



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106065474 B

(45)授权公告日 2019.05.28

(21)申请号 201610511799.X

(22)申请日 2010.07.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106065474 A

(43)申请公布日 2016.11.02

(30)优先权数据

61/229,225 2009.07.28 US

(62)分案原申请数据

201080038345.6 2010.07.27

(73)专利权人 休斯敦大学体系

地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 文卡特·塞尔瓦马尼坎

戈兰·迈基奇

马克西姆·马尔切夫斯基

(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 董文国

(51)Int.Cl.

G23C 28/00(2006.01)

H01L 39/14(2006.01)

H01L 39/24(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

US 2008176749 A1,2008.07.24,

CN 1813317 A,2006.08.02,

US 2004235670 A1,2004.11.25,

CN 1842878 A,2006.10.04,

审查员 王振

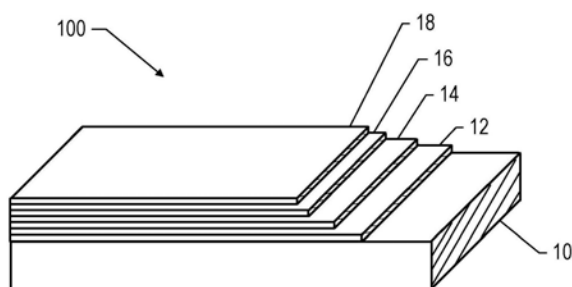
权利要求书1页 说明书13页 附图7页

(54)发明名称

具有用于改进的磁通钉扎的预制纳米结构的超导制品

(57)摘要

本申请涉及具有用于改进的磁通钉扎的预制纳米结构的超导制品。公开了一种超导制品，其包括基材、上覆所述基材的缓冲层和上覆所述缓冲层的高温超导(HTS)层。HTS层包含多个纳米棒。还公开了一种形成超导制品的方法，其包括：提供基材；沉积上覆所述基材的缓冲层；形成上覆所述缓冲层的纳米点阵列；沉积在所述纳米点阵列上成核的纳米棒阵列；和在所述纳米棒阵列周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导(HTS)层。



1. 一种形成超导制品的方法,其包括:
提供基材带;
沉积上覆所述基材带的缓冲层;
将多个纳米点沉积到所述缓冲层上以形成纳米点阵列;
在所述多个纳米点上生长多个纳米棒以形成纳米棒阵列,其中所述多个纳米棒从所述缓冲层延伸;和
将高温超导 (HTS) 层沉积到所述纳米棒阵列上和所述缓冲层的表面上。
2. 权利要求1所述的方法,其中沉积所述HTS层进行的速率为每小时至少5微米。
3. 权利要求1所述的方法,还包括在沉积所述高温超导 (HTS) 层期间将所述基材带转移穿过沉积区。
4. 权利要求3所述的方法,其中转移进行的速率为每小时至少10米。
5. 权利要求1所述的方法,其中所述HTS层包含HTS材料,所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。
6. 权利要求1所述的方法,其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。
7. 权利要求1所述的方法,其中所述多个纳米棒垂直于缓冲表面排列。
8. 权利要求1所述的方法,其中所述HTS层包含不多于30体积%的纳米棒。
9. 权利要求1所述的方法,其中沉积所述多个纳米点包括通过化学气相沉积 (CVD) 或化学溶液沉积中的一种来沉积所述多个纳米点。
10. 权利要求1所述的方法,其中沉积所述多个纳米点包括在不存在模板和掩模的情况下沉积所述多个纳米点。

具有用于改进的磁通钉扎的预制纳米结构的超导制品

[0001] 本申请是申请日为2010年7月27日、申请号为201080038345.6、发明名称为“具有用于改进的磁通钉扎的预制纳米结构的超导制品”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 关于联邦资助研究或开发的声明

[0003] 不适用。

技术领域

[0004] 本公开内容一般地涉及超导制品,更具体地涉及具有用于改进的磁通钉扎(flux pinning)的预制纳米结构的超导制品。

背景技术

[0005] 技术界知晓并了解超导材料已有很长时间。早在1911年就已知晓在需要使用液氮的温度(4.2K)下显示出超导特性的低温超导体(低- t_c 或 $1t_s$)。然而,直到稍近期才发现基于氧化物的高温(高- t_c)超导体。1986年前后,发现了在高于液氮的温度下(77K)具有超导特性的第一个高温超导体(HTS),即 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO),随后在过去的15年间,开发了另外的材料,包括 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ (BSCCO)等。高- t_c 超导体的开发为引入这类材料的超导体组件和其他装置的经济可行性开发提供了可能,这部分归因于用液氮而非相对更贵的基于液氮的低温设施操作这些超导体的成本。

[0006] 在无数的潜在应用中,在工业中已寻求开发了这种材料在电力工业中的用途,包括用于电力产生、传送、分配和储存。对此,估计基于铜的商品化电力组件的固有电阻每年造成数十亿美元的电损失,因此,电力工业准备基于在电力组件(如传送电力电缆和分配电力电缆、发电机、变压器和故障电流断路器/限制器)中采用高温超导体来获利。此外,高温超导体在电力工业中的其他益处包括与常规技术相比功率处理容量提高3-10倍、电力设备的尺寸(即占位面积(footprint))和重量显著降低、对环境的影响减小、更高的安全性以及容量增加。尽管高温超导体的这些潜在益处相当吸引人,但在高温超导体的大规模生产和商业化方面持续存在许多技术挑战。

[0007] 在与高温超导体商业化相关的挑战中,围绕可用于形成多种电力组件的超导带段的制造存在许多挑战。第一代超导带段包括上述BSCCO高温超导体的使用。该材料一般以离散的长丝形式提供,所述长丝被包埋在贵金属(通常是银)基质中。尽管这些导体可被制成用于在能源工业上实施所需的延伸长度(例如在一千米左右),但由于材料和制造成本,这类带不代表广泛的在商业上可行的产品。

[0008] 因此,对具有优异商业可行性的所谓第二代HTS带产生了大量的兴趣。这些带通常依赖于层状结构,其通常包括提供机械支撑的柔性基材;至少一个上覆基材的缓冲层,所述缓冲层任选地包含多个膜;上覆缓冲膜的HTS层;上覆超导层的任选的盖层(capping layer);和/或上覆盖层或围绕整个结构的任选的电稳定层。然而迄今为止,在该第二代带和引入这种带的装置的全面商业化之前,仍存在多种工程和制造挑战。

[0009] 重要的是,强磁场的存在可极大地影响HTS带的临界电流。而且,磁场与带之间的

角度显著地影响临界电流。例如,根据磁场的角度,与无磁场存在时的临界电流相比,临界电流在1特斯拉(t)和77K下可以下降至七分之一至十分之一。一个特别的挑战是减少磁场对HTS带的临界电流的影响。此外,磁场存在时临界电流的角度依赖性显示出显著的各向异性,其中当场的取向与所述带平行时临界电流具有峰值,并且随着场从该取向移开临界电流急剧降低。因此,另一挑战是在不与所述带平行的场取向上提高临界电流。因此,仍需要在强磁场中具有改进性能的HTS带。

发明内容

[0010] 在一个实施方案中,超导制品包括基材;上覆所述基材的缓冲层;和上覆所述缓冲层的高温超导(HTS)层。HTS层可包含多个纳米棒。在一个实施方案中,所述多个纳米棒各自可以延伸HTS层厚度的至少约50%。在另一实施方案中,纳米棒可以基本相互平行。在又一实施方案中,多个纳米棒可形成有序阵列。

