



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101512829 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200680035136. X

(22) 申请日 2006. 07. 28

(30) 优先权数据

60/703, 815 2005. 07. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/029684 2006. 07. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/036073 EN 2008. 03. 27

(73) 专利权人 美国超导公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 T·科登坎达斯 W·张 黄一兵

李晓萍 E·J·西格尔

M·W·鲁皮奇

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

B32B 7/02 (2006. 01)

H01L 39/14 (2006. 01)

H01L 39/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005007227 A1, 2005. 01. 13,

US 6602588 B1, 2003. 08. 05, 全文.

审查员 章放

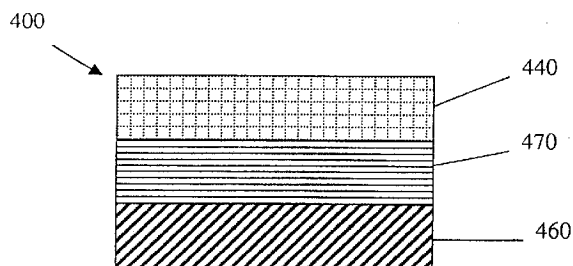
权利要求书3页 说明书21页 附图10页

(54) 发明名称

高温超导导线和线圈

(57) 摘要

一种超导导线,包括以堆叠的关系设置在一个或多个基板上的第一超导层和第二超导层,所述第一超导层包括第一组成的高温超导氧化物和第二组成的高温超导层,其中第一和第二组成不同。所述第一超导层任选地包括经过选择以提供在垂直于超导层表面 ($H//c$) 的磁场存在下增强的临界电流 ($I_c(c)$) 的高温超导体组合物。所述第二超导层任选地包括经过选择以提供在平行于超导层表面 ($H//ab$) 的磁场存在下增强的临界电流 (I_c) 的高温超导体组合物。



1. 一种超导体导线,其包括:

以堆叠关系设置在一个或多个基板上的至少第一超导层和第二超导层;

所述第一超导层包括第一高温超导氧化物,该第一高温超导氧化物选择为可提供在平行于该第一超导层的表面的磁场中的临界电流与在垂直于该第一超导层的表面的磁场中的临界电流的第一预定比 ($I_c(ab)/I_c(c)$),

所述第二超导层包括第二高温超导层,该第二高温超导层选择为可提供在平行于该第二超导层的表面的磁场中的临界电流与在垂直于该第二超导层的表面的磁场中的临界电流的第二预定比 ($I_c(ab)/I_c(c)$),

所述第一和第二超导层一起提供在选择的磁场取向上的预定的总临界电流 I_c ,其中通过选择在不同磁场取向中具有不同载流性能的第一和第二超导层来设置 I_c 各向异性,其中所述第一超导层选择为提供在垂直于第一超导层的表面取向 ($H//c$) 的磁场存在下增强的临界电流 ($I_c(c)$),并且所述第二超导层选择为提供在平行于第二超导层的表面取向 ($H//ab$) 的磁场存在下增强的临界电流 ($I_c(ab)$)。

2. 如权利要求 1 所述的超导体导线,其特征在于,在施加的 1 特斯拉或更强的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第一预定比小于或等于 2.6。

3. 如权利要求 1 所述的超导体导线,其特征在于,在施加的 1 特斯拉或更强的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第一预定比小于 2.0。

4. 如权利要求 1 所述的超导体导线,其特征在于,在施加的 1 特斯拉或更强的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第一预定比小于 1.5。

5. 如权利要求 2、3 或 4 所述的超导体导线,其特征在于,施加的磁场为 1 特斯拉至 6 特斯拉。

6. 如权利要求 1 所述的超导体导线,其特征在于,第一高温超导氧化物和第二高温超导层至少之一包含稀土-碱土-铜氧化物,其中所述稀土-碱土-铜氧化物包括两种或更多种稀土元素。

7. 如权利要求 6 所述的超导体导线,其特征在于,所述稀土-碱土-铜氧化物包括钇,钇的量超过使稀土-碱土-铜符合化学计量比所需的量。

8. 如权利要求 6 所述的超导体导线,其特征在于,所述两种或更多种稀土元素包括铈和钕中的一种或多种。

9. 如权利要求 8 所述的超导体导线,其特征在于,所述铈和钕中的一种或多种的含量是所述稀土-碱土-铜氧化物中稀土的化学计算量的 25-150%。

10. 如权利要求 9 所述的超导体导线,其特征在于,所述两种或更多种稀土元素还包括钕。

11. 如权利要求 1 所述的超导体导线,其特征在于,所述第一高温超导氧化物包括稀土-碱土-铜氧化物和至少一种二次相纳米颗粒,所述二次相纳米颗粒包含位于所述第一高温超导氧化物的颗粒内的含金属化合物。

12. 如权利要求 11 所述的超导体导线,其特征在于,所述二次相纳米颗粒包含稀土元素、碱土金属和过渡金属中的一种或多种。

13. 如权利要求 11 所述的超导体导线,其特征在于,所述二次相纳米颗粒选自下组:氧化锆、氧化铝、 $Y_2Cu_2O_5$ 、 Y_2BaCuO_4 、氧化镁、 $BaZrO_3$ 、银和 CeO_2 。

14. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,在施加的1特斯拉或更强的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第二预定比大于2.5。

15. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,在施加的1特斯拉或更强的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第二预定比大于3.5。

16. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,在施加的1特斯拉或更强的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第二预定比大于5.5。

17. 如权利要求14、15或16所述的超导体导线,其特征在于,施加的磁场为1特斯拉至6特斯拉。

18. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,所述第一高温超导氧化物包含稀土-碱土-铜氧化物,其中铜与碱土的比例大于1.5。

19. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,所述第一和第二超导层的厚度不同。

20. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,所述第一和第二超导层的厚度选择为提供在选择的磁场取向中预定的总临界电流。

21. 如权利要求20所述的超导体导线,其特征在于,所述选择的磁场取向在 0° (H//c)和 90° (H//ab)之间。

22. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,将所述第一超导层设置在基板的上表面,将所述第二超导层设置在基板的下表面。

23. 如权利要求22所述的超导体导线,其特征在于,将至少一个第一缓冲层设置在基板的上表面和第一超导层之间,将至少一个第二缓冲层设置在基板的下表面和第二超导层之间。

24. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,所述第二超导层覆盖所述第一超导层。

25. 如权利要求24所述的超导体导线,其特征在于,导电层设置在所述第一和第二超导层之间。

26. 如权利要求25所述的超导体导线,其特征在于,所述导电层包含铜。

27. 如权利要求24所述的超导体导线,其特征在于,一个或多个缓冲层设置在基板和第一超导层之间。

28. 如权利要求1所述的超导体导线,其特征在于,所述超导体导线还包括:

第一涂敷的元件,其包括:

第一基板,

位于第一基板上的用于支撑第一超导层的至少一个第一缓冲层,

位于第一超导层上的第一金属保护层;

第二涂敷的元件,其包括:

第二基板,

位于第二基板上的用于支撑第二超导层的至少一个第二缓冲层,

位于第二超导层上的第二金属保护层。

29. 如权利要求28所述的超导体导线,还包括:

位于第一和第二涂敷的元件之间的使所述第一和第二涂敷的元件在第一和第二基板

处连接的中介粘合剂层。

30. 如权利要求 29 所述的超导体导线,还包括:

位于第一和第二涂敷的元件之间的使所述第一和第二涂敷的元件在第一和第二金属保护层处连接的中介粘合剂层。

高温超导导线和线圈

[0001] 相关申请

[0002] 该申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2005 年 7 月 29 日提交的美国临时专利申请第 60/703815 号的优先权,该临时专利申请的标题为“高温超导导线和线圈 (High Temperature Superconducting Wires and Coils)”,其内容完整地通过参考结合于此。

[0003] 该专利申请与共同待审查的、于 2005 年 7 月 29 日提交的美国专利申请第 11/193, 262 号相关,该共同待审查的专利申请的标题为“用于高温超导体导线的架构 (Architecture For High Temperature Superconductor Wire)”,其全部内容通过参考结合于此。

发明领域

[0004] 本发明一般涉及高温超导导线。本发明具体涉及涂敷的导体,也称为第二代高温超导体导线或带。本发明还涉及在不同的磁场取向时能保持恒定电流的超导结构。

[0005] 发明背景

[0006] 由于高温超导 (HTS) 材料 (在高于 77K 的液氮温度下具有超导性) 的发现,人们致力于使用这种 HTS 材料开发各种工程应用。在薄膜超导体设备和导线中,最大的进展是利用包含钇、钡、铜和氧的氧化物超导体制造各种设备,该氧化物超导体广为人知的基本组成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (下文中称为 Y123)。在使用稀土元素 (“RE”) 部分代替 Y 方面也获得了许多进步。Y123 之类的双轴织构化的超导金属氧化物已在涂敷的导体架构中获得了高临界电流密度。这些导线经常被称为第二代 HTS 导线,是许多用途的优选材料,这些用途包括电缆、电动机、发电机、同步调相机、变压器、限流器和用于军事、高能物理、材料加工、运输和医疗的磁系统。

[0007] HTS 材料的载流能力与其晶体排列或晶体织构有很大关系。氧化物超导体颗粒在排列时,其 c 轴通常垂直于导线表面所在的平面,而 ab 平面通常平行于导线表面。已经知道相邻的晶体 HTS 颗粒未对准所造成的颗粒边界会成为影响超导电流通过的障碍,但是随着晶体对齐程度或织构化程度的提高,该障碍减小。因此,为了使材料成为商业上可行的产品 (例如 HTS 导线), HTS 材料必须在相当长的距离内保持高度整齐的晶体排列或晶体织构。否则,超导载流能力 (临界电流密度) 会受到限制。

[0008] HTS 材料可以制造成在大范围内具有高度整齐的晶相排列或织构,这是通过在挠性带形基板上外延生长薄层材料,在制造中使得该材料在其表面上具有高度晶相织构来完成的。当晶体 HTS 材料在该表面上外延生长时, HTS 材料的晶体排列生长,以匹配基板的织构。换言之,基板织构提供晶体 HTS 材料外延生长的模板。此外,基板为 HTS 层带来了结构完整性。

[0009] 可以将基板织构化,以提供产生外延 HTS 层的模板。可以使用镍、铜、银、铁、银合金、镍合金、铁合金、不锈钢合金和铜合金等材料。可以使用变形法对基板进行织构化处理,例如包括对基板进行压延和重结晶退火的方法。这类方法的一个例子是压延辅助的双轴织构化基板 (RABiTS) 方法。在该方法中,可以通过变形处理和退火经济地处理大量金属,并

且实现高度织构化。

[0010] 可以在基板表面上沉积或生长一个或多个缓冲层,得到合适的晶相模板,HTS 材料在所述晶相模板上生长。缓冲层还能提供其它益处:防止原子从基板材料扩散到 HTS 材料的晶格中,或者防止氧扩散到基板材料中。这种扩散或“中毒”会干扰晶体排列,从而使 HTS 材料的电学性质变差。缓冲层还能增强基板与 HTS 层之间的粘合性。而且,缓冲层具有与超导体材料匹配良好的热膨胀系数。如果在导线可能要承受应力的工业应用中实施该技术,这一特征是合乎需要的,因为该特征有助于防止 HTS 层从基板上脱落。

[0011] 或者,可以使用非织构化的基板如哈司特镍合金 (Hastelloy),通过离子束辅助沉积 (IBAD) 或倾斜基板沉积 (ISD) 等方法沉积织构化的缓冲层。可任选地在 IBAD 或 ISD 层上外延沉积其它缓冲层,以提供外延沉积 HTS 层的最终模板。

[0012] 通过使用合适的基板和一个或多个缓冲层的组合作为模板,HTS 层可以极佳的晶体排列或织构形式进行外延生长,还对基板表面具有良好的粘合性,并且能够充分阻止被来自基板的原子毒化。可通过许多方法沉积 HTS 层,包括金属-有机沉积 (MOD) 方法,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、或其它合适的方法。最后,可以将保护层添加到多层组件上,有助于防止外界对 HTS 层的污染和损害。保护层可以是例如银,可以例如溅射到 HTS 层上。

