(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 101978435 B
(45)授权公告日 2013.07.31

(21)申请号 200980110672.5
(22)申请日 2009.02.17
(30)优先权数据
12/033,660 2008.02.19 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.09.20
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/034291 2009.02.17
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/105426 EN 2009.08.27
(73)专利权人 美国超能公司
地址 美国纽约州
(72)发明人 R·N·巴塔察里亚 张珣
V·塞尔瓦曼尼克姆
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 沙永生 周承泽
(51)Int.Cl.
H01B 12/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1813317 A,2006.08.02,
CN 1813317 A,2006.08.02,
US 7324259 B2,2008.01.29,
US 5470820 A,1995.11.28,
CN 1630115 A,2005.06.22,

审查员 高明月

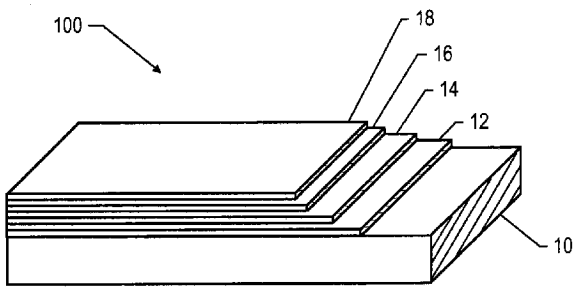
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

形成HTS制品的方法

(57)摘要

一种形成超导制品的方法，该方法包括提供基材带，形成覆盖在该基材带上的超导层，沉积覆盖在超导层上的覆层。所述覆层包含贵金属，其厚度不大于约1.0微米。该方法还包括使用对超导层非反应性的溶液，将该溶液电沉积覆盖在覆层上形成稳定层。超导层具有形成后的临界电流$I_{C(AF)}$和稳定后的临界电流$I_{C(PS)}$。$I_{C(PS)}$至少约为$I_{C(AF)}$的95%。



CN 101978435 B

1. 一种形成超导制品的方法，该方法包括：

提供基材带；

形成覆盖在基材带上的超导层，该超导层具有形成后的临界电流 $I_{C(AF)}$；

沉积覆盖在超导层上的覆层，该覆层厚度不大于 1.0 微米，包含贵金属，其中，所述沉积覆层的步骤包括使包含超导层的基材带与银电沉积溶液接触，并且所述银电沉积溶液包含银盐和含硫添加剂；和

使用对超导层非反应性的溶液，将该溶液电沉积覆盖在覆层上形成稳定层，超导层具有稳定后的临界电流 $I_{C(PS)}$，临界电流 $I_{C(PS)}$ 为 $I_{C(AF)}$ 的至少 95%。

2. 一种形成超导制品的方法，该方法包括：

提供基材带；

形成覆盖在基材带上的超导层，该超导层具有形成后的临界电流 $I_{C(AF)}$；

电沉积覆盖在超导层上的覆层，其中，所述沉积覆层的步骤包括使包含超导层的基材带与银电沉积溶液接触，并且所述银电沉积溶液包含银盐和含硫添加剂；

电沉积覆盖在覆层上的稳定层，其中，所述沉积稳定层的步骤包括使包含超导层和覆层的基材带与铜电沉积溶液接触，并且所述铜电沉积溶液包含铜盐和硫脲，其中，该超导层具有稳定后的临界电流 $I_{C(PS)}$，临界电流 $I_{C(PS)}$ 为 $I_{C(AF)}$ 的至少 95%。

3. 一种形成超导制品的方法，该方法包括：

通过第一电沉积系统和第二电沉积系统转变具有超导层的基材带，其中，所述第一电沉积系统包含银电沉积溶液，并且所述银电沉积溶液包含银盐和含硫添加剂；

在通过第一电沉积系统进行转变的同时沉积覆层，该覆层包含贵金属；和

在通过第二电沉积系统进行转变的同时沉积稳定层，所述超导层在沉积稳定层之前具有形成后的临界电流 $I_{C(AF)}$，并且在沉积稳定层之后具有稳定后的临界电流 $I_{C(PS)}$，$I_{C(PS)}$ 至少为 $I_{C(AF)}$ 的 95%。