[0011] 在另一实施方案中,形成超导制品的方法包括提供基材带,形成上覆所述基材带的缓冲层,形成多个纳米棒,以及在所述多个纳米棒周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导(HTS)层。在一个实施方案中,形成多个纳米棒可包括施加聚合物涂层,形成穿过所述聚合物涂层的纳米孔,在所述纳米孔内电沉积金属以形成纳米棒,以及移除所述聚合物涂层。在另一实施方案中,形成多个纳米棒可包括形成上覆缓冲层的纳米多孔层,将金属电沉积进入在纳米多孔层内的纳米孔阵列中以形成纳米棒,以及移除所述纳米多孔层。在又一实施方案中,形成多个纳米棒可包括形成上覆缓冲层的纳米点阵列并且沉积通过所述纳米点阵列成核的纳米棒阵列。在还一实施方案中,形成多个纳米棒可包括蒸发纳米棒材料以形成材料团(material cloud),和引导电子束穿过所述材料团朝向基材带,从而沉积上覆缓冲层的纳米棒阵列。

[0012] 本公开还涉及以下内容。

[0013] 1.一种超导制品,其包括:

[0014] 基材;

[0015] 上覆所述基材的缓冲层;和

[0016] 上覆所述缓冲层的高温超导(HTS)层,所述HTS层包含多个纳米棒,所述多个纳米棒各自延伸所述HTS层厚度的至少约50%。

[0017] 2.根据1所述的超导制品,其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约60%。

[0018] 3.根据2所述的超导制品,其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约70%。

[0019] 4.根据3所述的超导制品,其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约80%。

[0020] 5.根据4所述的超导制品,其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约85%。

[0021] 6.根据5所述的超导制品,其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约90%。

[0022] 7.根据6所述的超导制品,其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约

95%。

[0023] 8. 根据7所述的超导制品, 其中每个所述纳米棒延伸所述HTS层厚度的至少约99%。

[0024] 9. 根据1所述的超导制品, 其中所述HTS层还包含HTS材料, 所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。

[0025] 10. 根据1所述的超导制品, 其中所述HTS层还包含HTS材料, 所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。

[0026] 11. 根据10所述的超导制品, 其中所述HTS材料包括 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 其中 $0 \geq x > 1$ 并且Re是稀土元素或稀土元素的组合。

[0027] 12. 根据11所述的超导制品, 其中所述HTS材料包括 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 。

[0028] 13. 根据1所述的超导制品, 其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或它们的任意组合。

[0029] 14. 根据1所述的超导制品, 其中所述多个纳米棒各自被固定到所述缓冲层。

[0030] 15. 根据1所述的超导制品, 其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。

[0031] 16. 根据1所述的超导制品, 其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。

[0032] 17. 根据1所述的超导制品, 其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。

[0033] 18. 根据1所述的超导制品, 其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。

[0034] 19. 根据18所述的超导制品, 其中所述直径不大于约50nm。

[0035] 20. 根据19所述的超导制品, 其中所述直径不大于约10nm。

[0036] 21. 根据18所述的超导制品, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。

[0037] 22. 根据1所述的超导制品, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。

[0038] 23. 根据1所述的超导制品, 其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。

[0039] 24. 根据23所述的超导制品, 其中所述高度为约1.0微米至约3.0微米。

[0040] 25. 根据1所述的超导制品, 其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。

[0041] 26. 根据1所述的超导制品, 其中所述多个纳米棒包含第一组纳米棒和第二组纳米棒。

[0042] 27. 根据26所述的超导制品, 其中所述第一组纳米棒基本相互平行取向, 并且所述第二组纳米棒基本相互平行取向。

[0043] 28. 根据26所述的超导制品, 其中所述第一组纳米棒与所述第二组纳米棒取向为沿显著不同的方向。

[0044] 29. 根据26所述的超导制品, 其中所述第一组纳米棒具有第一直径, 并且所述第二组纳米棒具有第二直径。

[0045] 30. 根据26所述的超导制品, 其中所述第一组纳米棒具有第一间距, 并且所述第二组纳米棒具有第二间距。

[0046] 31. 一种超导制品, 其包括:

[0047] 基材;

[0048] 上覆所述基材的缓冲层; 和

[0049] 上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层,所述HTS层包含多个纳米棒,所述纳米棒被固定到所述缓冲层。

[0050] 32. 根据31所述的超导制品,其中所述HTS层还包含HTS材料,所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。

[0051] 33. 根据31所述的超导制品,其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或其任意组合。

[0052] 34. 根据31所述的超导制品,其中纳米棒基本相互平行。

[0053] 35. 根据34所述的超导制品,其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。

[0054] 36. 根据34所述的超导制品,其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。

[0055] 37. 根据31所述的超导制品,其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。

[0056] 38. 根据31所述的超导制品,其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。

[0057] 39. 根据38所述的超导制品,其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。

[0058] 40. 根据31所述的超导制品,其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。

[0059] 41. 根据31所述的超导制品,其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。

[0060] 42. 根据31所述的超导制品,其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。

[0061] 43. 一种超导制品,其包括:

[0062] 基材;

[0063] 上覆所述基材的缓冲层;和

[0064] 上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层,所述HTS层包含多个纳米棒,所述多个纳米棒形成有序阵列。

[0065] 44. 根据43所述的超导制品,其中所述HTS层还包含HTS材料,所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。

[0066] 45. 根据43所述的超导制品,其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或其任意组合。

[0067] 46. 根据43所述的超导制品,其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。

[0068] 47. 根据43所述的超导制品,其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。

[0069] 48. 根据43所述的超导制品,其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。

[0070] 49. 根据43所述的超导制品,其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。

[0071] 50. 根据43所述的超导制品,其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。

[0072] 51. 根据50所述的超导制品,其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。

[0073] 52. 根据43所述的超导制品,其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。

[0074] 53. 根据43所述的超导制品,其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。

[0075] 54. 根据43所述的超导制品,其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。

- [0076] 55.一种形成超导制品的方法,其包括:
- [0077] 提供基材带;
- [0078] 形成上覆所述基材带的缓冲层;
- [0079] 形成多个纳米棒;和
- [0080] 在所述多个纳米棒周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层。
- [0081] 56.根据55所述的方法,其中沉积进行的速率为每小时至少约5微米。
- [0082] 57.根据56所述的方法,其中沉积进行的速率为每小时至少约10微米。
- [0083] 58.根据57所述的方法,其中沉积进行的速率为每小时至少约30微米。
- [0084] 59.根据55所述的方法,还包括在沉积所述高温超导 (HTS) 层期间将所述基材带转移穿过沉积区。
- [0085] 60.根据59所述的方法,其中转移进行的速率为每小时至少约10米。
- [0086] 61.根据60所述的方法,其中转移进行的速率为每小时至少约30米。
- [0087] 62.根据61所述的方法,其中转移进行的速率为每小时至少约50米。
- [0088] 63.根据55所述的方法,其中所述HTS层包含HTS材料,所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。
- [0089] 64.根据63所述的方法,其中所述HTS材料包括 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$,其中 $0 \geq x > 1$ 并且Re是稀土元素或稀土元素的组合。
- [0090] 65.根据64所述的方法,其中所述HTS材料包括 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 。
- [0091] 66.根据55所述的方法,其中所述多个纳米棒各自包含金属、金属氧化物或其任意组合。
- [0092] 67.根据55所述的方法,其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。
- [0093] 68.根据55所述的方法,其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。
- [0094] 69.根据55所述的方法,其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。
- [0095] 70.根据55所述的方法,其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。
- [0096] 71.根据55所述的方法,其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。
- [0097] 72.根据71所述的方法,其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。
- [0098] 73.根据55所述的方法,其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。
- [0099] 74.根据55所述的方法,其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。
- [0100] 75.根据55所述的方法,其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。
- [0101] 76.一种形成超导制品的方法,其包括:
- [0102] 提供基材带;
- [0103] 形成上覆所述基材带的缓冲层;
- [0104] 施加聚合物涂层;
- [0105] 形成穿过所述聚合物涂层的纳米孔;
- [0106] 将金属电沉积入所述纳米孔中以形成多个纳米棒;
- [0107] 移除所述聚合物涂层;和
- [0108] 在所述多个纳米棒周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层。