[0013] HTS 导线的发展仍然在寻求对临界电流密度,特别是在高磁场和高温下的临界电流密度 ($J_c(H, T)$) 的改进。这种改进可通过改进超导漩涡的“钉扎”来实现,这是在 HTS 材料中获得高临界电流密度 J_c 的基础机理。为了达到超导体中的钉扎,局部势能差在大小上应当与超导通量线的常态芯 (normal core) 或漩涡的大小尽可能近地相匹配。横截芯的尺寸与相干长度接近,在高温超导铜酸盐中,该尺寸为几纳米,并随温度升高而增大。因此,纳米尺寸的缺陷被引入氧化物超导体颗粒中以钉扎通量线,提高在磁场中的载流性质。

[0014] 氧化物超导体的晶相排列的层的载流性质取决于磁场取向。图 1 显示了在氧化物-缓冲的金属基板上的金属-有机沉积的 (MOD) Y₁₂₃ 膜对具有平行和垂直于膜平面取向的磁场的典型场依赖性。在 27K 和 57K,对于垂直于膜平面取向的磁场, I_c 值明显比平行取向得到的值低得多,限制了 Y₁₂₃ 导线在许多线圈用途中的应用。许多预期的应用计划在 55-66K 的温度范围内,在 1-3 特斯拉的垂直于膜平面取向的磁场中进行,这是性能会明显下降的情形。除了 Y₁₂₃ 导线在磁场中的平行性能和垂直性能外,检测在中间角度的磁场性能也是重要的,如图 2 所示。从图 2 可以看出,Y₁₂₃ 膜通常在 c-轴 (0° 和 180° 或垂直于 Y₁₂₃ 膜的平面) 显示出小峰,通过延伸的平面缺陷或线性缺陷 (例如孪晶界、晶粒边界、a-轴晶粒) 的存在可以使该小峰增强。

[0015] 在许多应用中 (例如发动机和磁性线圈), HTS 导线将面对磁场取向的局部变化,使得导线一个区域接触的磁场与导线另一区域接触的磁场完全不同。在这类应用中, Y₁₂₃ 导线的性能不是仅决定于垂直取向的性能,而是决定于在各个磁场取向上获得的最低性能。因此, HTS 导线在磁场偏离最优化取向的区域中表现出明显的电流密度下降。

[0016] 发明概述

[0017] 描述了高温超导 (HTS) 导线,该导线可用于在导线或设备内的不同位置经历不同磁场取向的应用和设备。HTS 导线包含至少两个超导层,各超导层根据其在特定磁场取向上的性能进行选择。通过选择超导层的组合, HTS 导线在平行于导线表面 (H//ab) 或垂直于

导线表面 ($H//c$) 取向或中间取向的磁场中表现出最佳的性能。

[0018] 在本发明的一个方面中,超导导线包括以堆叠的关系设置在一个或多个基板上的至少第一超导层和第二超导层。所述第一超导层包括第一高温超导氧化物,对该第一高温超导氧化物加以选择,以提供平行于该超导体层表面的临界电流与垂直于该超导体层表面的临界电流的第一预定比 ($I_c(ab)/I_c(c)$),所述第二超导层包括第二高温超导层,对该超导层加以选择,以提供平行于该超导体层表面的临界电流与垂直于该超导体层表面的临界电流的第二预定比 ($I_c(ab)/I_c(c)$)。所述第一和第二超导体层一起提供在选择的磁场取向上的预定的总临界电流 I_c 。

[0019] 在一个或多个实施方式中,对第一或第二高温超导体加以选择,以提供在垂直于超导层表面取向 ($H//c$) 的磁场存在下增强的临界电流 ($I_c(c)$)。在施加 1 特斯拉或更大的磁场,例如施加约 1 特斯拉至 6 特斯拉磁场时,对于 $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第一预定比小于或等于 2.6,小于 2.0,或小于 1.5。

[0020] 在一个或多个实施方式中,高温超导体包括包含两种或多种稀土元素(例如铟和钽中的一种或多种)的稀土-碱土-铜氧化物。稀土-碱土-铜氧化物中钽和/或铟的含量是稀土化学计算量的 25-150%。

[0021] 在一个或多个实施方式中,高温超导体包括稀土-碱土-铜氧化物和至少一种二次相纳米颗粒,所述二次相纳米颗粒包含位于氧化物超导体颗粒内的含金属化合物。

[0022] 在一个或多个实施方式中,对第一或第二高温超导体组合物加以选择,以提供在平行于超导层表面取向 ($H//ab$) 的磁场存在下增强的临界电流 (I_c)。在施加 1 特斯拉或更大的磁场,例如施加约 1 特斯拉至 6 特斯拉磁场时,对于 $I_c(ab)/I_c(c)$ 的第二预定比大于 2.5,或大于 3.5,或大于 5.5。

[0023] 在一个或多个实施方式中,高温超导体包括稀土-碱土-铜氧化物,其中铜与碱土之比大于 1.5。

[0024] 在一个或多个实施方式中,第一和第二超导体层的厚度是不同的,对第一和第二超导体层的厚度加以选择,以在选择的磁场取向上提供预定的总临界电流。还可包括能增强平行或垂直于超导体层表面的磁场中临界电流密度的其它层。

[0025] 在一个或多个实施方式中,选择的磁场取向在 0° ($H//c$) 至 90° ($H//ab$) 之间。

[0026] 在一个或多个实施方式中,超导体导线包括第一涂敷的元件。所述第一涂敷的元件包括第一基板、位于第一基板上的用于支撑第一超导层的至少一个第一缓冲层和位于第一超导体层上的第一金属保护层。所述第二涂敷的元件包括第二基板、位于第二基板上的用于支撑第二超导层的至少一个第二缓冲层和位于第二超导体层上的第二金属保护层。

[0027] 在一个或多个实施方式中,所述超导导线还包括位于第一和第二涂敷的元件之间的使所述第一和第二涂敷的元件在第一和第二基板处连接的中介粘合剂层,或者包括位于第一和第二涂敷的元件之间的使所述第一和第二涂敷的元件在第一和第二金属保护层处连接的中介粘合剂层。

[0028] 本发明另一方面涉及一种制造高温超导设备的方法。该方法包括提供一段超导导线,该超导导线包括:包含高 $I_c(c)$ 高温超导体组合物的第一区域;包含高 $I_c(ab)$ 高温超导体组合物的第二区域;和包含高 $I_c(c)$ 高温超导体组合物和高 $I_c(ab)$ 高温超导体组合物的混合物的第三区域,将该一段超导体设置在设备中,使得第一区域占据设备中接触

与高温导线垂直取向 (0°) 的磁场的位置,第二区域占据设备中接触与高温导线平行取向 (90°) 的磁场的位置,第三区域占据设备中接触在 0° 至 90° 之间取向的磁场的位置。

[0029] 在一个或多个实施方式中,该设备是线圈;高温超导体导线的第一区域位于线圈的末端;高温超导体导线的第二区域位于线圈的内部;高温超导体导线的第三区域位于第一区域和第二区域之间。

[0030] 在本发明的另一个方面,一种制件包括一种超导导线,该超导导线包含一种高温超导体层,其中所述制件在制件中的不同位置接触不同取向的磁场,高温超导体层的组成沿其长度方向变化,以适应在给定位置的磁场取向。

[0031] 在一个或多个实施方式中,所述制件是线圈,在工作过程中,该线圈接触从基本平行于超导体层平面到基本垂直于超导体层平面的范围内的感应磁场。

[0032] 在一个或多个实施方式中,超导体导线的组成主要包括高 $I_c(c)$ 高温超导体组合物,该组合物在线圈中位于在工作过程中接触垂直于超导层表面的磁场的第一区域中;超导体导线的组成主要包括高 $I_c(ab)$ 高温超导体组合物,该组合物在线圈中位于在工作过程中接触基本平行于超导层表面的磁场的第二区域中;超导体导线的组成包括高 $I_c(c)$ 高温超导体组合物和高 $I_c(ab)$ 高温超导体组合物的混合物,该混合物在线圈中位于在工作过程中接触与超导层表面呈 $0-90^\circ$ 角的磁场的区域中。

[0033] 选择在不同磁场中具有不同载流性能的超导体层,改变了沿 $H//ab$ 和 $H//c$ 方向的 I_c 各向异性。特别地, I_c 以及与之相关的 J_c 沿 $H//c$ 取向增加,而 I_c 容量沿 $H//ab$ 没有减小。

[0034] “堆叠关系”指元件以堆叠的形式排列,例如,以相互覆盖的关系排列,其中这些层可以相互接触,或者在它们之间设置一个或多个中介层。文中没有建议或暗示任何堆叠顺序。

[0035] 附图简要说明

[0036] 下面将参照以下附图描述本发明,这些附图仅是用来说明本发明,而非用于限制,在附图中相同的附图标记表示相同的元件。

[0037] 图 1 说明了在 26K 和 75K 下,对于平行于 ($H//ab, \Theta = 90^\circ$) 和垂直于 ($H//c, \Theta = 0^\circ$) 膜平面取向的磁场,Y-123HTS 导线在磁场 (H) 中的临界电流 (I_c) 随磁场强度增加的变化。

[0038] 图 2 说明了在施加的 1-7T 磁场下,图 1 的 HTS 导线在中间磁场取向 ($0^\circ < \Theta < 90^\circ$) 的场性能 (I_c)。

[0039] 图 3 说明了在螺线管电磁铁的端匝周围的磁场分布。

[0040] 图 4 是具有两个超导体层的两层 HTS 导线的截面图,所述超导体层具有 (A) 高 $I_c(ab)$, (B) 高 $I_c(c)$, (C) 高 $I_c(ab)$ 和 $I_c(c)$ 各一层;图 4D 是具有铜中间层的两层 HTS 导线的截面图。

[0041] 图 5 是具有两个超导体层的双面 HTS 导线的截面图,所述超导体层具有 (A) 高 $I_c(ab)$, (B) 高 $I_c(c)$, (C) 高 $I_c(ab)$ 和 $I_c(c)$ 各一层。

[0042] 图 6 是在 1T 和 3T 下测量的各种组成的超导氧化物在 75K 的临界电流 (I_c) 相对于磁场取向 (Θ) 所作的图。

[0043] 图 7 是通过各自的基板连接的两个 HTS 组件的截面图,其中第一组件具有高

$I_c(ab)$ 的超导体层,第二组件具有高 $I_c(c)$ 的第二超导层。

[0044] 图 8 是通过各自的保护层连接的两个 HTS 组件的截面图,其中第一组件具有高 $I_c(ab)$ 的超导体层,第二组件具有高 $I_c(c)$ 的第二超导层。

[0045] 图 9 是通过各自的基板连接且被导电结构围绕的两个 HTS 组件的截面图。

[0046] 图 10 是依据本发明的一个或多个实施方式用于制造叠层式 HTS 导线的层压方法的图示说明。

[0047] 图 11 是依据本发明的一个或多个实施方式的用于制造 HTS 导线的示例性方法的流程图。

[0048] 图 12 是在 77K 和 1 特斯拉下,实施例 3 中所述的 HTS 导线的临界电流 (I_c) 相对于磁场取向 (Θ) 所作的图。

[0049] 发明详述

[0050] 图 3 显示了螺线管电磁铁 310 的端匝 300 周围的磁场分布的两维图,该图证实磁场强度 (H) (用不同颜色的箭头指示,其中各颜色对应的磁场强度如图 3 右侧的说明) 和磁场取向 (Θ) (以箭头的取向表示) 在线圈中的不同位置都明显不同。在特定磁场中的载流性质已经进行过最优化的 HTS 导线在线圈的不同区域,例如线圈中接触不同取向的磁场的各区域中表现出不同的电流 (I_c),因而也表现出不同的电流密度 (J_c)。线圈的性能受到导线的最低性能的限制。因此,导线的总电流整个减小,导线功能仅仅是导线整个长度上的电流容量的一部分。如果可以提高导线的性能不佳区域的电流容量,则可以整体地提高整个导线的电流。

[0051] RE123 超导氧化物颗粒通常在磁场中表现出强各向异性,在沿氧化物颗粒 (ab) 平面 (沿外延 HTS 层的表面) 取向的磁场中的电流明显高于垂直于 HTS 层取向的磁场中的电流。 $I_c(ab)$ 可以比 $I_c(c)$ 高两倍、三倍、甚至十倍以上;在磁场强度较高时,各向异性更为明显。虽然已经观察到某些 HTS 材料可以降低磁场各向异性,但是通常 $I_c(c)$ 的提高是以 $I_c(ab)$ 的减小为代价的。

