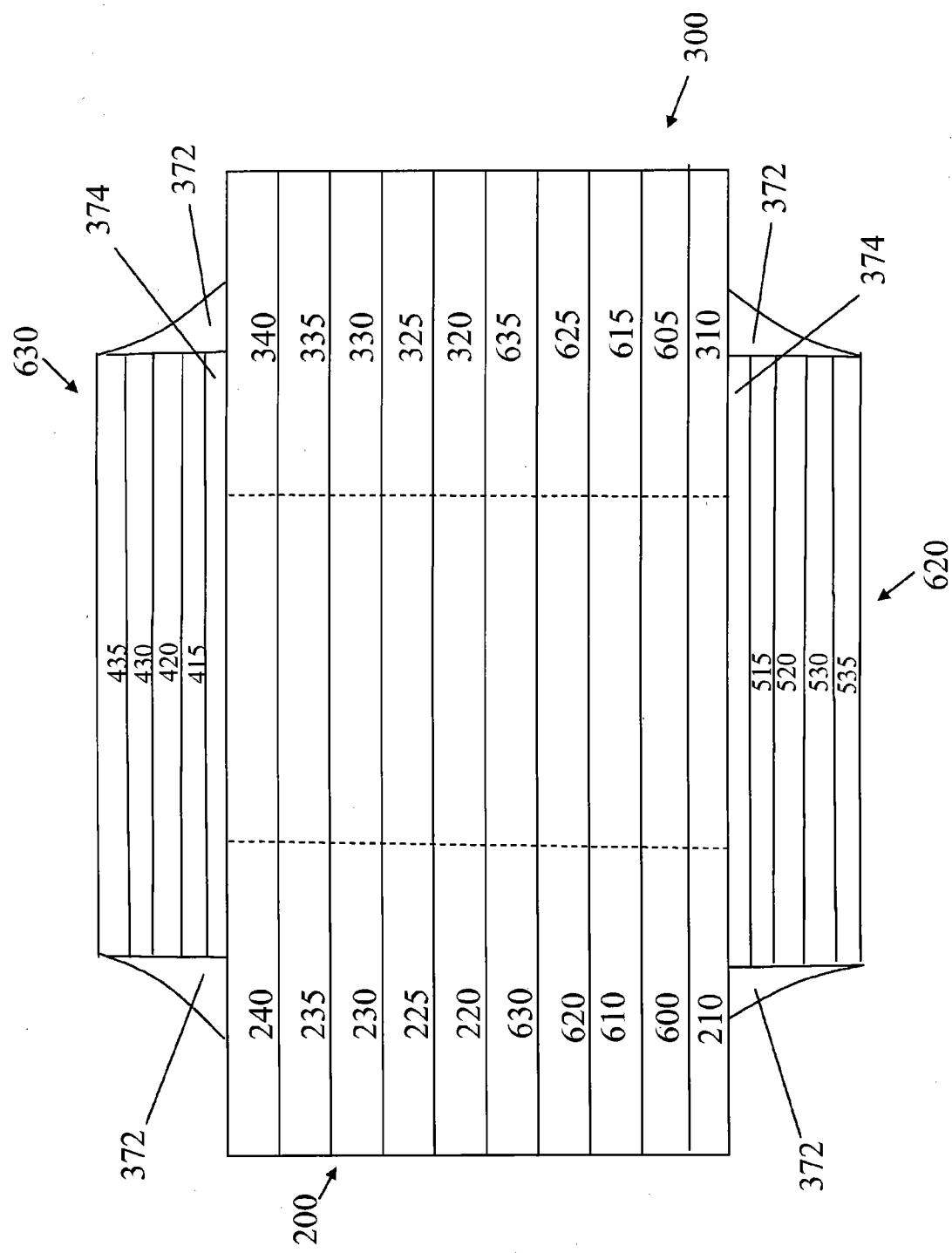


图 6

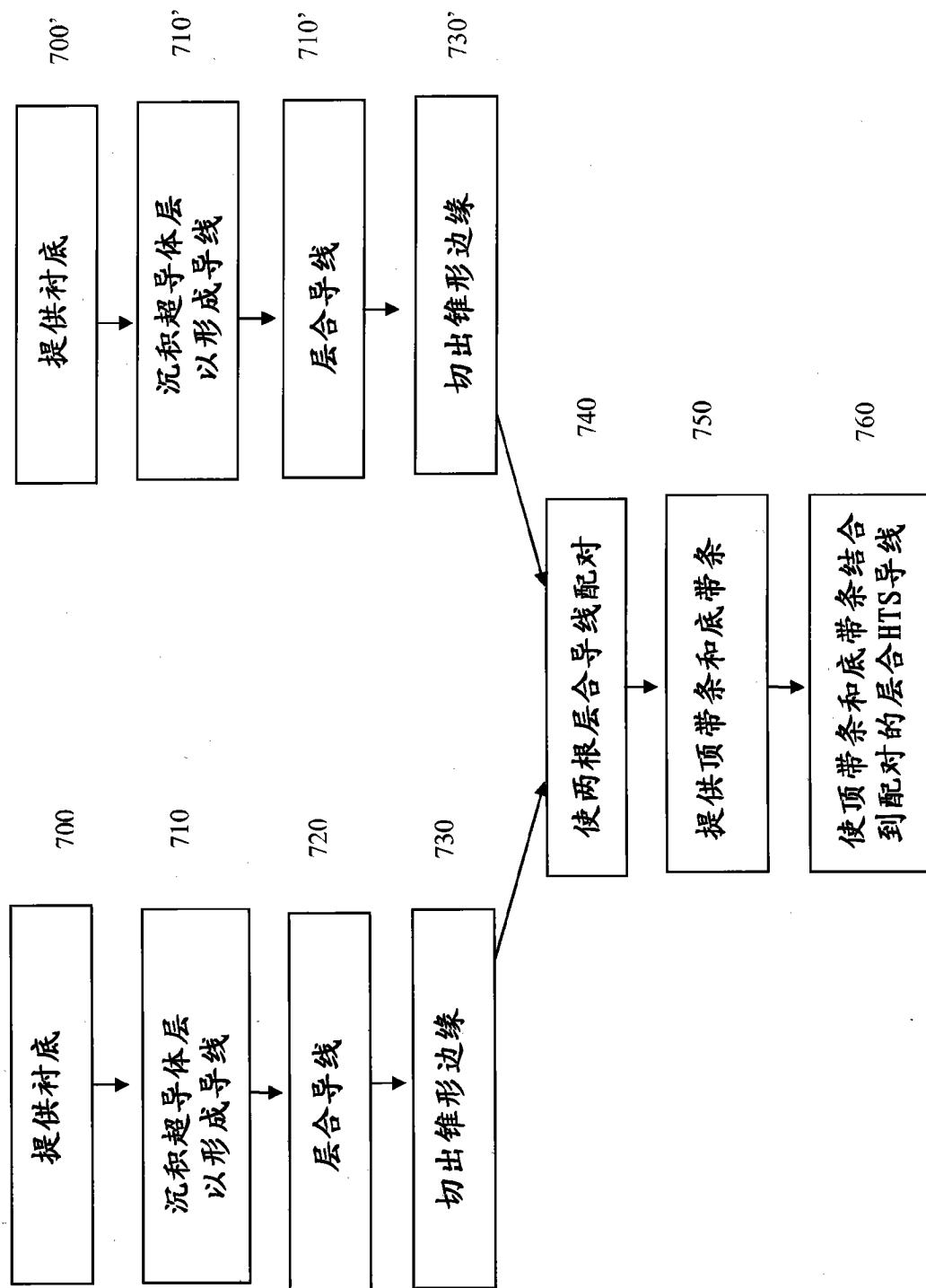