- [0109] 77. 根据76所述的方法, 其中沉积进行的速率为每小时至少约5微米。
- [0110] 78. 根据76所述的方法, 还包括在沉积所述高温超导 (HTS) 层期间将所述基材带转移穿过沉积区。
- [0111] 79. 根据78所述的方法, 其中转移进行的速率为每小时至少约10米。
- [0112] 80. 根据76所述的方法, 其中所述HTS层包含HTS材料, 所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。
- [0113] 81. 根据76所述的方法, 其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或其任意组合。
- [0114] 82. 根据76所述的方法, 其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。
- [0115] 83. 根据76所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。
- [0116] 84. 根据76所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。
- [0117] 85. 根据76所述的方法, 其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。
- [0118] 86. 根据76所述的方法, 其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。
- [0119] 87. 根据86所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。
- [0120] 88. 根据76所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。
- [0121] 89. 根据76所述的方法, 其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。
- [0122] 90. 根据76所述的方法, 其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。
- [0123] 91. 一种形成超导制品的方法, 其包括:
- [0124] 提供基材带;
- [0125] 沉积上覆所述基材带的缓冲层;
- [0126] 形成上覆所述缓冲层的纳米多孔层, 所述纳米多孔层具有纳米孔阵列;
- [0127] 将金属电沉积入所述纳米孔阵列中以形成纳米棒阵列;
- [0128] 移除所述纳米多孔层; 和
- [0129] 在所述纳米棒阵列周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层。
- [0130] 92. 根据91所述的方法, 其中沉积进行的速率为每小时至少约5微米。
- [0131] 93. 根据91所述的方法, 还包括在沉积所述高温超导 (HTS) 层期间将所述基材带转移穿过沉积区。
- [0132] 94. 根据93所述的方法, 其中转移进行的速率为每小时至少约10米。
- [0133] 95. 根据91所述的方法, 其中所述HTS层包含HTS材料, 所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。
- [0134] 96. 根据91所述的方法, 其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或其任意组合。
- [0135] 97. 根据91所述的方法, 其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。
- [0136] 98. 根据91所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。
- [0137] 99. 根据91所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。
- [0138] 100. 根据91所述的方法, 其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。
- [0139] 101. 根据91所述的方法, 其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。
- [0140] 102. 根据101所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径

的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。

[0141] 103. 根据91所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。

[0142] 104. 根据91所述的方法, 其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。

[0143] 105. 根据91所述的方法, 其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。

[0144] 106. 一种形成超导制品的方法, 其包括:

[0145] 提供基材带;

[0146] 沉积上覆所述基材带的缓冲层;

[0147] 形成上覆所述缓冲层的纳米点阵列;

[0148] 沉积在所述纳米点阵列上成核的纳米棒阵列; 和

[0149] 在所述纳米棒阵列周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层。

[0150] 107. 根据106所述的方法, 其中沉积所述HTS层进行的速率为每小时至少约5微米。

[0151] 108. 根据106所述的方法, 还包括在沉积所述高温超导 (HTS) 层期间将所述基材带转移穿过沉积区。

[0152] 109. 根据108所述的方法, 其中转移进行的速率为每小时至少约10米。

[0153] 110. 根据106所述的方法, 其中所述HTS层包含HTS材料, 所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。

[0154] 111. 根据106所述的方法, 其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或其任意组合。

[0155] 112. 根据106所述的方法, 其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。

[0156] 113. 根据106所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。

[0157] 114. 根据106所述的方法, 其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。

[0158] 115. 根据114所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。

[0159] 116. 根据106所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。

[0160] 117. 根据106所述的方法, 其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。

[0161] 118. 根据106所述的方法, 其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。

[0162] 119. 一种形成超导制品的方法, 其包括:

[0163] 提供基材带;

[0164] 沉积上覆所述基材带的缓冲层;

[0165] 蒸发纳米棒材料以形成材料团;

[0166] 引导电子束穿过所述材料团朝向所述基材带, 从而沉积上覆所述缓冲层的纳米棒阵列; 和

[0167] 在所述纳米棒阵列周围沉积上覆所述缓冲层的高温超导 (HTS) 层。

[0168] 120. 根据119所述的方法, 其中沉积进行的速率为每小时至少约5微米。

[0169] 121. 根据119所述的方法, 还包括在沉积所述高温超导 (HTS) 层期间将所述基材带转移穿过沉积区。

[0170] 122. 根据121所述的方法, 其中转移进行的速率为每小时至少约10米。

[0171] 123. 根据119所述的方法, 其中所述HTS层包含HTS材料, 所述多个纳米棒包含与所述HTS材料不同的材料。

[0172] 124. 根据119所述的方法, 其中所述纳米棒包含金属、金属氧化物或其任意组合。

- [0173] 125. 根据119所述的方法, 其中每个纳米棒被固定到所述缓冲层。
- [0174] 126. 根据119所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要垂直于缓冲表面排列。
- [0175] 127. 根据119所述的方法, 其中所述多个纳米棒主要以不同于与缓冲表面垂直的角度排列。
- [0176] 128. 根据119所述的方法, 其中所述多个纳米棒相对于缓冲表面随机取向。
- [0177] 129. 根据119所述的方法, 其中每个纳米棒的直径为约0.5nm至约100nm。
- [0178] 130. 根据129所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为所述纳米棒直径的约二分之一至所述纳米棒直径的约100倍。
- [0179] 131. 根据119所述的方法, 其中相邻的一对纳米棒之间的间距为约5nm至约50nm。
- [0180] 132. 根据119所述的方法, 其中每个纳米棒的高度为约0.1微米至约10.0微米。
- [0181] 133. 根据119所述的方法, 其中所述HTS层包含不多于约30体积%的纳米棒。

附图说明

- [0182] 通过参照附图可以更好地理解本公开内容, 而且其多个特征和优点对本领域技术人员而言变得明了。
- [0183] 图1图示了示出根据一个实施方案的超导制品的一般化结构的透视图。
- [0184] 图2图示了在超导制品中预制纳米结构的示例性方法。
- [0185] 图3示出了根据一个实施方案的预制纳米结构的显微照片。
- [0186] 图4图示了在超导制品中预制纳米结构的另一示例性方法。
- [0187] 图5示出了根据一个实施方案使用化学气相沉积形成的ZnO纳米结构的显微照片。
- [0188] 图6示出了根据另一实施方案的预制纳米结构的显微照片。
- [0189] 图7示出了BZO的自组装纳米结构的显微照片。
- [0190] 不同附图中使用的相同附图标记表示相似或相同的项目。

具体实施方式

[0191] 现在参照图1, 图示了根据本发明的一个实施方案的超导制品100的一般化层状结构。该超导制品包含基材10; 上覆基材10的缓冲层12; 超导层14; 而后是盖层16, 如贵金属; 和稳定层18, 例如非贵金属如铜。缓冲层12可由几种不同的膜组成。稳定层18可围绕超导制品100的外周延伸, 从而将其包封。

[0192] 基材10通常基于金属, 例如至少两种金属元素的合金。适合的基材材料包括不锈钢合金和基于镍的金属合金, 如已知的**HASTELLOY®**或**INCONEL®**合金系。这些合金倾向于具有期望的蠕变、化学和机械特性, 包括膨胀系数、拉伸强度、屈服强度和伸长率。这些金属通常可以以卷盘带的形式购得, 并且适于超导带的制造, 其中将利用卷盘到卷盘(reel-to-reel)的带处理。

[0193] 基材10通常呈带状构造, 具有高的尺寸比。本文所用术语“尺寸比”用来指基材或带的长度与第二长尺寸(基材或带的宽度)的比值。例如, 带的宽度通常为约0.1至约10cm左右, 带的长度至少为约0.1m; 或者大于约5m。包含基材10的超导带的长度可以是100m左右或更长。因此, 基材可具有相当高的尺寸比, 其为不小于10左右, 不小于约 10^2 , 或者甚至不小于约 10^3 。某些实施方案更长, 具有 10^4 以上的尺寸比。