4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于，$I_{C(PS)}$ 至少为 $I_{C(AF)}$ 的 97%。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，$I_{C(PS)}$ 至少为 $I_{C(AF)}$ 的 99%。

6. 如权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于，所述银电沉积溶液包含二甲亚砜。

7. 如权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于，所述银电沉积溶液包含锂盐和乙腈。

8. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于，所述超导层包含通式 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的稀土氧化物，其中 $0 \geq x > 1$。

9. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于，所述稳定层的厚度至少为 20 微米。

10. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于，所述稳定层包封基材带和超导层。

11. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于，所述稳定层包含非贵金属。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述电沉积稳定层的步骤在电流密度不大于 $200mA/cm^2$ 的条件下进行。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述电流密度为 $1-150mA/cm^2$。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述电沉积稳定层的步骤包括使基材与铜电沉积溶液接触，该电沉积溶液包含二甲亚砜、铜盐和含硫添加剂。

15. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，该覆层的厚度不大于 1.0 微米。

16. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述覆层厚度不大于 1.0 微米。

17. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述第二电沉积系统包含电沉积溶液，该电沉积溶液包含非贵金属。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述非贵金属是铜或铝。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述第二电沉积溶液包含二甲亚砜、铜盐和含硫添加剂。

形成 HTS 制品的方法

背景技术

[0001] 长期以来超导材料就已经为技术团体所了解。自 1911 年人们就已经知道在需要使用液氦的温度 (4.2K) 显示超导性质的低温超导体 (低 -T。或 LTS)。但是,近来发现基于氧化物的高温 (高 -T_c) 超导体。在大约 1986 年,发现第一种高温超导体 (HTS) 即 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$(YBCO),其在高于液氮 (77K) 温度具有超导性质,在以后的 15 年来开发了其他材料,包括 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$(BSCCO) 和其他材料。高 -T_c 超导体的开发为经济可行地开发结合了这种材料的超导体元件和其他器件提供可能性,部分原因是这种超导体使用液氮进行操作的费用而不是基于液氦的相对更高费用的低温内部结构。

[0002] 在无数的可能应用中,工业上寻求将这种材料开发应用于电力工业,包括用于发电、电力传输、分配和储存的应用。在这方面,预计铜基工业发电元件的固有电阻是造成每年数十亿美元电力损失的原因,因此,电力工业坚持基于将高温超导体用于电力元件例如传输和分配电力电缆、发电机、变压器、故障电流继电器 / 限制器而获利。此外,高温超导体在电力工业中的其他益处包括增加电力 - 处理能力 3-10 倍,明显减小发电设备的尺寸 (即,占地面积 (footprint)) 和重量,减小环境影响,增加安全性,相对于常规技术提高容量。虽然高温超导体的潜在益处非常显著,但是在大规模高温超导体的生产和商业化中还存在许多技术挑战。

[0003] 在与高温超导体商业化相关的挑战中,许多存在于可用于形成各种电力元件的超导带段制造过程。第一代超导带段包括利用上述 BSCCO 高温超导体。这种材料一般以不连续的长丝形式提供,可以嵌埋在贵金属,通常是银的基质中。虽然可以将这些导体制成设置在电力工业中所需的加长长度形式 (例如在千米数量范围),但是因为材料和制造成本,这种带并不能代表普遍可商业获得的产品。

[0004] 因此,人们对具有优异的工业生存能力的所谓第二代 HTS 带产生很大兴趣。这些带通常依赖于层状结构,一般包括提供机械支承的挠性基材、至少一层覆盖在该基材上的缓冲层 (该缓冲层任选含有多层膜)、覆盖在缓冲膜上的 HTS 层、覆盖在超导层上的任选覆层、和 / 或者任选的覆盖在覆层上或在整个结构周围的电稳定层。但是,迄今,在这种第二代带和结合这种带的器件完全工业化之前仍有许多工程和制造方面的困难。一个特定的挑战是减小覆盖在超导层上的覆层厚度或取消该覆层。