[0052] 在本发明的一个方面中,HTS 导线在比常规 HTS 导线更高百分比的总电流容量下工作。在一个或多个实施方式中,HTS 导线在接近全电流负载的情况下工作。通过使用在 HTS 导线或设备的不同区域具有不同性能特征的 HTS 材料可以提高载流性质。对 HTS 材料加以选择,以在预期的局部磁场取向中获得最佳性能。因此,例如,HTS 导线包括两个超导层,对所述超导层加以选择,以提供在局部施加的磁场中最佳的性能。这两层可以任何顺序排列或堆叠。在 HTS 导线接触其取向平行于超导体层平面 ($H//ab$ 或 $\Theta = 90^\circ$) 的外加磁场的区域中,这两层都可以含有一种超导体层,该超导体层具有能提供沿 $H//ab$ 的最佳电流 (即 $I_c(ab) \gg I_c(c)$) 的组成和结构。在 HTS 导线接触其取向垂直于超导体层平面 ($H//c$ 或 $\Theta = 0^\circ$) 的外加磁场的区域中,这两层都可以含有一种超导体层,该超导体层具有能提供沿 $H//c$ 的最佳电流 (即 I_c 的各向异性被降低到所需程度) 的组成和结构。在 HTS 导线接触其取向沿 $H//ab$ 和 $H//c$ 之间的角度的外加磁场的区域中,第一层可含有一种超导体层,该超导体层具有能提供沿 $H//ab$ 最优化电流性能的组成和结构,第二层可含有一种超导体层,该超导体层具有能提供沿 $H//c$ 最优化电流的组成和结构。对这两层的相对厚度加以选择,以提供所需的 $I_c(c)$ 和 $I_c(ab)$ 性能的平衡。HTS 导线提供所需性能 (例如所需的电流负载) 的总临界电流。

[0053] 在一个或多个实施方式中, HTS 导线在其长度的至少一部分中携带总 $I_c(c)$, 至少为 80 安培/厘米-宽度; $I_c(ab)/I_c(c)$ 大于 2.0, 或者约 2-3; 或者 $I_c(c)$ 约为 120-150 安培/厘米-宽度, $I_c(ab)/I_c(c)$ 大于 2.0, 或者约为 2-3; 或者 $I_c(c)$ 约为 150-180 安培/厘米-宽度, $I_c(ab)/I_c(c)$ 大于 2.0, 或者约为 2-3。通过两个超导层的电流性能的加和得到总 $I_c(c)$ 。规定一个高 $I_c(c)$ 可确保这两个层中的至少一层在垂直磁场中发挥良好性能。规定 $I_c(ab)$ 是 $I_c(c)$ 的 2 倍或更多倍, 可以确保平行场中的电流更高。可以通过各种组合得到总电流性能, 例如将两种具有中等 $I_c(c)$ 和中等 $I_c(ab)$ 的导线组合。或者, 将具有优异 $I_c(c)$ 的导线与具有差 $I_c(c)$ 但是良好 $I_c(ab)$ 的导线组合。

[0054] 除了提供所需的高 $I_c(ab)$ 超导体层和高 $I_c(c)$ 超导体层的组合外, 与单层超导体导线相比, 所述两层 HTS 导线还通过使 HTS 导线中的超导体材料的体积差不多翻倍而提高了临界电流密度。

[0055] 在一个或多个实施方式中, 所述超导层可以涂敷在基板的同一侧。图 4A 显示了一种双层 HTS 导线 400, 其中具有最优化 $I_c(ab)$ 的一个超导层 440 和具有最优化 $I_c(c)$ 的一个超导层 470 都涂敷在基板 460 的同一侧。应该注意, 在此附图和随后的所有附图中, 尺寸不是按比例给出的。所述基板可以是织构化的金属基板或者是包括织构化基板的金属基板, 厚度通常约为 0.05-0.2 毫米。Ni、Ag 或 Ni 合金 (例如 NiW 或其它哈司特镍合金 (Hastalloy) 金属) 之类的金属基板为导线提供挠性, 可以制成较长的长度和大面积的形式。超导层包含经选择后在 H//ab 或 H//c 上具有良好性能的材料。另外, 超导体层是晶相排列的, 使得氧化物超导体的 ab 平面与导线表面平行。各超导层通常约为 0.5 微米至 2.0 微米, 甚至可以更大一些。图 4A 所示的 HTS 导线通常用于接触中间取向 (即 $0^\circ < \Theta < 90^\circ$) 的磁场的导线或导线区域。

[0056] 在 Θ 约为 0° 的导线区域中, 可以使用如图 4B 所示的一种双层 HTS 导线 410, 其中两个具有最优化 $I_c(c)$ 的超导层 470 涂敷在基板 460 的同一侧。图 4C 显示了一种双层 HTS 导线 420, 其中两个具有最优化 $I_c(ab)$ 的超导层 420 涂敷在基板 460 同一侧。HTS 层在 H//ab 上显示出最优化性能。为了在接触不同取向磁场的设备中提供具有最优化性能的导线, 在设备中对应于不同磁场取向的不同位置, 导线可包括这些架构中的任何一种。

[0057] 在一个或多个实施方式中, 如图 4D 所示的 HTS 导线 430, 导电层或绝缘层 490 可位于第一和第二超导体层之间。导体层提供这两层之间的电连接, 可以是例如铜和银。示例性的绝缘层包括金属氧化物, 例如 Y_2O_3 、CuO 和 CeO_2 。任何中间层应该在结构和化学上与 HTS 材料相容, 并且具有例如允许沉积外延 HTS 层的织构化晶体结构。中间层的厚度通常为 20 纳米至 200 纳米, 并且通过例如溅射、蒸发沉积或脉冲气相沉积或其它常规方法沉积。

[0058] 在一个或多个实施方式中, 超导体层分别涂敷在基板的两侧。图 5A 显示了一种双层 HTS 导线 520, 其中具有最优化 $I_c(//ab)$ 的一个超导层 440 和具有最优化 $I_c(//c)$ 的一个超导层 470 分别涂敷在基板 460 的两侧。图 5B 显示了一种双层 HTS 导线 510, 其中具有最优化 $I_c(//c)$ 的两个超导层 470 分别涂敷在基板 460 的两侧。图 5c 显示了一种双层 HTS 导线 500, 其中具有最优化 $I_c(//ab)$ 的两个超导层 440 分别涂敷在基板 460 的两侧。其它超导层可在基板的任一侧, 可提高 $I_c(c)$ 或 $I_c(ab)$ 。

[0059] 在图 4A-4D 和图 5A-5C 以及说明书其它地方描述的 HTS 导线包括位于基板和超导体层之间的一个或多个缓冲层 (未示出), 以及覆盖超导体的一个或多个保护层 (未示

出)。在一个或多个实施方式中,缓冲层由电绝缘材料形成,但是也可以使用导电材料。例如,缓冲层由以下材料形成:惰性金属,金属或稀土元素的氧化物、钨酸盐、钛酸盐、铌酸盐、氮化物、钽酸盐、铝酸盐、铜酸盐、锰酸盐或钨酸盐(例如 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 Gd_2O_3 、钛酸锶、钨酸钒、氧化钒稳定的氧化钨、 AlN 、 Si_3N_4 、 LaMnO_4 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$)。可以使用任何已知的方法沉积缓冲层,包括物理和化学沉积方法。保护层覆盖超导层,对超导层提供保护,避免化学和机械方面的损害。保护层可以是导电的。该保护层可以是溅射的 Ag 或其它惰性金属。

[0060] 在一个或多个层中,通过选择性地处理层得到具有高 $I_c(\text{ab})$ 或高 $I_c(\text{c})$ 的超导材料。在上述例子中,如果将两个超导体层沉积在同一个基板上,该操作可通过在加工过程中改变形成超导体的加工条件来完成。通常,形成超导体的反应在与下面的缓冲层之间的界面处开始,超导体从界面向外生长。因此,在加工过程的中途改变加工条件,从有利于生成高 $I_c(\text{c})$ 材料的条件转变到有利生成高 $I_c(\text{ab})$ 材料的条件,可以得到具有不同载流性质的层状结构。或者,可以单独加工两种超导体层以获得最优化性能,然后在 HTS 形成后将它们连接起来。

[0061] 在 $H//\text{ab}$ 具有良好性能的示例性超导材料包括稀土 (RE)-碱土-铜氧化物,其中各金属基本上是符合化学计量比的。因此,例如 RE-123,其中稀土、钡和铜的比例基本上是 1 : 2 : 3,已经发现该材料在与 ab 平面平行取向的磁场中表现出最优化电流。示例性的氧化物超导体是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 。

[0062] 富含铜或碱土金属不足的超导材料也表现出高 $I_c(\text{ab})$ 。在一个或多个实施方式中,超导氧化物是稀土钡铜氧化物,其中铜与钡的比例大于 1.5。通过减少氧化物超导体中钡的量(即钡的比例小于 2.0)或者通过增加 RE-123 组合物中铜的含量(即铜的比例大于 3.0),可以得到上述 Cu : Ba 比例。在一些实施方式中,氧化物超导体含有过量的铜,例如与制备化学计量 RE-123 所需的铜的量相比,最多过量 5%、或者最多过量 10%、或者最多过量 20% 的铜。在其它实施方式中,氧化物超导体含有不足的钡,例如与制备化学计量 RE-123 所需的铜的量相比,最多不足 5%、或者最多不足 10%、或者最多不足 20% 的钡。

[0063] 在一个或多个实施方式中,铜中间层作为整体或部分地使用,以提供过量的铜。例如,如图 4A-4D 所示,将铜层作为中间层沉积在双层导线的两个超导体层之间。在形成氧化物超导体所必需的热处理过程中,铜扩散到两个超导体层 440 和 470 中,形成富含铜的 HTS 层。在加工富含铜的 HTS 导线中使用铜中间层的其它信息见本申请人拥有的共同待审的美国专利公开第 2006-0094603 号,该专利申请于 2006 年 5 月 4 日公开,标题为“性能提高的厚超导体膜 (Thick Superconductor Films With Improved Performance)”,其全部内容通过参考结合于此。

[0064] 在某些实施方式中,将 Cu 浓度增加到最多过量 20% 的 Cu 可以提高 $I_c(\text{ab})$ 。图 6 是各种组成的氧化物超导体的临界电流 (I_c) 相对于磁场取向 (Θ , 75K) 所作的图。曲线 610 和 610' 分别测量了对于含有过量 7.5% 的铜的 Y-123 层,在 1T 和 3T 下,在一定 Θ 范围内的电流。这些曲线在 90° ($H//\text{ab}$) 表现出强的最大值,在 0° ($H//\text{c}$) 表现出最小值,因此证明该超导体组合物在 $H//\text{ab}$ 具有最优化性能。富含铜的 Y-123 在 $H//\text{ab}$ 和 $H//\text{c}$ 之间也表现出强的电流各向异性,其中 $I_c(\text{ab})$ 与 $I_c(\text{c})$ 的比例在 1T 时约为 2.4,在 3T 时约为 6。在一个或多个实施方式中,在 65K 和 3T 下,高 $I_c(\text{c})$ 超导体的 $I_c(\text{c})$ 大于 20-55 安培 /

厘米 - 宽度,在至少 1 特斯拉的磁场中, $I_c(ab)/I_c(c)$ 的比例大于 2.5,或者大于 3.5,或者大于 5.5。在磁场强度最高达 6 特斯拉的情况中也已获得了这种比例,预期这种比例可能也适合于更高的磁场。