[0194] 在一个实施方案中,处理基材以具有期望的表面特性用于随后沉积超导带的组成层。例如,可以抛光表面以使其具有期望的平面度和表面粗糙度。另外,尽管本文的实施方案采用未织构的多晶基材(如上述市售的基于镍的带),但可以将基材处理成如本领域所理解的双轴织构,例如通过已知的rabits(轧制辅助双轴织构基材,roll assisted biaxially textured substrate)技术。

[0195] 转到缓冲层12,缓冲层可以是单层,或者更常见的,可以由几个膜构成。缓冲层包含双轴织构膜,所述双轴织构膜具有通常沿膜平面内和平面外两者的晶轴排列的晶体织构。该双轴织构可以通过离子束辅助沉积(IBAD)完成,离子束辅助沉积是可以有利地用来形成用于后续超导层形成的适当织构缓冲层的技术,所述超导层具有用于优良超导特性的期望晶体取向。氧化镁(MgO)是IBAD膜通常的材料选择,而且可以为约1至约500纳米左右,如约5至约50纳米。一般地,IBAD膜具有岩盐状晶体结构,如在美国专利6,190,752中所定义和描述的,该专利通过引用并入本文。

[0196] 缓冲层可包含另外的膜,如所提供的放置在IBAD膜和基材之间并与它们直接接触的阻挡膜。对此,阻挡膜可有利地由氧化物(如氧化钇)形成,而且用于将基材与IBAD膜分隔开。阻挡膜还可以由非氧化物(如氮化硅)形成。用于沉积阻挡膜的适合技术包括化学气相沉积和物理气相沉积(包括溅射)。阻挡膜的典型厚度范围可以为约1至约200纳米。此外,缓冲层还可包含形成于IBAD膜之上的外延生长膜。关于这一点,外延生长膜有效地增加IBAD膜的厚度,而且可按照期望主要由与IBAD层所用相同的材料(例如MgO)或由其它相容性材料制成。

[0197] 在利用基于MgO的IBAD膜和/或外延膜的实施方案中,在MgO材料和超导层材料之间存在晶格失配。因此,缓冲层还可包含另一缓冲膜,所述另一缓冲膜设置为减少超导层和下方IBAD膜和/或外延膜之间的晶格常数失配。该缓冲膜可由以下材料形成,如YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)、氧化镁、二氧化铈、氧化钆、钆酸锶、锰酸镧,通常是钙钛矿结构的陶瓷材料。缓冲膜可以通过多种物理气相沉积技术进行沉积。

[0198] 尽管以上主要集中于通过织构工艺(如IBAD)在缓冲叠堆(层)中施加双轴织构膜,作为替代方式,基材表面本身可以是双轴织构的。在这种情况下,缓冲层通常在织构基材上外延生长以保护缓冲层中的双轴织构。一个形成双轴织构基材的方法是本领域中称为RABITS(轧制辅助双轴织构基材)的方法,这在本领域中通常是已知的。

[0199] 超导层14通常呈高温超导(HTS)层的形式。HTS材料任意选自在液氮温度(77k)之上显示出超导特性的任何高温超导材料。这类材料可包括,例如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ 和 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$ 。一类材料包括 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$,其中 $0 \geq x > 1$ 并且Re是稀土元素或稀土元素的组合。在上述中,可以使用通常也称为YBCO的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 。YBCO的使用可以添加或不添加掺杂剂,例如稀土材料,例如钐、钆、铕和铥。超导层14可以通过包括厚膜形成技术和薄膜形成技术在内的多种技术中的任一种来形成。优选地,对于高沉积速率可以使用薄膜物理气相沉积技术如脉冲激光沉积(PLD),或者对于较低成本和较大的表面积处理可以使用化学气相沉积(CVD)技术。为了获得与超导层14相关的期望安培额定值,超导层的厚度为约0.1至约30微米左右;或者为约0.5至约20微米(如约1至约5微米)。

[0200] 在一个实施方案中,HTS层可以包含预制纳米结构。所述纳米结构可包含多个纳米

棒。纳米棒可以用来钉扎磁场的磁通线以减少磁场对超导制品的临界电流的影响。纳米棒可以延伸HTS层厚度的至少约50%，如HTS层厚度的至少约60%，如HTS层厚度的至少约70%，甚至HTS层厚度的至少约80%。在一个实施方案中，纳米棒可以延伸HTS层厚度的至少约85%，如HTS层厚度的至少约90%，如HTS层厚度的至少约95%，甚至HTS层厚度的至少约99%。

[0201] 纳米棒的高度可以为约0.1微米至约10.0微米，如约1.0微米至3.0微米。此外，纳米棒的直径可以为约0.5nm至约100nm，如不超过约50nm，甚至不超过约10nm。在一个实施方案中，纳米棒可以排列为相邻纳米棒之间的间距为其直径的约二分之一至直径的约100倍。在另一实施方案中，所述平均间距可以为约5nm至约50nm。此外，HTS层可以包含不多于约30体积%的纳米棒。

[0202] 在一个实施方案中，多个纳米棒可以基本相互平行，亦即所有所述多个纳米棒可以取向为相同的方向。或者，所述多个纳米棒中的至少一部分可以不与其它纳米棒平行。例如，多个纳米棒可以包含取向为第一方向的第一部分纳米棒以及取向为第二方向的第二部分纳米棒。

[0203] 在一个实施方案中，纳米棒可以取向为垂直于基材表面。或者，纳米棒可以取向为与垂直于基材不同的方向上，例如成45°角。纳米棒可以有效地减小与纳米棒平行排列的磁场的影响。在一个替代实施方案中，纳米棒可以取向为随机的方向。这样的结构可以优选地在磁场取向的全部角度范围内实现改进的磁通钉扎。

[0204] 在另一实施方案中，多个纳米棒可以以有序阵列排列。一般地，有序阵列在每对相邻纳米棒之间具有确定的间距。例如，纳米棒可以以正方形阵列排列，其中相邻纳米棒之间具有基本恒定的间距。或者，相邻纳米棒之间跨经带宽的间距可以与相邻纳米棒之间延长度方向的间距不同。在一个替代实施方案中，多个纳米棒可以随机排列。优选地，在整个HTS层中纳米棒的密度(每平方毫米中的纳米棒的数量)可以相似，甚至在相邻纳米棒之间间距不恒定的情况下也是如此。

[0205] 纳米棒可以由不同于HTS材料的材料组成。纳米棒可以包含金属。所述金属可以是铁磁性金属(如铁、镍或钴)，或者所述金属可以是非铁磁性金属(如铂或金)。此外，纳米棒可以包含陶瓷材料，如 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 LaMnO_3 或 ZnO 。在一个实施方案中，纳米棒可以具有由陶瓷层围绕的金属核。

[0206] 超导制品还可以包含盖层16和稳定层18，所述盖层16和稳定层18通常用来提供低电阻界面，并提供电稳定性以帮助防止超导体在实际使用时烧毁。此外，在冷却失败或超出临界电流密度，以及在超导层移出超导状态并变成有电阻的情况下，层16和18帮助电荷沿超导体持续流动。在盖层16中使用贵金属来防止稳定层和超导层14之间的不希望的作用。典型的贵金属包括金、银、铂和钯。由于银的成本和通常的可获得性，所以可以使用银。可以将盖层16制得足够厚以防止在施用稳定层18时使用的组分不需要的扩散进入超导层14，但由于成本原因(原材料和加工成本)通常将它们制得很薄。可以使用多种技术沉积盖层16，包括物理气相沉积，如直流磁控溅射。

[0207] 在图1所示的实施方案中，通常引入稳定层18以上覆超导层14，而且上覆并直接接触盖层16。稳定层18起到保护/分流(shunt)层的作用，以增强针对严酷环境条件和超导性丧失的稳定性。该层通常是致密的并且具有导热和导电性，而且用来在超导层失效或超出

超导层的临界电流时分流电流。其可以通过多种厚膜形成技术和薄膜形成技术中的任一种来形成,例如通过在超导带上层压预先形成的铜条,通过使用中间结合材料,例如焊剂。其它技术集中于物理气相沉积、蒸发或溅射,以及湿化学加工如无电镀和电镀。对此,盖层16可以起到种子层的作用用于在其上沉积铜。值得注意的是,可以改变或者不使用盖层16和稳定层18。