发明内容

[0005] 在示例的实施方式中,形成超导制品的方法包括 :提供基材带,形成覆盖在该基材上的超导层。超导层具有形成后的临界电流 $I_{C(AF)}$。该方法还包括沉积覆盖在该超导层上的覆层,电沉积覆盖在该覆层上的稳定层。覆层的厚度不大于约 1.0 微米,并包含贵金属。电沉积可使用对超导层非反应性的溶液进行。超导层具有稳定后的临界电流 $I_{C(PS)}$。该 $I_{C(PS)}$ 至少约为第一 $I_{C(AF)}$ 的 95%。

[0006] 在另一个实施方式中,形成超导制品的方法包括提供基材带,形成覆盖该基材带的超导层。该超导层具有形成后的临界电流 $I_{C(AF)}$。该方法还包括电沉积覆盖在超导层上的

稳定层。超导层具有稳定后的临界电流 $I_{C(PS)}$。该 $I_{C(PS)}$ 至少约为 $I_{C(AF)}$ 的 95％。

[0007] 在另一个实施方式中，形成超导制品的方法包括通过第一电沉积系统和第二电沉积系统转变具有超导层的基材带。该方法还包括沉积覆层，同时通过第一电沉积系统进行转变。覆层包含贵金属。该方法还包括沉积稳定层，同时通过第二电沉积系统进行转变。

[0008] 附图简要描述

[0009] 通过参照附图能更好地理解本发明，使本发明的许多特征和优点对本领域的普通技术人员而言也是显而易见的。

[0010] 图 1 示出根据一个实施方式的超导制品的通用结构的透视图。

[0011] 在不同附图中使用相同的附图标记表示类似或相同的项目。

[0012] 优选实施方式的描述

[0013] 在实施方式中，一种形成超导制品的方法可包括提供基材带，形成覆盖在该基材上的 HTS 层，电沉积覆盖在超导层上的稳定层。在形成该超导层后测量其临界电流，以确定形成后的临界电流 $I_{C(AF)}$。此外，在电沉积稳定层后测量超导层的临界电流，以确定稳定后的临界电流 $I_{C(PS)}$。该 $I_{C(PS)}$ 至少约为 $I_{C(AF)}$ 的 95％。

[0014] 参见图 1，示出根据本发明实施方式的超导制品 100 的通用层状结构。该超导制品包括基材 10、覆盖在基材 10 上的缓冲层 12、超导层 14，然后是覆层 16，通常是贵金属，和稳定层 18，通常是非 - 贵金属如铜。缓冲层 12 可由几个独立的膜组成。稳定层 18 可以沿超导制品 100 的周边延伸因而包封该制品。

[0015] 基材 10 一般是金属基的，通常是至少两种金属元素的合金。特别合适的基材包括不锈钢合金和镍基金属合金，例如已知的Hastelloy®或Inconel®类合金。这些合金趋向于具有优选的蠕变，化学和机械性质，包括膨胀系数、拉伸强度、屈服强度和伸长。这些材料一般可以缠绕带形式购得，特别适合于超导带制造，通常采用卷轴至卷轴带加工方式制造。

[0016] 基材 10 通常是带状构形，具有高的尺寸比 (dimension ratio)。如本文中所用，术语“尺寸比”用来表示基材或带的长度与次级最长尺寸（基材或带的宽度）的比值。例如，带的宽度一般在约 0.1-10 厘米量级，带的长度通常至少约 0.1 米，最常见大于约 5 米。事实上，包含基材 10 的超导带的长度在大于或等于 100 米数量范围。因此，基材的尺寸比相当高，在不小于 10，不小于约 10^2，或者甚至不小于约 10^3 的数量范围。一些实施方式的超导带更长，尺寸比大于或等于 10^4。