[0065] 在 $H//c$ 具有良好性能的示例性超导材料包括含有一种过量稀土元素或两种或多种符合化学计量比或化学计量比过量的稀土元素的稀土 (RE) - 碱土 - 铜氧化物。不受限于任何特定的操作模式,过量的稀土据信能够通过形成用作通量钉扎中心 (flux pinning center) 的纳米尺度的缺陷来提高 $I_c(c)$ 。可以通过向 Y-123 超导体中引入不同稀土元素来实现原子缺陷。在一个或多个实施方式中,例如,向含钇的组合物中最多加入约 25% 的稀土元素或者最多替换约 150% 的稀土元素是可以考虑的。在一个或多个实施方式中,稀土元素是铈和 / 或铈。将两种或多种稀土引入氧化物超导体层中,不仅提高了 $I_c(c)$,而且减小了 $I_c(ab)$ 和 $I_c(c)$ 之间的差异 (各向异性)。参看图 6,曲线 620 和 620' 分别测量了对于含有添加了 25% 铈的超导体组合物的 Y-123 层 (例如 $Y : Er = 4 : 1$),在 1T 和 3T 下,在一定 Θ 范围内的电流。曲线 630 和 630' 分别测量了对于含有 50% 铈的 Y-123 层 (例如 $Y : Er = 2 : 1$),在 1T 和 3T 下,在一定磁场取向范围内的电流。在 90° ($H//ab$) 的临界电流明显减小,而在 0° ($H//c$) 的临界电流增加,因而证明可以对超导层的组合物加以选择,以提高在 $H//c$ 的临界电流 (绝对项),同时减小 $I_c(ab)$ 和 $I_c(c)$ 之间的电流各向异性。对于添加了 25% 铈的 Y-123, $I_c(ab)$ 与 $I_c(c)$ 的比例在 1T 约为 1.8,在 3T 约为 2.6,而对于添加了 50% 铈的 Y-123, $H//ab$ 与 $H//c$ 的比例在 1T 约为 1.2,在 3T 约为 1.6。这显然小于高 $I_c(ab)$ 导线的电流各向异性。作为比较,富含铜的 Y-123 的 $I_c(ab)/I_c(c)$ 为 2.4(1T) 和 6.0(3T)。在一个或多个实施方式中,在至少 1 特斯拉的磁场中,高 $I_c(c)$ 超导体层的 $I_c(ab)/I_c(c)$ 的比例小于 2.6,或小于 2.0,或小于 1.5。磁场强度最高达 6 特斯拉的情况中也已获得了这种比例,预期这种比例可能也适合于更高的磁场。

[0066] 在一个或多个实施方式中,高 $I_c(c)$ 超导体材料包括在氧化物超导体颗粒中的二次相纳米颗粒。该纳米颗粒由含金属的化合物形成,可含有稀土元素、碱土金属和过渡金属中的一种或多种。二次相 (second phase) 纳米颗粒可以是氧化锆、氧化铝、 $Y_2Cu_2O_5$ 、 Y_2BaCuO_4 、氧化镁、 $BaZrO_3$ 、银和 CeO_2 中的一种或多种。适用于形成氧化物超导体颗粒中的纳米尺寸缺陷以在磁场中钉扎通量线和提高载流性质的其它组合物见本申请人拥有的共同待审查的美国专利申请第 10/758710 号,该专利申请于 2005 年 1 月 16 日提交,标题为“具有纳米点通量钉扎中心的氧化物膜 (Oxide Films with Nanodot Flux Pinning Centers)”,其全部内容通过参考结合于此。

[0067] 在一个或多个实施方式中,可以对高 $I_c(ab)$ 和高 $I_c(c)$ 层的厚度加以选择,以提供在磁场取向中预先选定的性能。因此,例如,为了制造最适合在与带表面呈 45° 角取向的磁场中工作的带或导线,可以同时使用高 $I_c(c)$ 超导体层和高 $I_c(ab)$ 超导体层,根据图 6 所示的数据,其中 $I_c(c)$ 层比 $I_c(ab)$ 层更薄一些。可以调节两层的相对厚度,使得 (例如) $I_c(c) > 80$ 安培 / 厘米 - 宽度, $I_c(ab)/I_c(c)$ 大于 2,或 $I_c(c) > 120-150$ 安培 / 厘米 - 宽度, $I_c(ab)/I_c(c)$ 大于 2,或 $I_c(c) > 150-180$ 安培 / 厘米 - 宽度, $I_c(ab)/I_c(c)$ 为 2-3。

[0068] 在一个或多个实施方式中,通过金属有机沉积法 (MOD) 沉积超导体层。将含有第一氧化物超导体层的构成元素的前体溶液沉积,在施加第二超导体层之前使该前体层分解为中间金属氧化 (metaloxo) 层。然后沉积含有第二氧化物超导体层的构成金属元素的第

二前体溶液,使该前体层分解为中间金属氧化层。然后将两个中间层完全转化为 HTS 层。例如,前体溶液可包括金属盐,包括氟化物,前体可以分解形成中间金属氟氧化物层。该金属氟氧化物层可以进一步热处理,形成氧化物超导体。在其它实施方式中,沉积第一前体层,完全转化为氧化物超导体层。然后沉积第二前体层,也完全转化为氧化物超导体层。各超导体层的厚度约为 0.6 微米至 1.5 微米,或者更厚。超导层的总厚度约为 0.6 微米至 2.0 微米,一般不超过约 3 微米。

[0069] 在其它实施方式中,将各超导层沉积在单独的基板上,即 HTS 组件。然后将涂敷的基板连接在一起,形成含有两个基板 / 超导体层组件的 HTS 导线。文中所用的术语“HTS 组件”是指包括基板、一个或多个缓冲层、超导体层和一个或多个保护层的多层结构。

[0070] 如图 7 所示, HTS 组件可以在它们各自的基板处连接,这样受保护的超导体层面朝外。HTS 导线 700 由两个 HTS 组件 710 和 720 组成。这些组件中的每一个都使用本领域已知的技术制造,这些技术在本文中进行了详细描述。组件 710 包括金属基板 760。基板 760 包括至少一个双轴织构化的表面,以对缓冲层 750 和 HTS 层 740 提供晶体模板。缓冲层 750 覆盖基板 760,可包含一个或多个层。HTS 层 740 覆盖缓冲层 750,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 - 铜氧化物,例如 Y-123,已经对在 H//ab 或 H//c 的性能进行过最优化。保护层 730 位于 HTS 层 740 上方,提供对 HTS 层的保护,避免受到化学和机械损害。插入的 720' 可具有完全相同或类似的结构,包括基板 760'、缓冲层 750'、HTS 层 740' 和保护层 730'。在图 7 所示的实施方式中,超导体层 740 显示为高 $I_c(c)$ 超导体材料,超导体层 740' 显示为高 $I_c(ab)$ 材料,但是,显然两个超导体层都可以是高 $I_c(ab)$ 材料或高 $I_c(c)$ 材料。

[0071] 粘合剂 780 将组件 710 和组件 720 在它们各自的基板处粘合在一起,产生 HTS 组件 700。保护层 730 和 730' 在组件 700 中面朝外,基板 760 和 760' 位于组件 700 内部。该构造提供例如与外部电源有效的电接触和超导体导线长度方向上的有效连接。组件的外表面是导电的保护层 730 和 730'。这些层为各自的 HTS 层 740 和 740' 提供便利的导电途径。为了向 HTS 层中引入电流,可以在组件外表面的任何位置形成电源和组件之间的连接。

[0072] 为了便于 HTS 组件 710 和 720 之间的粘合,可任选地在基板 760 和 760' 上涂敷润湿层,例如 Ag 或 Cu (未示出)。这些润湿层便于各组件与粘合剂层 780 粘合,因此便于各组件与其它组件粘合。在一个或多个实施方式中,粘合剂层 780 由焊料、树脂、环氧化物或其它非导电性材料制成。示例性的焊料是 Pb-Sn-A。在加工过程中,金属基板的背面(即不面对缓冲层的表面)可生长本征(native)氧化物层,该层是电绝缘体。该氧化物层通常不润湿焊料,即不与焊料粘合。向基板 760 和 760' 添加 Ag 润湿层可以使背面变得可润湿,即可以粘合到焊料粘合剂层 780。因此,所述粘合可以通过与基板的本征氧化物表面粘合的焊接润湿层来完成。

[0073] 在需要基板之间有良好的电接触的应用中,可以首先除去基板 760 和 760' 上的电绝缘本征氧化物层。这种除去操作可通过例如蚀刻、电解抛光、溅射或喷丸处理来完成。然后将金属润湿层(例如 Ag 或 Cu)涂敷在基板 760 和 760' 各自的背面上,以防止本征氧化物在基板表面的再生长。但是,为了提供依据本发明的一个或多个实施方式的 HTS 导线,不需要非常严格地除去本征氧化物层。用于本发明的一个或多个实施方式的 HTS 组件的更详细说明见本申请人拥有的共同待审查的美国专利申请第 11/193262 号,该申请于 2005

年 7 月 29 日提交,标题为“高温超导体导线的架构 (Architecture For High Temperature Superconductor Wire)”,其内容通过参考结合于此。

[0074] 在本发明的另一个实施方式中,如图 8 所示,HTS 组件可以在它们各自的保护层处连接,这样受保护的超导体层面朝里。HTS 导线 800 由两个 HTS 组件 810 和 820 组成。这些组件中的每一个都使用本领域已知的技术制造,这些技术在下文中进行了更详细的描述。组件 810 包括金属基板 830。基板 830 包括至少一个双轴织构化的表面,以对缓冲层 840 和 HTS 层 850 提供晶体模板。缓冲层 840 覆盖基板 830,可包含一个或多个层。HTS 层 850 覆盖缓冲层 840,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-铜氧化物,例如 Y-123,已经对在 H//ab 或 H//c 的性能进行过最优化。保护层 860 位于 HTS 层 850 上方,提供对 HTS 层的保护,避免受到化学和机械损害。插入组件 820 可具有完全相同或类似的结构,包括基板 830'、缓冲层 840'、HTS 层 850' 和保护层 860'。在图 8 所示的实施方式中,超导体层 840 显示为高 $I_c(c)$ 超导体材料,超导体层 840' 显示为高 $I_c(ab)$ 材料,但是,显然两个超导体层都可以是高 $I_c(ab)$ 材料或高 $I_c(c)$ 材料。使用许多方法中的一种使各 HTS 组件在保护层 860 和 860' 处连接。例如,示例性的连接技术包括焊接和扩散粘合。示例性的焊接层 880 显示在图 8 中,将两个 HTS 组件 810 和 820 连接。其它关于 HTS 组件的信息见本申请人拥有的美国专利第 6,828,507 号中,其内容通过参考结合于此。

[0075] 在一个或多个实施方式中,如图 9 所示,可以通过用导电结构 900 围绕超导体导线(例如如图 7 和 8 所示的导线)来进一步提高两个超导体层 HTS 导线的电稳定性。该导电结构允许电流从一个超导体层传输到另一个超导体层。该导电结构提供了冗余电流途径,从而提高了导线对猝灭的稳定性,减小了导线对局部缺陷的敏感性和性能的变化。该导电结构可包括与 HTS 组件 710 和 720 电接触的上部和下部导电条带 910 和 910'。基本无孔的导电填料 920 和 920' 沿着超导体导线组件的侧边在第一和第二导电条带之间延伸,使 HTS 组件与环境隔离,提供两个超导体层之间的电连接性,并且提供与外部的电连接。

[0076] 在导线 900 中,填料 920 和 920' 提供 HTS 组件 710 和 720 之间的电连通。实际上,填料 920 和 920' 作为导电路径或导电桥。尽管填料 920 和 920' 是导电的,但是在电流通过导线 900 时,电流通常会沿着电阻最小的途径前进,该途径通过 HTS 组件 710 和 720 中的一个或两个。与单个组件或两个独立的组件相比,存在供电流通过的富余的电途径可以提高导线的电稳定性,增加导线 900 的载流容量。最后,填料 920 和 920' 提供一种将电流引入 HTS 组件 710 和 720 中的一个或两个的方法。通过将电源与填料 920 和 920' 简单接触,电流通过填料进入 HTS 组件。因为填料 920 和 920' 与导电稳定条带 910 和 910' 接触,因此使电源与条带 910 和 910' 中的一个或两个接触也可以将电流引入 HTS 组件 710 和 720 中的一个或两个中。

[0077] 对材料 920 和 920' 加以选择,使该材料是无孔的,具有足够的强度,并且可以涂敷到足够的厚度,基本包围和密封导线 900。在导线 900 侧面的填料 920 和 920' 的厚涂层也以提高导线的机械强度,有助于防止导线 900 由于弯曲或其它可能的损害因素而脱层。材料 920 和 920' 通过提供额外的热容量而增加了导线的热稳定性。在一个或多个实施方式中,导线具有足够的填料宽度,以符合导线 900 的机械强度和耐久性方面的要求,但是不需要太宽。通常各填料的宽度为 0.025-0.2 毫米,但是可以更宽一些或更窄一些(例如 0.005-1 毫米)。