[0208] 对于预制纳米结构的方法,可以使用多种技术来预制纳米结构。在一个实施方案中,可以使用高能粒子来形成多个随机分布的纳米孔,所述纳米孔可用于形成纳米棒。图2示出了形成具有多个随机分布的纳米棒的HTS层的一种示例性方法。在202处,可以提供带204。所述带可以包含基材和缓冲层206以及上覆基材和缓冲层206的导电层208。导电层208可以是薄的镍层。在210处,例如可以通过旋涂或本领域已知的其他涂敷技术在导电层208之上沉积聚合物层212,如聚碳酸酯膜。在214处,可以用离子束照射聚合物层212,在聚合物层212内产生受损径迹216。当穿过聚合物层212时,高能粒子可以沿其路径产生低分子量材料的核。改变暴露的持续时间和/或离子束的强度可以控制每 mm^2 中受损径迹的数量。此外,改变离子束轰击的方向可以在多个方向上产生纳米孔。因此,可以产生以不同取向排列的纳米棒,这可以在磁场取向的宽范围角度中产生改进的磁通钉扎。

[0209] 在218处,可以使聚合物层212暴露于紫外辐射来进一步发展聚合物层212内的受损径迹216。在220处,可以蚀刻聚合物层212以形成对应于聚合物层212内的受损径迹216的纳米孔222。蚀刻化学品可以优先攻击受损径迹216,以比移除聚合物层212的剩余部分更快地移除低分子量材料。改变蚀刻的持续时间可以控制纳米孔的直径。纳米孔222可以延伸穿过聚合物层212到达导电层208。图3a示出穿过聚合物层212形成的纳米孔的显微照片。

[0210] 回到图2的224处,可以在纳米孔222内电镀金属(如镍或金)来形成从导电层208延伸穿过聚合物层212的纳米棒226。在228处,可以使聚合物层212暴露于另外的蚀刻过程以完全移除剩余的聚合物层212,而留下完整的纳米棒226。图3b和图3c示出纳米棒的显微照片。回到图2的236处,可以沉积HTS材料以形成围绕纳米棒226的HTS层。可以使用本领域已知的多种技术之一沉积HTS材料,所述技术包括PLD、CVD、喷雾热解等。

[0211] 在一个实施方案中,可以在沉积HTS材料之前氧化导电层,例如以形成氧化镍。此外,可以在沉积HTS材料之前在氧化镍之上沉积 LaMnO_3 层。

[0212] 在第二实施方案中,可以使用纳米多孔模板形成纳米棒。图4示出使用纳米多孔模板形成预制纳米结构与HTS层的一种示例性方法。在402处,提供了基材404和缓冲层406。此外,在缓冲层406上沉积铝层408。例如,铝层408可以通过溅射或热蒸发来沉积。在410处,阳极氧化工艺可以将铝层408转化成阳极化氧化铝层412,其包含纳米孔414的高度有序阵列。在416处,可以将金属(例如镍或金)电沉积到纳米孔414中,形成纳米棒418。在420处,通过蚀刻移除氧化铝层412,留下与缓冲层406连接的纳米棒418。在424处,可以沉积HTS材料以形成围绕纳米棒418的HTS层426。可以使用本领域已知的多种技术之一沉积HTS材料,所述技术包括PLD、CVD、喷雾热解等。

[0213] 或者,可以在形成纳米棒的过程中使用其它无机纳米模板。例如,可以将铝和硅溅射到缓冲层上以形成包埋在硅基质中的铝纳米棒。可以优先蚀刻铝,在硅基质中留下纳米孔。

[0214] 在第三实施方案中,可以使用化学气相沉积或化学溶液沉积从而在预先确定的成

核位点形成纳米棒。例如,可以在缓冲表面上沉积使用如胶体金颗粒的材料或类似材料的纳米点阵列作为纳米棒的成核位点。可以采用气-固-液相生长来使用纳米点作为成核位点形成纳米棒。例如,可以将ZnO与石墨混合并蒸发。可以使蒸发的材料沉积在纳米点模板上。纳米棒的间距和密度可以取决于纳米点的间距和密度。纳米棒的直径和长度可以取决于蒸发温度和时间以及沉积温度和时间。可以使用其它材料(如磁性氧化物)来形成能引起铁磁性钉扎的纳米棒。此外,可以在纳米棒周围沉积HTS材料来形成包埋纳米棒的HTS层。由于纳米棒的形成无需纳米多孔掩模或模板,因而在生长纳米棒后可以不需要蚀刻工艺来从缓冲表面移除掩模或模板。因此,可以在用于沉积HTS层的CVD反应器的上游部分进行CVD纳米棒沉积。

[0215] 图5a-5c示出通过CVD形成的ZnO纳米结构的显微照片。图5a和5b示出未使用金纳米点形成的有小面的片状纳米结构。图5c示出使用CVD在柔性金属基材上在缓冲模板上形成的ZnO纳米棒。

[0216] 在又一实施方案中,可以使用高能聚焦电子束形成纳米棒。包括基材和缓冲层的带可以处于真空腔中。可以将纳米材料蒸发进基材周围的气氛中。电子束可以聚焦在缓冲层的表面上,使任何穿过电子束路径的纳米棒材料被沉积在缓冲层上。电子束可以聚焦在几纳米左右的点上,导致直径为几纳米的纳米棒的沉积。改变电子束的尺寸、电流密度、纳米棒材料浓度和暴露时间可以控制纳米棒的长度和直径。通过在缓冲层表面上移动电子束的焦点可以形成多种纳米棒图案,使得纳米棒的密度和间隔易于控制。图6a-6c示出用聚焦电子束形成的铂纳米棒的显微照片。图6a示出纳米棒阵列的顶视图,图6b示出纳米棒阵列的52°倾斜视图。图6c示出阵列中的直径约100nm并且长度约600nm的单个纳米棒。

[0217] 在一个实施方案中,可以用与HTS材料和HTS材料制造相容的氧化物形成纳米棒或者用其涂敷纳米棒。氧化物(如LaMnO₃)可以在高温处理过程中防止金属核与HTS材料反应,防止HTS材料的转变温度降低。此外,氧化层可以与HTS层的晶格特性匹配,从而降低晶格失配作用。

[0218] 或者,纳米棒可以在HTS层和纳米棒交界处引发应变,产生另外的钉扎。例如,可以使用由金属氧化物纳米管围绕的铁磁性纳米棒完成磁性钉扎。纳米管可以防止铁磁性材料(例如铁或镍)与HTS材料相互作用。此外,纳米管与HTS材料可以具有晶格失配、结构失配或热膨胀系数失配,从而在HTS材料和纳米管之间引发界面应变。界面应变可以用来进一步钉扎磁场线。例如,相比于HTS材料(例如YBCO)的正交钙钛矿结构,可以用具有六方结构的ZnO形成纳米管。

[0219] 在另一实施方案中,纳米棒的间距可以选择为对应于所施加磁场的强度。可以将纳米棒的密度选择为匹配磁通线的密度。例如,用于1特斯拉(t)场的超导制品可以在相邻纳米棒之间具有约40nm的间距,用于5t磁场的超导制品可以在相邻纳米棒之间具有约20nm的间距,用于15t场的超导制品可以在相邻纳米棒之间具有约10nm的间距。

[0220] 在另一实施方案中,多个纳米棒可以包含第一纳米棒亚组和第二纳米棒亚组。第二纳米棒亚组可以散布在第一纳米棒亚组中。此外,与第一纳米棒亚组相比,第二纳米棒亚组可以具有不同的取向、不同的间距、不同的直径、不同的高度、不同的材料或其任意组合。例如第一纳米棒亚组可以取向为从缓冲层的表面垂直延伸,而第二纳米棒亚组可以取向为与缓冲层的表面成45°角。