图 7

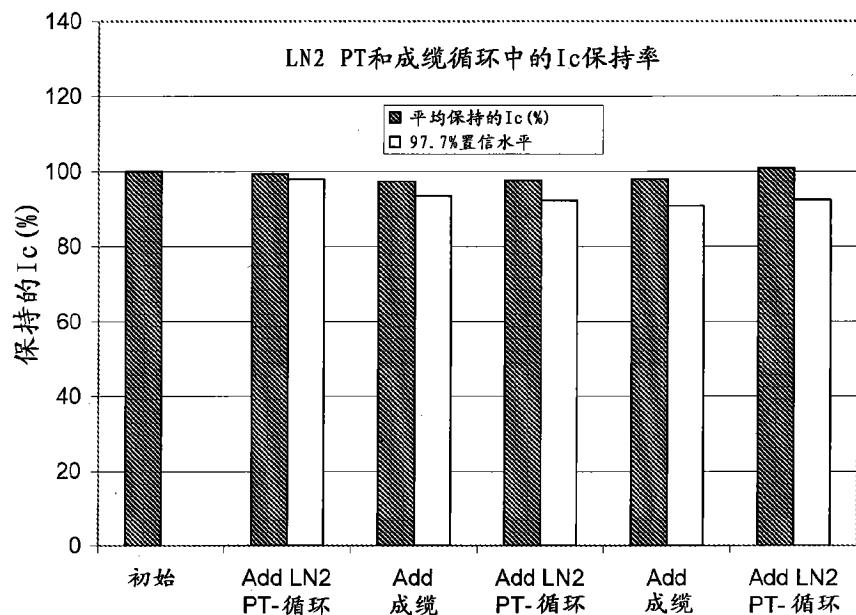


图 8(a)