[0017] 在一个实施方式中，对基材进行处理，使其具有有利于超导带的各组成层随后的沉积的表面性质。例如，可将表面抛光至所需的平面度和表面粗糙度。此外，基材可以进行处理使其达到如本领域理解的双轴向织构化，例如，通过已知的 RABiTS（辊辅助的双轴向织构化基材）技术，但是，本文的实施方式通常利用非织构化的多晶基材，例如上面所示的商业可得的镍基带。

[0018] 关于缓冲层 12，该缓冲层可以是单层，或更常见是由几个膜构成的。最常见地，缓冲层包括双轴向织构化薄膜，具有晶体织构，一般沿晶轴在薄膜平面内和薄膜平面外同时对齐。这种双轴向织构化可采用 IBAD 完成。如本领域理解的，IBAD 是首字母缩写，代表离子束辅助的沉积技术，该技术优选用于形成适当织构化的缓冲层，用于随后形成具有所需晶体取向以达到优异超导性质的超导层。氧化镁是选择用于 IBAD 膜的典型材料，可以在约 1-500 纳米，例如约 5-50 纳米量级范围。一般而言，IBAD 膜具有岩盐型晶体结构，如在美国

专利 6,190,752 中定义和描述的，该专利通过参考结合于此。

[0019] 缓冲层可包括另外的薄膜，例如，设置在 IBAD 薄膜和基材之间并且提供直接接触的阻挡薄膜。在这方面，阻挡薄膜优选由氧化物形成，例如氧化钇，其作用是将基材与 IBAD 薄膜隔离。该阻挡薄膜也可以由非氧化物如氮化硅形成。沉积阻挡薄膜的合适技术包括化学气相沉积和物理气相沉积包括溅射。阻挡薄膜的厚度通常在约 1-200 纳米范围。缓冲层还可以包括外延生长的薄膜，这些薄膜形成在 IBAD 薄膜之上。在这方面，外延生长薄膜能有效增加 IBAD 薄膜的厚度，优选主要由和用于 IBAD 层的相同材料例如 MgO 或其他相容性材料构成。

[0020] 在使用基于 MgO 的 IBAD 薄膜和 / 或外延薄膜的实施方式中，存在 MgO 材料与超导层材料之间的晶格不匹配。因此，缓冲层可进一步包括另一个缓冲薄膜，这一缓冲薄膜在具体实施中减小超导层和下层 IBAD 薄膜和 / 或外延薄膜之间晶格常数不匹配程度。该缓冲薄膜可由例如 YSZ（氧化钇 - 稳定的氧化锆）、氧化镁、氧化铈、氧化钆锆、钌酸锶、锰酸镧的材料形成，一般是钙钛矿结构的陶瓷材料。缓冲薄膜可以通过各种物理气相沉积技术沉积。

[0021] 虽然前面主要集中于通过织构化方法例如 IBAD 在缓冲层叠层（层）中进行双轴向织构化，但是或选对基材表面本身进行双轴向织构化。在这种情况中，缓冲层一般在织构化的基材上外延生长，以保持在该缓冲层上的双轴向织构。形成双轴向织构化基材的一种方法是本领域已知为 RABiTS（辊辅助的双轴向织构化基材）的方法，一般能为本领域理解。

[0022] 超导层 14 一般是高温超导体 (HTS) 层形式。HTS 材料通常选自在高于液氮温度 (77K) 显示超导性质的任何高温超导材料。这类材料包括例如，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_z$、$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$、$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ 和 $HgBa_2\ Ca_2Cu_3\ O_{8+y}$。一类材料包括 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$，其中 $0 \geq x > 1$，RE 是稀土元素或者稀土元素的组合。前面所述的材料中，优选使用也通称作 YBCO 的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$。YBCO 可以在没有添加掺杂剂或者添加掺杂剂例如稀土材料如钐的情况下使用。超导层 14 可以采用任意技术，包括厚膜或者薄膜形成技术形成。较好地，可采用薄膜物理气相沉积技术如脉冲激光沉积 (PLD) 用于高沉积速度，或者化学气相沉积技术用于大面积的低成本处理。通常，超导层的厚度在约 0.1-30 微米范围，最典型的约为 0.5-20 微米，例如约 1-5 微米，以获得与超导层 14 相关的较好的安培等级。