[0221] 形成纳米结构后,可以在缓冲层之上并且围绕纳米棒沉积HTS材料。可以使用本领域已知的多种技术沉积HTS材料,包括PLD、CVD、MOCVD(金属有机CVD)和喷雾热解。如PLD和MOCVD的沉积技术可以以相对高的速率沉积超导体层。例如,可以使用MOCVD以每小时至少约5微米,如每小时至少约10微米,甚至每小时至少约30微米的速率来沉积HTS材料。由于纳米棒的预制,可以将沉积过程的变化最小化,其包括将沉积保持在相对高的速率。此外,在HTS层的沉积中,可以以每小时至少约10米(如每小时至少约30米,甚至每小时至少约50米)的速率将具有长的长度的基材转移穿过沉积区。

[0222] 之前钉扎磁场的尝试包括使用重离子辐射在HTS材料中产生缺陷。但是,在大规模制造中重离子辐射可能是不实用的。更近以来,已经尝试用BaZrO₃ (BZO) 或BaSnO₃ (BSO) 掺杂HTS材料。如图7所示,BZO或BSO的包含可以在HTS层的沉积过程中自组装以形成纳米级的柱。从图7可以看到,单独的自组装的纳米级柱通常不是基本上在HTS层的整个厚度中延伸,并且也不与缓冲层相连。相反,自组装的纳米柱在明显随机的深度处成核并且延伸的长度不同。已发现纳米结构的自组装可能对沉积速率敏感,并且需要以显著较低的速率沉积HTS层。

[0223] 公开了至少一个实施方案,并且本领域普通技术人员对实施方案和/或实施方案的特征进行的变化、组合和/或改变在本公开内容的范围内。由组合、整合和/或省略实施方案的特征所得的替代实施方案也在本公开内容的范围内。当明确表示数值范围或限值时,应理解这些表示的范围或限值包括落入所明确表示的范围或限值内的类似量级的迭代范围或限值(例如,约1至约10包括2、3、4等;大于0.10包括0.11、0.12、0.13等)。例如,当公开的数值范围具有下限 r_1 和上限 r_u 时,任何落入该范围的数值均被具体公开。特别地,该范围内的以下数值被具体公开: $r=r_1+k*(r_u-r_1)$,其中 k 是从百分之一至百分之百的变量,增量为百分之一,即 k 是百分之一、百分之二、百分之三、百分之四、百分之五,……,百分之五十、百分之五十一、百分之五十二,……百分之九十五、百分之九十六、百分之九十七、百分之九十八、百分之九十九或百分之百。此外,如上定义的由两个 r 数值限定的任何数值范围也被具体公开。对权利要求中的任何要素使用的术语“任选地”是指该要素是需要的或者该要素是不需要的,两种变化方案均在权利要求的范围内。应理解开放式术语(例如包含、包括和具有)的使用为封闭式术语(如由……组成,基本由……组成,基本由……构成)提供支持。因此,保护范围不限于以上给出的说明,而是由以下权利要求限定,该范围包括权利要求的主题的所有等同方案。将每项权利要求引入说明书中作为进一步的公开内容,并且权利要求是本发明的实施方案。在公开内容中对参考文献的讨论不是承认其是现有技术,尤其是公开日在本申请的优先权日之后的任何参考文献。在公开内容中引用的所有专利、专利申请和出版物的公开内容通过引用并入本文,并入程度是它们对本公开内容提供示例性、程序性或其他细节的补充。