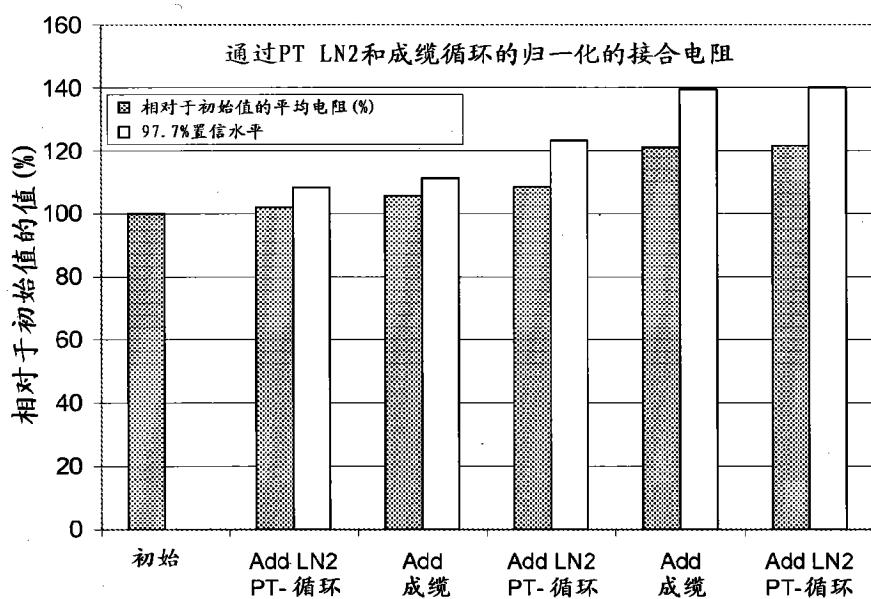


图 8(b)

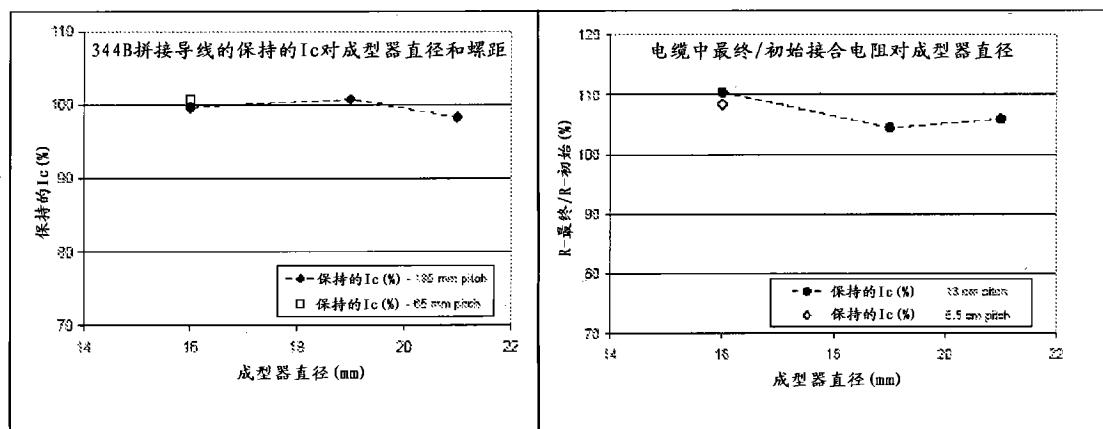


图 9a

图 9b