[0023] 超导制品还可以包括覆层 16 和稳定层 18，一般设置这些层以提供低电阻界面，并用于电稳定化，以有助于防止超导体在实际使用时燃尽。更具体地，在冷却失效或者超过临界电流密度的情况下，层 16 和层 18 有助于电荷沿超导体连续流动，超导层从超导态转变成为电阻性的。通常，使用贵金属用于覆层 16 以防止在稳定层与超导层 14 之间产生不希望的相互作用。典型的贵金属包括金、银、铂和钯。通常使用银，因为银的成本和易得性。通常形成足够厚的覆层 16，以防止应用于稳定层 18 的组分发生不希望的扩散，从而进入到超导层 14 中，但是因为成本因素（原料和加工成本）一般制成较薄的形式。可采用各种技术沉积覆层 16，包括物理气相沉积，例如 DC 磁控管溅射。

[0024] 在实施方式中，覆层 16 可采用电沉积贵金属的方式形成。电沉积溶液可以是非反应性溶液，不会与超导层发生反应。具体地，电沉积溶液可保持超导层的临界电流，使 $I_{C(PS)}$ 至少约为 $I_{C(AF)}$ 的 95％。

[0025] 在示例的实施方式中，电沉积溶液可包含在二甲亚砜 (DMSO) 溶液中的银盐例如硝酸银和含硫添加剂如硫脲。电沉积溶液可含有不大于约 1.0M，例如约 0.1-0.8M，特别是

约 0.62M 的硝酸银。硫脲量约为 10-100mM，例如约 25-75mM，特别是约为 50mM。镀覆电流密度可不大于约 200mA/cm^2，例如约为 1-130mA/cm^2，特别是约为 14mA/cm^2。

[0026] 在另一个实施方式中，电沉积溶液包含在乙腈溶液中的高氯酸锂、高氯酸银和硫脲。高氯酸锂量至少约为 0.05M，但不大于约 0.5M，例如约为 0.1-0.3M，特别约为 0.2M。高氯酸银的量至少约为 0.05M，但是不大于约 0.5M，例如约为 0.1-0.3M，特别约为 0.2M。高氯酸盐的总浓度不大于约 0.7M，例如不大于约 0.5M。硫脲量约为 10-100mM，例如约为 25-75mM，特别是 50mM。镀覆电流密度可不大于约 200mA/cm^2，例如约为 1-130mA/cm^2，特别是约为 14mA/cm^2。

[0027] 一般结合稳定层 18，以覆盖超导层 14，具体地，在如图 1 所示的特定实施方式中，覆盖并直接接触覆层 16。稳定层 18 的作用是作为保护 / 分流 (shunt) 层以提高对恶劣环境条件和超导率骤降的稳定性。该层一般是致密的，是导热和导电性的，其作用是，在超导层失效或者如果超过超导层的临界电流的情况下使电流旁路。该层可采用任意的厚膜或薄膜形成技术形成，例如采用将预形成的铜带层叠在超导带上，采用中间结合材料例如焊剂。其他技术集中于物理气相沉积，通常是蒸发或溅射，以及湿法化学处理例如无电镀覆和电镀覆。在这方面，覆层 16 的作用是作为之前在其上沉积铜的种晶层。显然，按照下面各实施方式所述，覆层 16 和稳定层 18 可以改变或者不使用。