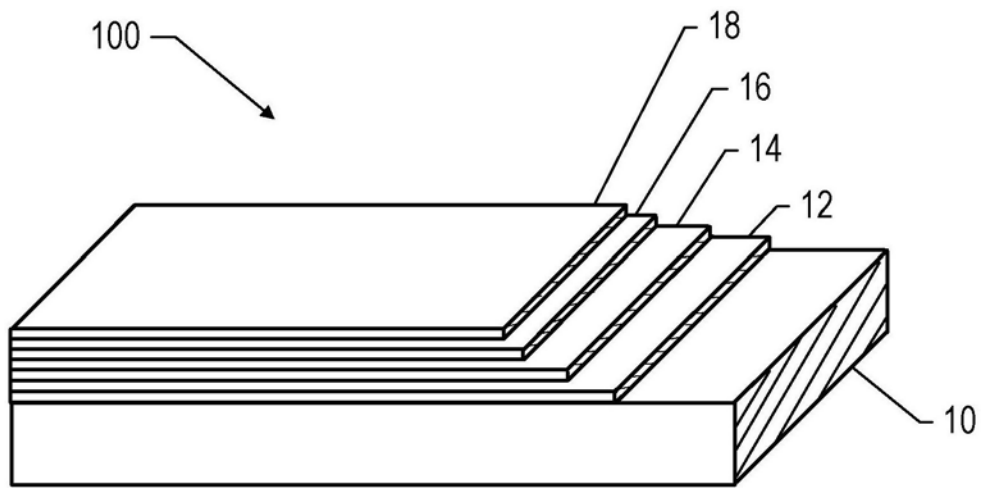


图1

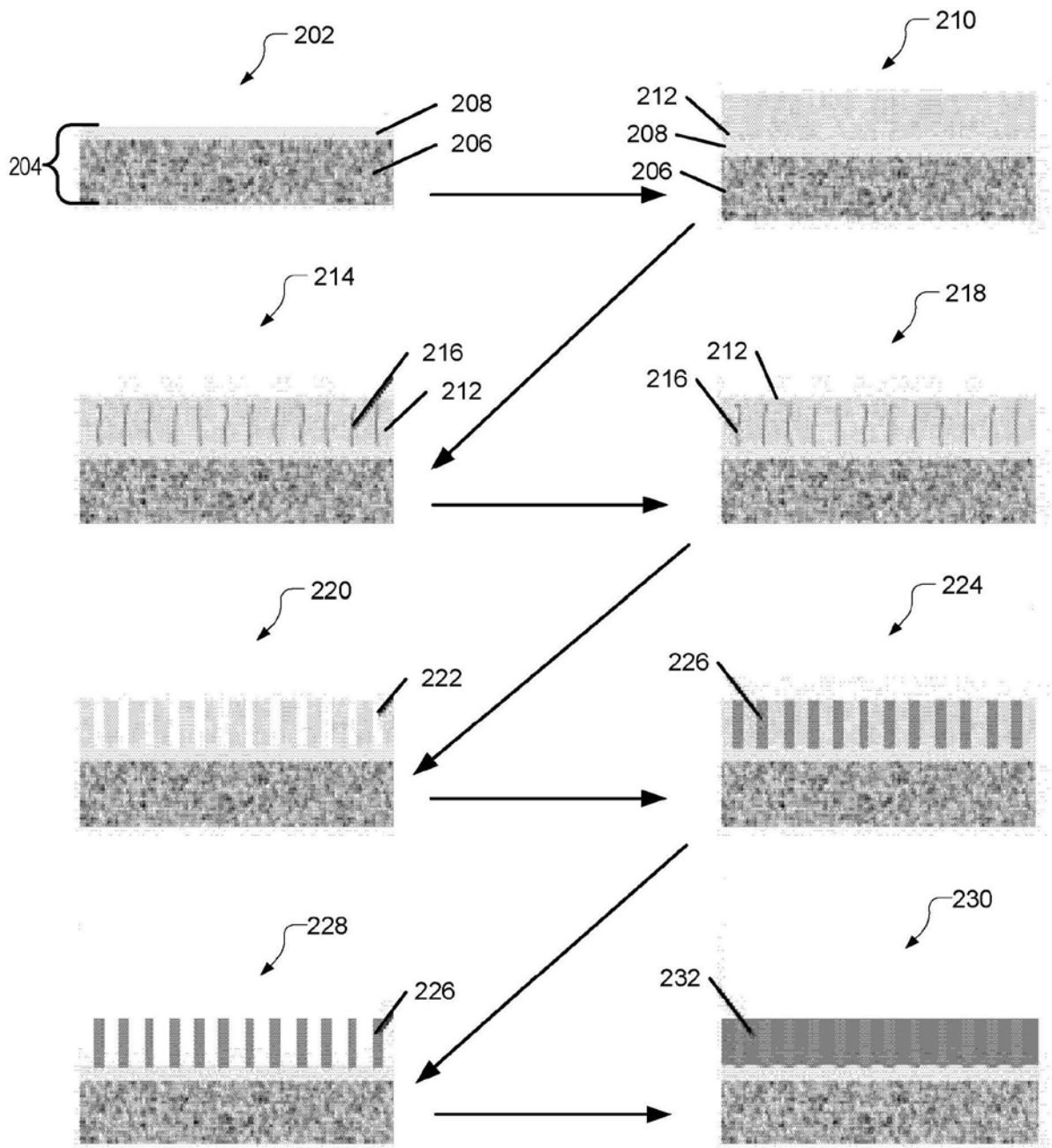


图2

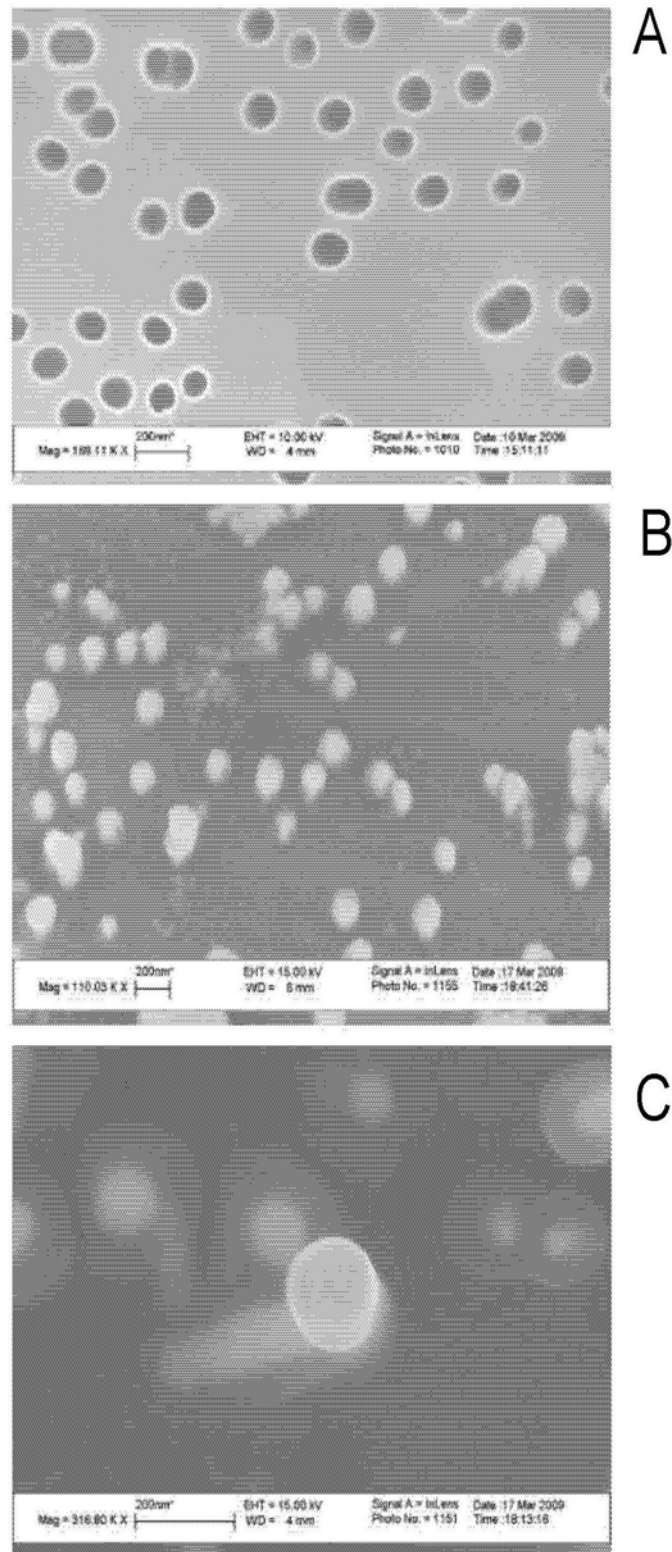


图3

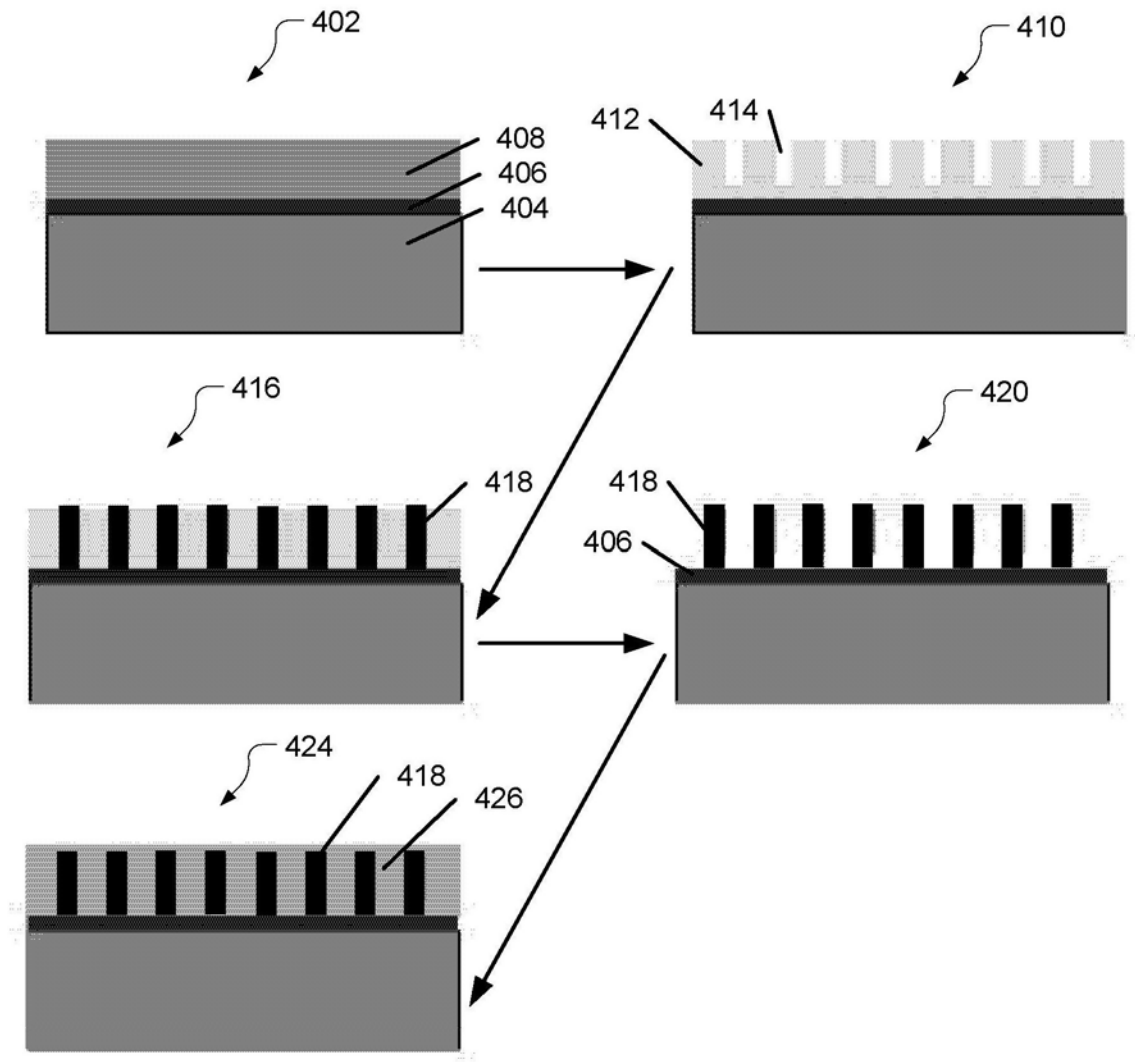
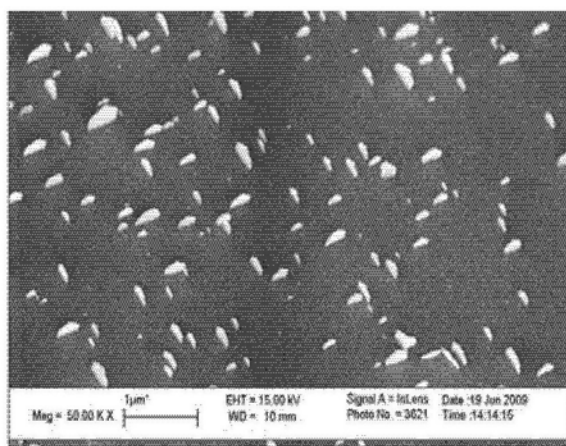
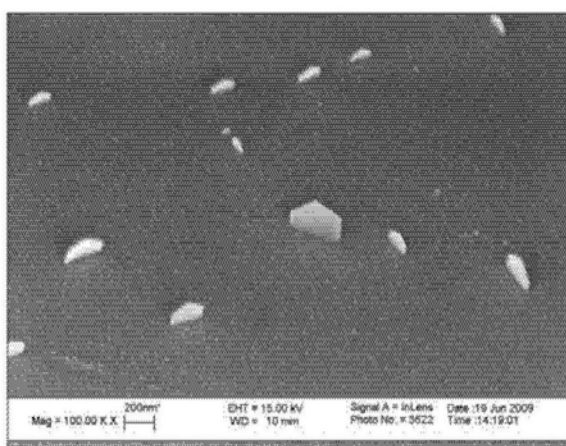