[0078] 稳定条带 910 和 910' 还增强了导线 900 的机械稳定性、电稳定性和热稳定性。条带 910 和 910' 可以相同或不同, 取决于所得导线所需要的性质。条带的宽度可以在约 0.01-2 毫米的很宽的范围内变化, 具体取决于所需的应用, 例如 0.05-0.075 毫米, 直到高达 1 毫米或大于 1 毫米。条带 910 和 910' 通常是挠性导电材料, 例如金属, 例如铝、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。对于大部分应用, 优选的是高导电金属, 例如铜。对于故障电流限制器应用, 优选的是具有高机械强度的高电阻率合金, 例如不锈钢。

[0079] 在一些实施方式中, 稳定条带 910 和 910' 的宽度大于 HTS 组件 710 和 720 的宽度。这多出来的宽度或突出部分可以使填料 920 和 920' 的层或边带 (fillets) 在毛细管作用下沿着导线的侧边形成。通常, 条带 910 和 910' 的宽度比 HTS 组件 710 和 720 的宽度大 0.01-2 毫米。例如, 宽度约为 4.3 毫米的稳定条带可与宽度为 4.0 或 4.1 毫米的超导插入组件一起使用。

[0080] 可按照图 10 所示制造 HTS 导线, 例如导线 1000。HTS 导线组件被制造为较宽的 (例如约 4-10 厘米宽) 多层条带, 然后沿纵向纵切为若干较窄的条带 (例如从 4 厘米宽的条带得到约 10 个约 0.4 厘米宽的条带), 这些条带形成 HTS 组件 1010 和 1020。见图 11 的步骤 1190。导电稳定条带 1060 和 1060' 可以比窄 HTS 条带宽, 这样稳定条带从 HTS 条带的两侧悬挂下来。在纵切后, 在填料浴 1000 中, 将窄 HTS 插入条带 1010 和 1020 与稳定条带 1060 和 1060' 连接形成导线。例如, 可以将多层 HTS 插入条带 1010 和 1020 从卷轴 1010 和 1010' 加入到填料浴中。可以从放置在 HTS 1010、1020 的进料卷轴 1010、1010' 上方和下方的卷轴 1020、1020' 加入稳定条带 1060、1060', 这样材料在纵向上形成堆叠的构造。填料同时包围 HTS 组件 1010 和 1020, 并且将它们层叠到导电稳定条带 1060 和 1060' 上。模具 1030 合并和固化插入条带 1010、1020 和稳定条带 1060、1060', 形成一种超导导线 1000。通过在制造和纵切 HTS 插入条带之后, 将稳定条带层压到导线上, 可以容易地使稳定条带的宽度大于插入条带的宽度。该稳定条带的悬挂特征促进了上部和下部稳定条带 1060 和 1060' 之间的焊料的毛细管芯吸作用 (wicking), 从而在导线的侧边提供高机械强度的厚的边带或填料。

[0081] 依据本发明的 HTS 导线的的一个或多个实施方式使用的导电结构的更详细说明见本申请人拥有的共同待审查的美国专利申请第 11/193,262 号, 该申请于 2005 年 7 月 29 日提交, 标题为“高温超导体导线的架构 (Architecture For High Temperature Superconductor Wire)”, 其内容通过参考结合于此。

[0082] 具有不同性能特征的导线可以末端与末端连接, 得到其性能沿长度方向变化的 HTS 导线。这种导线使用具有导电外部结构的 HTS 导线制造, 该外部结构提供与氧化物超导体层的电接触, 例如, 如图 9 所示的。

[0083] 文中所述的 HTS 导线可用于电磁线圈或电磁铁绕组。因此, HTS 导线缠绕形成线圈, 使得线圈中接触具有强 $H//ab$ 部分的磁场的区域中的 HTS 导线由具有高 $I_c(ab)$ 的 HTS 导线制成。类似地, 线圈中接触具有强 $H//c$ 部分的磁场的区域中的 HTS 导线由具有高 $I_c(c)$ 和任选的所需 $I_c(ab)/I_c(c)$ 比的 HTS 导线制成。线圈中接触中间取向的磁场的区域由这样的 HTS 导线制成, 该导线具有所需的高 $I_c(ab)$ 和高 $I_c(c)$ 超导层的组合, 从而获得所需的 $I_c(c)$ 和任选的所需的 $I_c(ab)/I_c(c)$ 比。另外, 对两个层的厚度加以选择, 以得到平行

于或垂直于带表面的电流密度的所需的组合。

[0084] 图 11 说明了用于制造依据本发明各种实施方式的 HTS 导线的示例性方法的流程图。在第一位点 1110, 对导线基板进行处理以获得双轴织构。较佳的是, 所述基板表面具有比较规整的结晶取向。例如, 所述表面可以是双轴织构化的表面 (例如 (113) [211] 表面) 或立方织构化的表面 (例如 (100) [011] 表面或 (100) [001] 表面)。较佳的是, 表面的 X 射线衍射极图的峰的 FWHM 约小于 20° (例如约小于 15° , 约小于 10° , 或约为 $5-10^{\circ}$)。

[0085] 所述表面可通过例如压延 (rolling) 和退火制备。表面还可使用真空方法制备, 例如通过离子束辅助沉积、倾斜基板沉积和本领域已知的其它真空技术来制备, 在例如随机取向的多晶或无定形表面上形成双轴织构化的表面。在某些实施方式中 (例如使用离子束辅助沉积的时候), 所述基板的表面不一定需要织构化 (例如所述表面可以是随机取向的多晶, 或者所述表面可以是无定形的)。

[0086] 所述基板可以由任何能够支承缓冲层叠层和 / 或超导体材料层, 并且能够提供成品导线所需的机械性质的任何材料形成。可用作基板的基板材料的例子包括例如金属和 / 或合金, 例如镍、银、铜、锌、铝、铁、铬、钒、钼和 / 或它们的合金。在一些实施方式中, 所述基板可以由高温合金形成。在某些实施方式中, 所述基板可以是具有较大表面积的物体的形式 (例如导线或晶片)。在这些实施方式中, 所述基板优选由挠性比较好的材料形成。

[0087] 在一些这样的实施方式中, 所述基板是包含以下金属中的两种的二元合金: 铜、镍、铬、钒、铝、银、铁、钼、钨、金和锌。例如, 二元合金可以由镍和铬形成 (例如包含镍和最多 20 原子% 的铬, 镍和约 5-18 原子% 的铬, 或者镍和约 10-15 原子% 的铬)。再例如, 二元合金可以由镍和铜形成 (例如铜和约 5-45 原子% 的镍, 铜和约 10-40 原子% 的镍, 或者铜和约 25-35 原子% 的镍)。再例如, 二元合金可包含镍和钨 (例如约 1-20 原子% 的钨, 约 2-10 原子% 的钨, 约 3-7 原子% 的钨, 约 5 原子% 的钨)。二元合金可另外包含较少量的杂质 (例如约小于 0.1 原子% 的杂质, 约小于 0.01 原子% 的杂质, 或约小于 0.005 原子% 的杂质)。Ni-5 重量% W 是优选用于基板材料。

[0088] 在某些这样的实施方式中, 所述基板包含两种以上的金属 (例如三元合金或四元合金)。在一些这样的实施方式中, 所述合金可包含一种或多种氧化物形成剂 (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, 其中 Al 是优选的氧化物形成剂), 以及以下金属中的两种: 铜、镍、铬、钨、钒、铝、银、铁、钼、钨、金和锌。在某些这样的实施方式中, 所述合金可包含以下金属中的两种: 铜、镍、铬、钨、钒、铝、银、铁、钼、钨、金和锌, 可以基本没有任意上述的氧化物形成剂。

[0089] 在其中合金包含氧化物形成剂的实施方式中, 所述合金可包含至少约 0.5 原子% 的氧化物形成剂 (例如至少约 1 原子% 的氧化物形成剂, 或者至少约 2 原子% 的氧化物形成剂) 以及最多约 25 原子% 的氧化物形成剂 (例如最多约 10 原子% 的氧化物形成剂, 或者最多约 4 原子% 的氧化物形成剂)。例如, 所述合金可包含氧化物形成剂 (例如至少约 0.5 原子% 的铝), 约 25-55 原子% 的镍 (例如约 35-55 原子% 的镍或约 40-55 原子% 的镍), 余量为铜。再例如, 所述合金可包含氧化物形成剂 (例如至少约 0.5 原子% 的钙), 约 5-20 原子% 的铬 (例如约 10-18 原子% 的铬, 或者约 10-15 原子% 的铬), 余量为镍。这些合金可包含较少量的其它的金属 (例如约小于 0.1 原子% 的另外的金属, 约小于 0.01 原子% 的另外的金属, 或者约小于 0.005 原子% 的另外的金属)。

[0090] 由合金形成的基板可通过以下方法形成,例如将粉末形式的组分混合起来,熔化,然后冷却,或者例如将固态的粉末组分互相分散。然后可通过变形织构化(例如退火和压延、锻压、挤出和/或拉制)对合金进行成形,以形成织构化的表面(例如双轴织构化的或立方织构化的)。或者,可以将所述合金组分堆叠成胶辊碾轧(jelly roll)结构,然后进行变形织构化。在一些实施方式中,可以对具有较低热膨胀系数的材料(例如Nb、Mo、Ta、V、Cr、Zr、Pd、Sb、NbTi,和金属间化合物,例如NiAl或Ni₃Al,或者它们的混合物)进行成形,将其制成棒状,嵌入合金中,然后进行变形织构化。

[0091] 在一些实施方式中,可以使用位于基板表面上的中间层,使表面上形成的稳定的氧化物迁移,直至在双轴织构化的合金表面上形成第一外延层(例如缓冲层)。中间层包含当暴露于外延缓冲层膜的初始生长所需的PO₂和温度所建立的条件的时候,不会形成表面氧化物的外延金属层或合金层。另外,所述缓冲层作为阻挡层,防止在外延层的初始生长过程中,基板的元素迁移到中间层的表面并形成氧化物。在不存在这样的中间层的时候,预期基板中的一种或多种元素会在基板表面形成热力学稳定的氧化物,它们会显著阻碍外延层的沉积,例如由于该氧化物层缺乏织构造成的。

[0092] 示例性的中间金属层包括镍、金、银、钯和它们的合金。其它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包含金属氧化物、氧族化合物、卤化物和氮化物。在一些实施方式中,所述中间金属层不会在外延膜沉积条件下发生氧化。

[0093] 在初始缓冲层结构的成核和生长造成外延层形成之前,应当注意不要使沉积的中间层完全结合入或扩散入基板中。这意味着在选择具有合适的属性的金属(或合金)之后,沉积的金属层的厚度必须适于外延层沉积条件,特别是适于温度,所述属性包括在基板合金中的扩散常数,在实际的外延缓冲层生长条件下的抗氧化热力学稳定性以及与外延层的晶格匹配性。

[0094] 中间金属层的沉积可通过蒸发或溅射之类的真空法、或者电镀(使用或不使用电极)之类的电化学法进行。这些沉积的中间金属层可以是沉积之后外延生长的,也可以不是(取决于沉积过程中的基板温度),但是外延取向可以随后在沉积后的加热处理过程中获得。

[0095] 在某些实施方式中,可以在基板或中间层的表面上形成硫。可以通过例如使中间层在包含硫源(例如H₂S、钼箔或银箔)和氢源(例如氢气或氢气与惰性气体的混合物,例如5%的氢气/氩气混合物)的气体环境中暴露一段时间(例如约10秒至1小时,约1分钟至大约30分钟,约5-15分钟),在中间层的表面上形成硫。这可以在升高的温度下进行(例如约450-1100℃,约600-900℃,850℃)。氢气(或者氢气/惰性气体混合物)的压力可以较低(例如约小于1托,约小于1×10⁻³托,约小于1×10⁻⁶托)或者较高(例如约大于1托,约大于100托,约大于760托)。

[0096] 不希望被理论所限制,但据认为在这些条件下使织构化的基板的表面暴露于硫源,会在织构化的基板表面上形成硫的超结构(例如c(2×2)超结构)。还认为这种超结构(superstructure)会有效地使中间层的表面稳定化(例如化学和/或物理稳定化)。