[0028] 稳定层 18 可采用电沉积非贵金属如铜或铝的方式形成。形成的稳定层 18 的厚度至少约为 20 微米。此外，稳定层 18 可沿超导制品的周边延伸，因而将制品包封。电沉积溶液可以是对超导层非反应性的溶液。具体地，超导层的临界电流不受电沉积溶液的影响，使 $I_{C(PS)}$ 至少约为 $I_{C(AF)}$ 的 95％，例如至少约为 $I_{C(AF)}$ 的 97％，特别至少约为 $I_{C(AF)}$ 的 99％。

[0029] 在示例的实施方式中，在覆层 16 的顶部可以沉积稳定层 18，其厚度不大于约 1.0 微米，例如不大于约 0.5 微米，特别是不大于约 0.3 微米。覆层 16 可采用各种方法包括溅射和电沉积的方法形成。在另一个实施方式中，稳定层 18 可以直接沉积在超导层的顶部。

[0030] 在示例的实施方式中，电沉积溶液可包含在二甲亚砜 (DMSO) 溶液中的铜盐例如硝酸铜和含硫添加剂例如硫脲。电沉积溶液的硝酸铜含量至少约为 0.1M，但不高于约 3.0M，例如约 1.0-2.0M，特别约为 1.4M。硫脲的量不大于约 100mM，例如约 10-75mM，特别约为 26mM。镀覆电流密度不大于约 200mA/cm^2，例如约为 1-150mA/cm^2，特别约为 50mA/cm^2。

[0031] 根据现有技术方法，需要足够厚的覆层，以防止施用稳定层中使用的组分与超导层反应。具体地，电镀覆稳定层例如铜时使用的常规溶液对超导层具有高反应性，因此破坏超导层的临界电流容量。已经发现在超导层和稳定层之间需要厚度至少 1 微米的覆层，以避免这一反应以及超导层临界电流容量的下降。还发现，如果没有使用足够厚的覆层，用于将稳定层带与超导层接合的焊剂会使超导层的质量下降。相反，根据本发明的实施方式，用于电镀覆稳定层的溶液对 HTS 层是非反应性的，使得能够减小覆层的厚度或者取消覆层。

[0032] 虽然在具体实施方式中描述和说明了本发明，但是本发明并不限于所示的细节，而可以在不偏离本发明范围下进行各种修改和替代。例如，可提供附加或等同的替代体，并可采用附加或等同的生产步骤。因此，本领域的普通技术人员只要采用常规试验就可以对本文揭示的本发明进行进一步的修改和提供等同体，并且相信所有这些修改和等同体都在由权利要求书限定的本发明范围之内。

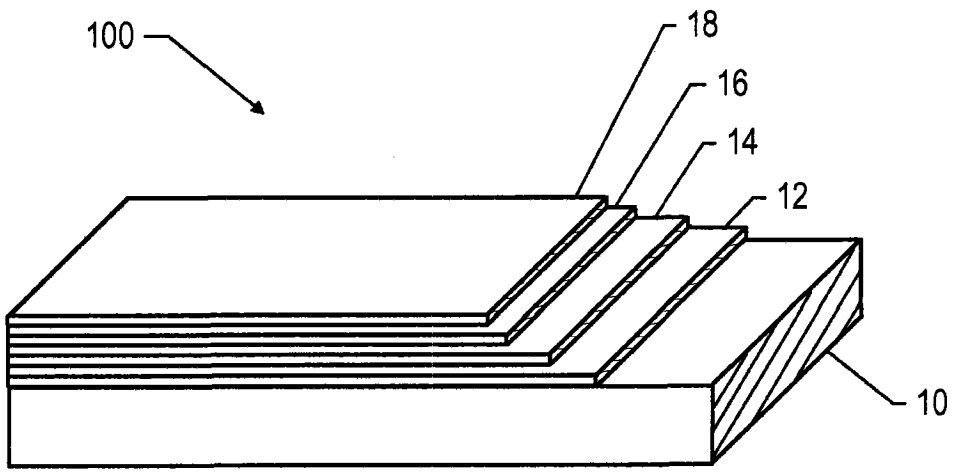


图 1