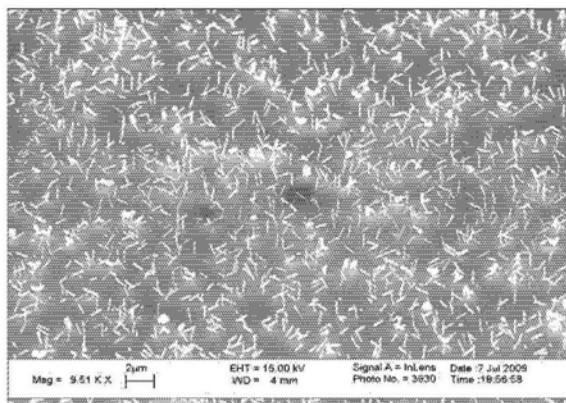
图4



A



B



C

图5

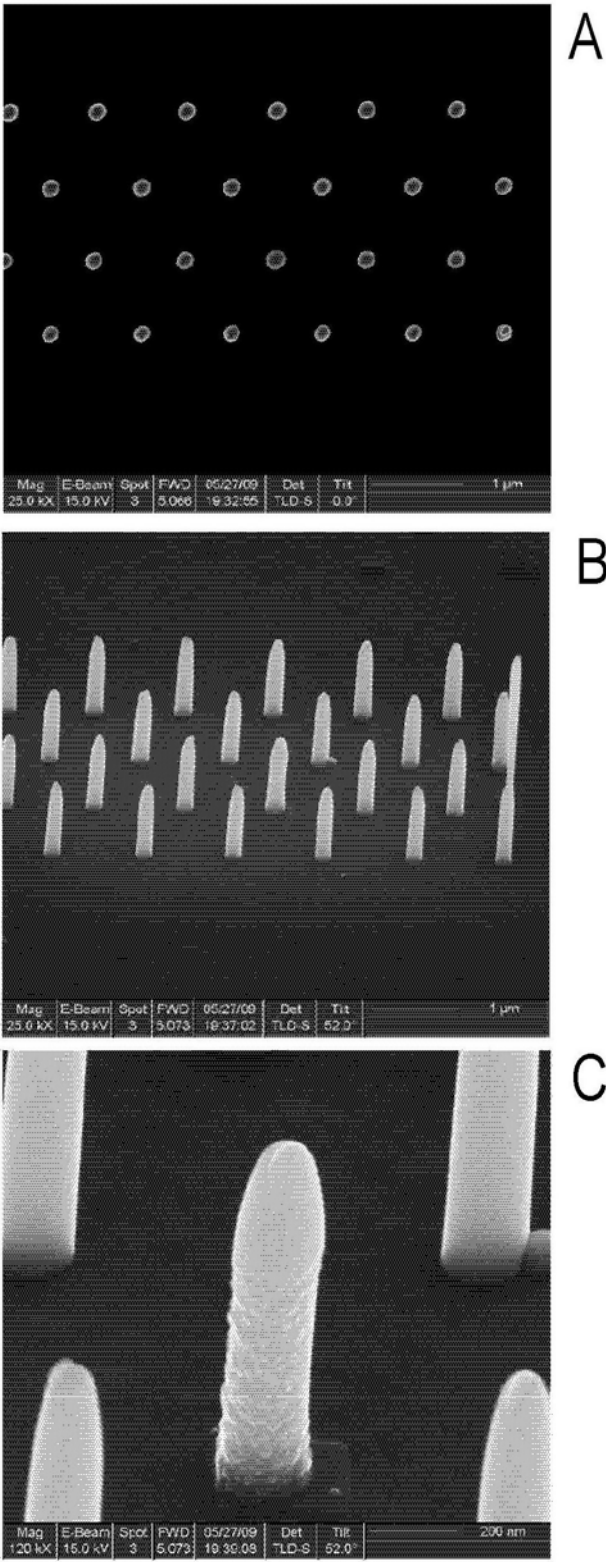


图6

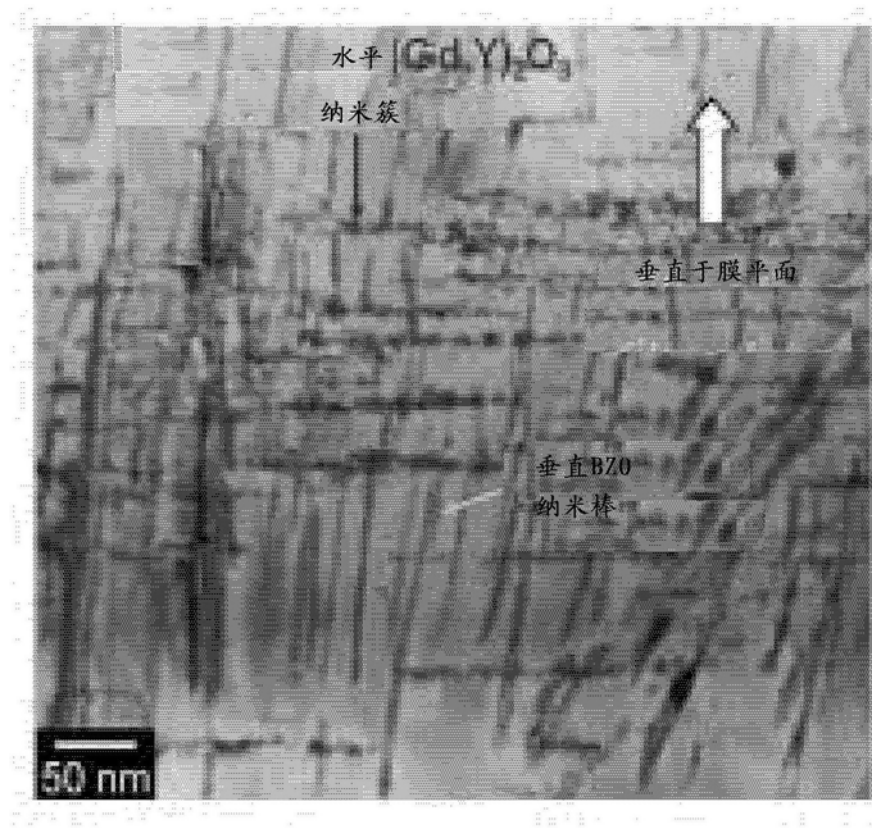


图7