[0097] 尽管描述了一种形成硫超结构的方法,但是也可使用其它的形成这种超结构的方法。例如,可通过在合适的气体环境下加热至合适的温度,在所述中间层的表面上施加合适的有机溶液,从而形成硫超结构(例如Sc(2×2))。另外,尽管已经描述了在中间层表面上

的硫超结构的形成,但是据认为其它的超结构也可以有效地使该表面稳定化(例如化学和/或物理稳定化)。例如,认为设置在表面上的氧超结构、氮超结构、碳超结构、钾超结构、铈超结构、锂超结构或硒超结构都可以有效地提高该表面的稳定性。

[0098] 在第二处理位点 1120 处,通过外延生长在织构化的基板上形成一个或多个缓冲层。或者,使用离子束辅助沉积 (IBAD) 在随机织构化的多晶金属表面上形成缓冲层。在这种技术中,当离子束(例如氩离子束)射向其上沉积了蒸发的缓冲层材料的基板的平滑无定形表面时,使用例如电子束蒸发、溅射沉积或脉冲激光沉积法蒸发缓冲层材料。

[0099] 例如,可以通过离子束辅助沉积,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,例如包括 MgO 的氧化物或氮化物),在基板的平滑无定形表面(例如均方根糙度约小于 100 埃的表面)上形成缓冲层,使得缓冲层材料具有在面内和面外基本对齐的表面(例如约等于或小于 13°)。

[0100] 沉积缓冲层材料过程中所用的条件可包括例如:基板温度约为 $0-750^\circ\text{C}$ (例如约为 $0-400^\circ\text{C}$,约为室温至 750°C ,约为室温至 400°C),沉积速率约为 1.0-4.4 埃/秒,离子能量约为 200-1200eV,以及/或者离子流量约为 110-120 毫安/厘米²。

[0101] 在一些实施方式中,当使用 IBAD 的时候,所述基板由具有多晶、非无定形基本结构的材料形成(例如镍合金之类的金属合金),其具有由不同材料(例如 Si_3N_4)形成的平滑的无定形表面。

[0102] 在某些实施方式中,可以通过外延生长在初始 IBAD 表面上沉积多个缓冲层。每个缓冲层可以在平面内和平面外都基本对准(例如约等于或小于 13°)。

[0103] 可以使用溶液相技术制备缓冲材料,所述溶液相技术包括有机金属沉积,例如参见 S. S. Shoup 等人的 J. Am. Cer. Soc., 第 81 卷,3019;D. Beach 等人的 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 第 495 卷,263(1988);M. Paranthaman 等人的 Superconductor Sci. Tech., 第 12 卷,319(1999);D. J. Lee 等人的 Japanese J. Appl. Phys., 第 38 卷,L178(1999),以及 M. W. Rupich 等人的 I. E. E. E. Trans, on Appl. Supercon. 第 9 卷,1527。在某些实施方式中,可以使用溶液涂敷法在织构化的基板上外延沉积任意氧化物层中的一种或其组合;但是它们可以特别适于在织构化的金属基板上沉积初始(籽晶)层。籽晶层的作用是:1) 当在相对于基板呈氧化性的气氛下沉积下一氧化物层的时候(例如由氧化物靶磁控溅射沉积氧化钪稳定的氧化锆),保护基板免受氧化;以及 2) 提供以后的氧化层生长的外延模板。为了满足这些需要,所述籽晶层应该在金属基板的整个表面上外延生长,而且不含任何会对随后的外延氧化物层的沉积造成影响的杂质。

[0104] 可以形成氧化物缓冲层以促进下面的基板层的湿润。另外,在特定的实施方式中,可以使用金属醇盐前体(例如“溶胶-凝胶”前体)形成金属氧化物层。

[0105] 一旦制备了包括缓冲层的织构化的基板,如上所述在沉积位点 1130 沉积前体溶液。任选地,可以对前体进行图案化处理。可能需要其它设备来完成图案化操作,例如,当使用激光烧蚀或离子轰击来对超导层进行图案化处理时。如果使用逐滴图案化沉积,则装配了喷墨打印机沉积设备的单个位点就可完成氧化物前体溶液的沉积和图案化处理。

[0106] 通常,使用溶液化学法来制备氟化钡和/或其它超导体前体;并且将一种溶液(例如含金属盐的溶液,所述金属盐例如乙酸钪、三氟乙酸钪(Y-TFA)、乙酸铜、乙酸钡和/或钡的氟化盐)设置在表面上(例如,沉积在基板表面上,所述基板例如具有合金层且其上设

置有一个或多个缓冲层的基板)。可以使用标准技术(例如旋涂、浸涂、狭缝式涂敷(slot coating))在表面上设置溶液。干燥溶液,除去溶液中存在的至少一部分有机化合物(例如,在室温下或在温和加热的情况下干燥),所得材料在加热炉中、在含氧和水的气体环境下反应(例如分解),形成氟化钡和/或其它合适的材料(例如CuO和/或 Y_2O_3)。在一些实施方式中,上述反应器可用于这些步骤中的任何步骤或全部步骤。

[0107] 使用金属源以所得超导体层所需的合适比例制备金属盐溶液。因此,例如,用于制备含有过量铜的高 $I_c(ab)$ 超导体层的前体溶液中包括添加的一定量的铜盐,该铜盐的量与Y-123所用的相比是化学计量比过量的。类似地,前体溶液可含有添加剂组分,包括可溶的和不可溶的金属化合物,用于改性最终的超导体组合物。这类添加剂可包括例如可溶的以下金属的化合物:例如钇、钆、钕、钐、钆、铽、镱、铕、铈和镨,碱土金属,例如钙、钡和锶,过渡金属,例如铈、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍和锆,铈、银、铝和镁,这些金属化合物能够溶解在前体溶液所包含的溶剂中。添加剂组分还可以包括化学计量过量的包含在前体溶液中的可溶化合物。例如,前体溶液中可包含可溶的钇盐或可溶的铜盐,这些盐的用量超过形成Y123所需的量。还可以将不可溶的添加剂组分加入到前体溶液中。

[0108] 可使用的金属盐溶液的例子如下。

[0109] 在一些实施方式中,金属盐溶液含有较少量的游离酸。作为水溶液,这样的金属盐溶液相当于相对中性pH(例如,既不是强酸,也不是强碱)的金属盐溶液。该金属盐溶液可用于制备使用多种材料的多层超导体,这些材料可用作在其上形成超导体层的下层。

[0110] 金属盐溶液中的总游离酸浓度可以小于约 1×10^{-3} 摩尔浓度(例如,小于约 1×10^{-5} 摩尔浓度或小于约 1×10^{-7} 摩尔浓度(molar))。可包含在金属盐溶液中的游离酸的例子包括三氟乙酸、乙酸、硝酸、硫酸、碘化物的酸、溴化物的酸和硫酸盐的酸。

[0111] 当金属盐溶液含有水时,前体组合物的pH至少约为3(例如,至少约为5-7)。

[0112] 在一些实施方式中,金属盐溶液具有较低的含水量(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)。

[0113] 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)的实施方式中,可以对三氟乙酸根离子的总量加以选择,使得金属盐溶液中含有的氟(例如,三氟乙酸根形式)与金属盐溶液中含有的碱土金属(例如钡离子)的摩尔比至少约为2:1(例如,约为2:1至18.5:1,或约为2:1至10:1)。

[0114] 通常,可以通过将第一金属(例如铜)、第二金属(例如碱土金属)和稀土金属的可溶化合物与一种或多种所需的溶剂和任选的水混合来制备金属盐溶液。文中所用的第一、第二和稀土金属的“可溶化合物”是指能够溶解在金属盐溶液含有的溶剂中的这些金属的化合物。这类化合物包括,例如,这些金属的盐(例如硝酸盐、乙酸盐、醇盐、碘化物、硫酸盐和氟乙酸盐)、氧化物和氢氧化物。

[0115] 在某些实施方式中,可由含金属三氟乙酸盐的有机溶液形成金属盐溶液,所述金属三氟乙酸盐通过将 $Ba(O_2CCH_3)_2$ 、 $Y(O_2CCH_3)_3$ 和 $Cu(O_2CCH_3)_2$ 粉末混合,然后使用本领域技术人员已知的方法进行反应来制备。例如,所述金属三氟乙酸粉末可以2:1:3的比例在甲醇中混合,生成以铜含量为基准计浓度基本为0.94M的溶液。

[0116] 在某些实施方式中,金属盐溶液可含有路易斯(Lewis)碱。所述稀土金属可以是钇、镧、铈、钐、钆、铽、镱、铕、铈和镨,碱土金属,例如钙、钡和锶,过渡金属,例如铈、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍和锆,铈、银、铝和镁,这些金属化合物能够溶解在前体溶液所包含的溶剂中。添加剂组分还可以包括化学计量过量的包含在前体溶液中的可溶化合物。例如,前体溶液中可包含可溶的钇盐或可溶的铜盐,这些盐的用量超过形成Y123所需的量。还可以将不可溶的添加剂组分加入到前体溶液中。

金属盐溶液中含有的溶剂并且在经处理形成中间体（例如，金属卤氧化物中间体）时形成稀土氧化物（例如， Y_2O_3 ）的任何稀土金属盐。例如，这类盐的通式为 $\text{M}(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CXX}'\text{X}'') (\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CX}''' \text{X}'''' \text{' X}'''''') (\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_p-\text{CX}'''''' \text{X}'''''''' \text{' X}'''''''''')$ 或 $\text{M}(\text{OR})_3$ 。 M 是稀土金属， n 、 m 和 p 都至少为 1，但是小于使盐不溶于溶剂的数值（例如为 1-10）。 X 、 X' 、 X'' 、 X''' 、 X'''' 、 X''''' 、 X'''''' 、 X''''''' 、 X'''''''' 和 X''''''''' 各自独立的是 H、F、Cl、Br 或 I。 R 是含碳基团，可以是卤代的（例如 CH_2CF_3 ），或未卤代的。这类盐的例子包括未卤代羧酸盐、卤代乙酸盐（例如三氟乙酸盐、三氯乙酸盐、三溴乙酸盐、三碘乙酸盐）、卤代醇盐和未卤代醇盐。这类未卤代羧酸盐的例子包括未卤代乙酸盐（例如 $\text{M}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_3$ ）。碱土金属可以是钡、锶或钙。通常，碱土金属盐可以是能溶于金属盐溶液中含有的溶剂并且在经处理形成中间体（例如，金属卤氧化物中间体）时形成碱土金属卤化物（例如 BaF_2 、 BaCl_2 、 BaBr_2 、 BaI_2 ），然后形成碱土金属氧化物（例如 BaO ）的任何碱土金属盐。例如，这类盐的通式为 $\text{M}' (\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CXX}'\text{X}') (\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CX}''' \text{X}'''' \text{' X}'''''')$ 或 $\text{M}' (\text{OR})_2$ 。 M' 是碱土金属。 n 和 m 都至少为 1，但小于使盐不溶于溶剂的数值（例如为 1-10）。 X 、 X' 、 X'' 、 X''' 、 X'''' 和 X''''' 各自独立的是 H、F、Cl、Br 或 I。 R 可以是卤代的或未卤代的含碳基团。这类盐的例子包括卤代乙酸盐（例如三氟乙酸盐、三氯乙酸盐、三溴乙酸盐、三碘乙酸盐）。通常，过渡金属是铜。过渡金属应该能溶于金属盐溶液中含有的溶剂中。较佳地，在前体转化为中间体（例如金属卤氧化物）的过程中，在独立的过渡金属分子（例如铜分子）之间发生最小程度的交联反应（例如，铜分子）。例如，这类过渡金属盐的通式为 $\text{M}'' (\text{CXX}'\text{X}' - \text{CO}(\text{CH})_a \text{CO}-\text{CX}''' \text{X}'''' \text{' X}'''''') (\text{CX}'''''' \text{X}'''''''' \text{' X}'''''''''' - \text{CO}(\text{CH})_b \text{COCX}'''''''' \text{X}'''''''''' \text{' X}'''''''''''')$ ， $\text{M}'' (\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{CXX}'\text{X}') (\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_m-\text{CX}''' \text{X}'''' \text{' X}'''''')$ 或 $\text{M}'' (\text{OR})_2$ 。 M'' 是过渡金属。 a 和 b 都至少为 1，但是小于使盐不溶于溶剂的数值（例如为 1-5）。通常 n 和 m 都至少为 1，但是小于使盐不溶于溶剂的数值（例如为 1-10）。 X 、 X' 、 X'' 、 X''' 、 X'''' 、 X''''' 、 X'''''' 、 X''''''' 、 X'''''''' 、 X''''''''' 、 X'''''''''' 、 X''''''''''' 、 X'''''''''''' 各自独立的是 H、F、Cl、Br 或 I。 R 是含碳基团，可以是卤代（例如 CH_2CF_3 ）或未卤代的。这些盐包括例如未卤代的乙酸盐（例如 $\text{M}'' (\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_2$ ）、卤代乙酸盐、卤代醇盐和未卤代的醇盐。这类盐的例子包括三氯乙酸铜、三溴乙酸铜、三碘乙酸铜、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCF}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OCC}_7\text{H}_{15})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COCHCOF}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCQCH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{CuO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ 和 $\text{Cu}_3\text{O}_3\text{Ba}_2(\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3)_4$ 。在某些实施方式中，过渡金属盐是羧酸盐（例如，未卤代的羧酸盐），例如过渡金属的丙酸盐（例如，未卤代的过渡金属丙酸盐）。未卤代的过渡金属丙酸盐的例子是 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2$ 。在一些实施方式中，过渡金属盐是简单盐，例如硫酸铜、硝酸铜、碘化铜和 / 或草酸铜 (copper oxalate)。在一些实施方式中， n 和 / 或 m 的值可以为 0。在某些实施方式中， a 和 / 或 b 的值可以为 0。示例性而非限制性的路易斯碱包含含氮化合物，例如氨和胺。胺的例子包括 CH_3CN 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 和 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ 。 R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立地是 H、烷基（例如直链烷基、支链烷基、脂族烷基、非脂族烷基和 / 或取代的烷基）等。不希望受限于任何理论，但据认为在金属盐溶液中存在路易斯碱能够减少中间体形成过程中铜的交联。据信这是因为路易斯碱能够与铜离子配位（例如选择性配位），从而降低铜交联的能力。

[0117] 通常,通过例如旋涂、浸涂、织网涂敷 (web coating)、狭缝式涂敷、凹版涂敷或其

它本领域技术人员已知的技术将金属盐溶液施涂到表面（例如缓冲层表面）上，然后加热。

[0118] 在随后的位点 1140，前体组分分解。当前体组分包含至少一种含氟的盐的时候，进行第一步加热步骤，使所述有机金属分子分解生成所需超导体材料的一种或多种氟氧化物中间体。

[0119] 通常，该步骤中的起始温度约为室温，最终的温度约为 190–210℃，优选约为 200℃。较佳的是，该步骤使用至少约 5℃ / 分钟的升温速率进行，升温速率更优选至少约为 10℃ / 分钟，最优选至少约为 15℃ / 分钟。在此步骤中，标称气体环境中水蒸气的分压优选保持在大约 5–50 托，更优选约为 5–30 托，最优选约为 20–30 托。所述标称气体环境中的氧气分压保持在大约 0.1–760 托，优选保持在大约 730–740 托。

[0120] 然后以大约 0.05–5℃ / 分钟（例如约 0.5–1℃ / 分钟）的升温速率继续加热至大约 200–290℃。较佳的是，在此加热步骤中的气体环境基本与该样品从初始温度加热至大约 190–215℃时所用的标称气体环境相同。

[0121] 继续加热至大约 650℃，或者更优选加热至大约 400℃，以形成氟氧化物中间体。该步骤优选以至少约 2℃ / 分钟，更优选至少约 3℃ / 分钟，最优选至少约 5℃ / 分钟的升温速率进行。较佳的是，在此加热步骤中的气体环境基本与该样品从初始温度加热至大约 190–215℃时所用的标称气体环境相同。

[0122] 在另外的实施方式中，通过在约 5–50 托的水蒸气气压（例如水蒸气气压约为 5–30 托，或者约为 10–25 托）下将干燥的溶液从初始温度（例如室温）加热至大约 190–215℃（例如约 210℃），以形成氟化钡。氧气的标称分压可以约为例如 0.1–760 托。在这些实施方式中，在大约 5–50 托（例如约 5–30 托，或者约 10–25 托）的水蒸气压力下继续加热至大约 220–290℃（例如约 220℃）。氧气的标称分压可约为例如 0.1–760 托。然后在大约 5–50 托（例如 5–30 托，或者约 10–25 托）的水蒸气压力下以至少约 2℃ / 分钟（例如，至少约为 3℃ / 分钟，或至少约为 5℃ / 分钟）的速率加热至大约 400℃，以形成氟化钡。氧气的标称分压可约为例如 0.1–760 托。

[0123] 在某些实施方式中，对干燥的溶液进行加热以形成氟化钡的操作可包括将涂敷过的样品置于预热的加热炉内（例如温度至少约为 100℃，至少约为 150℃，至少约为 200℃，最高约为 300℃，最高约为 250℃，约为 200℃）。所述加热炉中的气体环境可为例如，总气压约为 760 托，具有预定的水蒸气分压（例如至少约为 10 托，至少约为 15 托，最多约为 25 托，最多约为 20 托，约为 17 托），余量为分子氧。当涂敷后的样品达到加热炉温度之后，可以以预定的升温速率（例如至少约 0.5℃ / 分钟，至少约 0.75℃ / 分钟，最多约 2℃ / 分钟，最多约 1.5℃ / 分钟，约为 1℃ / 分钟）将加热炉温度升高（例如升高到至少约 225℃，至少约 240℃，最高约 275℃，最高约 260℃，约为 250℃）。该步骤可以在与第一加热步骤相同的标称气体环境下进行。然后可以以预定的升温速率（例如至少约 5℃ / 分钟，至少约 8℃ / 分钟，最高约 20℃ / 分钟，最高约 12℃ / 分钟，约 10℃ / 分钟）进一步升高所述加热炉的温度（例如升高到至少约 350℃，升高到至少约 375℃，升高到最高约 450℃，升高到最高约 425℃，约 450℃）。该步骤可以使用与第一加热步骤相同的标称气体环境进行。

[0124] 可以在之前沉积的已经经过处理形成氟氧化物中间体膜的层上沉积其它层。处理条件与上述基本相同；但是，分解为氟氧化物膜的过程中水蒸气的分压约为 5–10 托。

[0125] 上述对金属盐溶液的处理可以制得氟氧化物中间体膜，在该膜中组分金属氧化物

和金属氟化物均一地分布在膜中。较佳的是,所述前体具有较低的缺陷密度,在中间体的厚度范围内基本没有裂纹。尽管已经揭示了用来形成氟化钡的溶液化学过程,但是也可将其它的方法用于其它的前体溶液。

[0126] 然后可以在进一步处理位点 1150 对超导体中间体膜进行加热以形成所需的 HTS 层。通常该步骤是通过以约大于 25℃ / 分钟、优选约大于 100℃ / 分钟、更优选约大于 200℃ / 分钟的升温速率,从室温加热至大约 700-825℃,优选约 740-800℃,更优选约 750-790℃来进行的。该步骤也可以从用来形成中间体氟氧化物膜的大约 400-650℃的最终温度开始。在此步骤中,工艺气体流过膜的表面,向膜输送气体反应物,转移气体反应产物,使之离开膜。在此步骤中的标称气体环境的总压力约为 0.1-760 托,由大约 0.09-50 托的氧气、大约 0.01-150 托的水蒸汽和大约 0-750 托的惰性气体(氮气或氩气)组成。更优选的是,所述标称气体环境的总压力约为 0.15-5 托,由大约 0.1-1 托的氧气和大约 0.05-4 托的水蒸气组成。

[0127] 然后将该膜在大约 700℃ -825℃、优选约 740-800℃、更优选约 750-790℃保持约至少 5 分钟至大约 120 分钟,优选至少约 15 分钟至大约 60 分钟,更优选至少约 15 分钟至大约 30 分钟。在此步骤中,工艺气体从膜表面流过,向膜输送气体反应物,并转移气体反应产物,使之离开膜。在此步骤中的标称气体环境的总压力约为 0.1-760 托,由大约 0.09-50 托的氧气和大约 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)组成。更佳的是,所述标称气体环境的总压力约为 0.15-5 托,由大约 0.1-1 托的氧气和大约 0.05-4 托的水蒸气组成。

[0128] 然后在氧气压力约为 0.05-150 托、优选约为 0.1-0.5 托、更优选约为 0.1-0.2 托的标称气体环境中,将膜冷却至室温。

[0129] 上述对前体膜的处理提供了标称 123YBC 化学计量比的超导体氧化物膜。如果前体组合物含有(例如)用于形成二次相沉淀的添加剂,则化学计量比可以改变,所述二次相沉淀是为了形成纳米级钉扎位点。

[0130] 任选地,在位点 1160 按照已知的方法或美国专利申请 10/955801(2004 年 9 月 29 日提交)描述的方法进行成丝处理。通过以下进一步的处理完成了该过程:在位点 1170 沉积贵金属、在位点 1180 进行氧退火(在高浓度氧环境中,例如 760 托 O₂)、在位点 1190 进行上述层压和纵切。

[0131] 参考以下实施例说明本发明,这些实施例仅仅用来说明,它们不以任何方式限制本发明。

[0132] **实施例 1. 高 I_c(ab) 超导层的制备。**

[0133] 通过将大约 0.83 克 Y(CF₃CO₂)₃、约 1.60 克 Ba(CF₃CO₂)₂ 和大约 1.54 克 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 溶解在大约 4.85 毫升的甲醇(CH₃OH)和大约 0.15 毫升的丙酸(C₂H₅CO₂)中,制备了具有化学计量比 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3.34 的 Y-123 前体溶液。使用甲醇将溶液的最终体积调节到大约 5 毫升。

[0134] 通过旋涂技术,以 2000RPM 的转速将所述前体溶液沉积在具有 Ni(5 原子%)W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 结构、具有一定长度(20 厘米-10 米)、宽 1 厘米的双轴织构化氧化物缓冲金属基板上。沉积足量的前体溶液,制成厚度约为 0.8 微米的 YBa₂Cu₃O_{7-x} 膜。

[0135] 通过在直径为 2.25"的管式炉内,在以下条件下进行加热,使所述涂敷过的样品分

解成中间体金属氟氧化物膜：以大约 15℃ / 分钟的速率从室温加热至大约 200℃，然后以大约 0.9℃ / 分钟的速率从大约 200℃加热至大约 250℃，然后以大约 5℃ / 分钟的速率从大约 250℃加热至大约 400℃，加热在流动的气体环境中进行，总气压约为 760 托（水蒸气压力约为 24 托，余量为氧气）。

[0136] 然后对所述金属氟氧化物膜进行加热处理，以形成氧化物超导体。在管式炉内，在总气压约为 240 毫托（水蒸气压力约为 90 毫托，氧气压力约为 150 毫托）的条件下，以大约 200℃ / 分钟的速率将长度较短（1-2 厘米）的中间体膜加热至大约 785℃，并保持大约 30 分钟。保持 30 分钟之后，从气体环境中除去 H₂O 蒸气，然后在大约 150 毫托的氧气中将所述的膜冷却至室温。制得的膜的厚度约为 0.8 微米。

[0137] **实施例 2.** 使用 50 摩尔%过量的 Er-Y123 制备高 I_c(c) 超导体层。

[0138] 通过将大约 0.83 克 Y(CF₃CO₂)₃、约 0.138 克 Er(CH₃CO₂)₃、约 1.60 克 Ba(CF₃CO₂)₂ 和大约 1.28 克 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH₃OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 (C₂H₆CO₂) 中，制备前体溶液。使用甲醇将该溶液的最终体积调节到大约 5 毫升。

[0139] 如实施例 1 所述涂敷该前体，使其分解，并进行处理，涂敷银。所得的膜具有平滑光亮的表面，具有令人惊奇的约 2.6 微米的较厚的厚度，上覆单涂层。最终膜的 x 射线衍射图谱显示存在 (001) 织构化的 Y(Er)Ba₂Cu₃O_{7-x}。

[0140] **实施例 3.** 具有不同组成的双层涂敷的超导层的制备。

[0141] 通过将大约 0.85 克 Y(CF₃CO₂)₃、大约 1.45 克 Ba(CF₃CO₂)₂ 和大约 1.35 克 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH₃OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 (C₂H₆CO₂) 中，制备具有化学计量比 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3.23 的基底 (baseline) YBCO 前体溶液。用甲醇将该溶液的最终体积调节到 Y 浓度约为 0.4 摩尔浓度。

[0142] 通过将大约 1.70 克 Dy(CH₃CO₂)₃ 和大约 1.90 毫升甲醇 (CH₃OH) 溶解在大约 20 毫升基底溶液中，制备化学计量比 Y : Dy : Ba : Cu = 1 : 0.5 : 2 : 3.23 的添加 50% 镝的 YBCO 前体溶液。用甲醇将该溶液的最终体积调节到 Y 浓度约为 0.3 摩尔浓度。

[0143] 通过狭缝模头涂敷技术将所述添加了 50% Dy 的前体溶液沉积在具有 Ni(5 原子%)W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 结构的双轴织构化氧化物缓冲金属基板上。在缓冲基板上涂敷以形成 0.8 微米厚的 REBa₂Cu₃O_{7-x} 膜为目标的量的所述溶液。

[0144] 通过在直径为 2.25" 的管式炉中，在总气压约为 760 托的流动气体环境下（约 17.5 托的水蒸气压力和余量的氧气）依照以下方式进行加热，使涂敷过的样品分解成中间体金属氟氧化物膜：以大约 15℃ / 分钟的速率从室温加热至大约 200℃，然后以大约 0.9℃ / 分钟的速率从大约 200℃加热至大约 250℃，然后以大约 5℃ / 分钟的速率从大约 250℃加热至大约 400℃。

[0145] 然后用上述制备的基底 YBCO 前体溶液涂敷所述金属氟氧化物膜，得到最终厚度为 0.6 微米的 YBa₂Cu₃O_x。

[0146] 再次通过上述的方式使涂敷后的带材分解，以形成中间体金属氟氧化物，其不同之处在于，这一次 H₂O 蒸气压力控制在约为 9.2 托。

[0147] 对分解后的带材进行热处理，以形成氧化物超导体。该带材的前部和后部都与类似涂敷的 4 米 NiW 引导带连接，以在反应过程中形成均一和对照的环境。然后使带材依照以下的参数在 785℃ 反应。该带材以大约 285℃ / 分钟的平均升温速率升温至 785℃。在反

应过程中,总压力控制在约为 1 托。 H_2O 分压约为 800 毫托,氧气分压约为 200 毫托。反应时间约为 11 分钟。在冷却过程中,所采用的总压力约为 1 托,其中氧气分压约为 200 毫托, N_2 分压约为 800 毫托。

[0148] 在反应后的膜上涂敷约 3 微米的 Ag 保护层,然后在 760 托的氧气环境中退火。制得的膜在 77K、自场条件下的 I_c 约为 500/厘米-宽度,或者 J_c 约为 4 兆安/平方厘米。图 12 中显示了在 75K、1 特斯拉条件下,临界电流 (I_c) 与磁场取向 (Θ) 之间的关系图。在 75K 和 1 特斯拉条件下,当磁场垂直于和平行于样品表面的时候,HTS 导线的 I_c 分别为 114 安/厘米-宽度和 178 安/厘米-宽度。这表示各向异性约为 1.5。

[0149] 参考文献

[0150] 以下文献参考结合入本文中:1993 年 7 月 27 日授权的题为"由 MOD 前体溶液制备高织构化的氧化物超导膜 (Preparation of Highly Textured Oxide Superconducting Films from MOD Precursor Solutions)"的美国专利第 5,231,074 号;2000 年 2 月 8 日授权的题为"生产具有外延层的超导体制件的低真空方法 (Low Vacuum Process for Producing Superconductor Articles with Epitaxial Layers)"的美国专利第 6,022,832 号;2000 年 2 月 22 日授权的题为"产生外延层的低真空方法 (Low Vacuum Process for Producing Epitaxial Layers)"的美国专利第 6,027,564 号;2001 年 2 月 20 日授权的题为"沉积在无定形表面上的具有岩盐状结构的薄膜 (Thin Films Having Rock-Salt-Like Structure Deposited on Amorphous Surfaces)"的美国专利第 6,190,752 号;2000 年 10 月 5 日公开的题为"合金材料 (Alloy Materials)"的 PCT 公开第 W000/58530 号;2000 年 10 月 5 日公开的题为"合金材料 (Alloy Materials)"的 PCT 公开第 W0/58044 号;1999 年 4 月 8 日公开的题为"具有改善的抗氧化性的基板 (Substrates with Improved Oxidation Resistance)"的 PCT 公开第 W099/17307 号;1999 年 4 月 8 日公开的题为"用于超导体的基板 (Substrates for Superconductors)"的 PCT 公开第 W0 99/16941 号;1998 年 12 月 23 日公开的题为"金属氟氧化物转化为超导氧化物的受控转化 (Controlled Conversion of Metal Oxyfluorides into Superconducting Oxides)"的 PCT 公开第 W098/58415 号;2001 年 2 月 15 日公开的题为"多层制件及其制造方法 (Multi-Layer Articles and Methods of Making Same)"的 PCT 公开第 W001/11428 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为"多层制件及其制造方法 (Multi-Layer Articles And Methods Of Making Same)"的 PCT 公开第 W001/08232 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为"制造多层制件的方法和组合物 (Methods And Compositions For Making A Multi-Layer Article)"的 PCT 公开第 W0 01/08235 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为"涂敷的导体厚膜前体 (Coated Conductor Thick Film Precursor)"的 PCT 公开第 W0 01/08236 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为"具有减少的 A.C. 损失的涂敷的导体 (Coated Conductors With Reduced A.C. Loss)"的 PCT 公开第 W0 01/08169 号;2001 年 3 月 1 日公开的题为"表面控制合金基板及其制造方法 (Surface Control Alloy Substrates And Methods Of Manufacture Therefore)"的 PCT 公开第 W001/15245 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为"纯度提高的氧化物层的形成 (Enhanced Purity Oxide Layer Formation)"的 PCT 公开第 W0 01/08170 号;2001 年 4 月 12 日公开的题为"氧化物层反应速率的控制 (Control of Oxide Layer Reaction Rates)"的 PCT 公开第 W0 01/26164 号;2001 年 4 月 12 日公

开的题为“氧化物层方法 (Oxide Layer Method)”的 PCT 公开第 W0 01/26165 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为“增强的高温涂敷的超导体 (Enhanced HighTemperature Coated Superconductors)”的 PCT 公开第 W0 01/08233 号;2001 年 2 月 1 日公开的题为“制造超导体的方法 (Methods of Making ASuperconductor)”的 PCT 公开第 W0 01/08231 号;2002 年 4 月 20 日公开的题为“前体溶液及其使用方法 (Precursor Solutions and Methods of UsingSame)”的 PCT 公开第 W0 02/35615 号;2002 年 8 月 20 日授权的题为“氧化物青铜组合物以及由此制造的织构化制件 (Oxide Bronze Compositions AndTextured Articles Manufactured In Accordance Therewith)”的美国专利第 6,436,317 号;2001 年 7 月 31 日提交的题为“多层超导体及其制造方法 (Multi-Layer Superconductors and Methods Of Making Same)”的美国临时专利申请第 60/309,116 号;2004 年 9 月 28 日授权的题为“超导体方法和反应器 (Superconductor Methods and Reactor)”的美国专利第 6797313 号;1999 年 11 月 18 日提交的题为“超导体制件以及制造该制件的组合物和方法 (Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same)”的美国临时专利申请第 60/166,297 号;以及 2005 年 12 月 13 日授权的题为“超导体制件以及制造该制件的组合物和方法 (Superconductor Articles and Compositionsand Methods for Making Same)”的共同拥有的美国专利第 6974501 号;2005 年 3 月 24 日公开的题为“超导体方法和反应器 (Superconductor Methods andReactors)”的美国专利申请第 2005-0065035 号;2006 年 2 月 23 日公开的题为“低 AC 损失丝状涂敷的超导体 (Low AC Loss Filamentary CoatedSuperconductors)”的美国专利公开第 2006-0040830 号;2004 年 9 月 29 日提交的题为“堆叠的丝状超导体 (Stacked Filamentary Superconductors)”的美国专利申请第 10/955801 号;2006 年 7 月 21 日提交的题为“密封的高温超导体导线的制造 (Fabrication of Sealed High Temperature SuperconductorWires)”的美国专利申请 (尚未给予申请号);以及 2006 年 7 月 21 日提交的题为“含有高温超导带的高电流、密实的挠性导体 (High Current, CompactFlexible Conductors Containing High Temperature Superconducting Tapes)”的美国临时专利申请 (尚未给予申请号);2006 年 7 月 21 日提交的题为“用于高温超导体导线的低电阻接合 (Low Resistance Splice for High TemperatureSuperconductor Wires)”的美国临时专利申请 (尚未给予申请号);2006 年 7 月 24 日提交的题为“具有平面磁通量钉轧中心的高温超导体及其制造方法 (High Temperature Superconductor Having Planar Magnetic Flux PinningCenters and Methods for Making the Same)”的美国临时专利申请 (尚未给予申请号);这些文章都参考结合入本文中。

[0151] 其它实施方式在所附权利要求中。

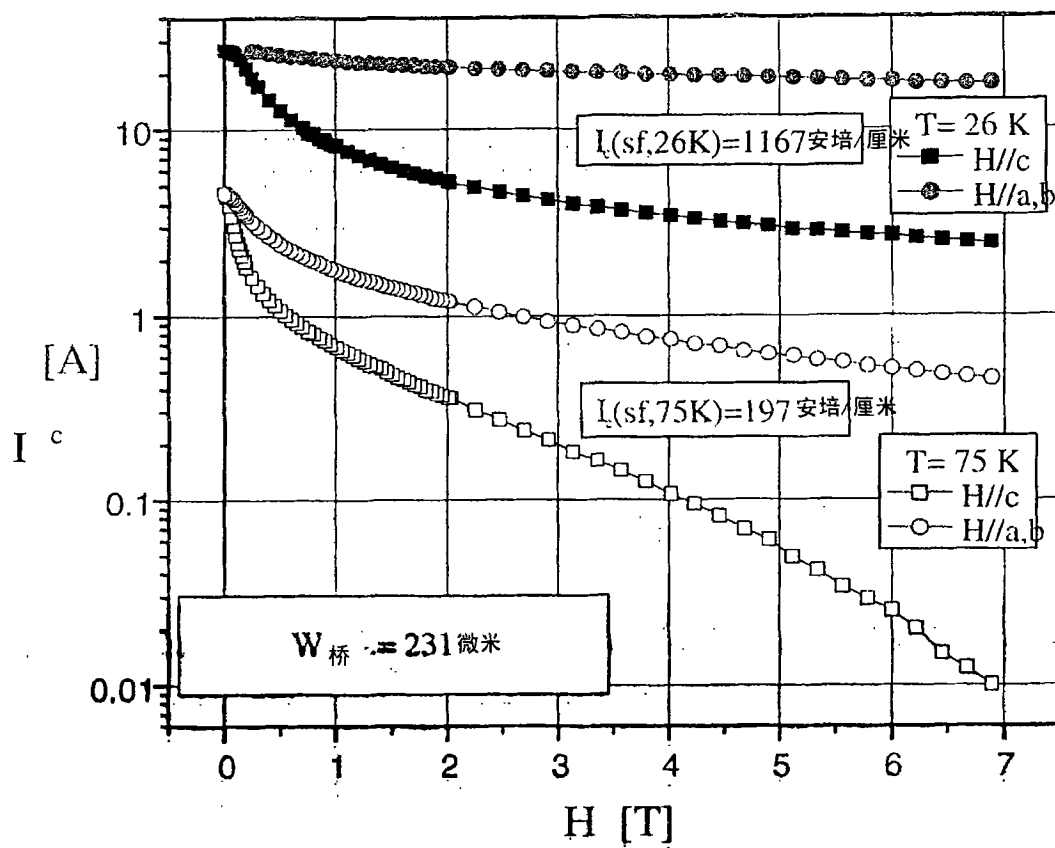


图 1

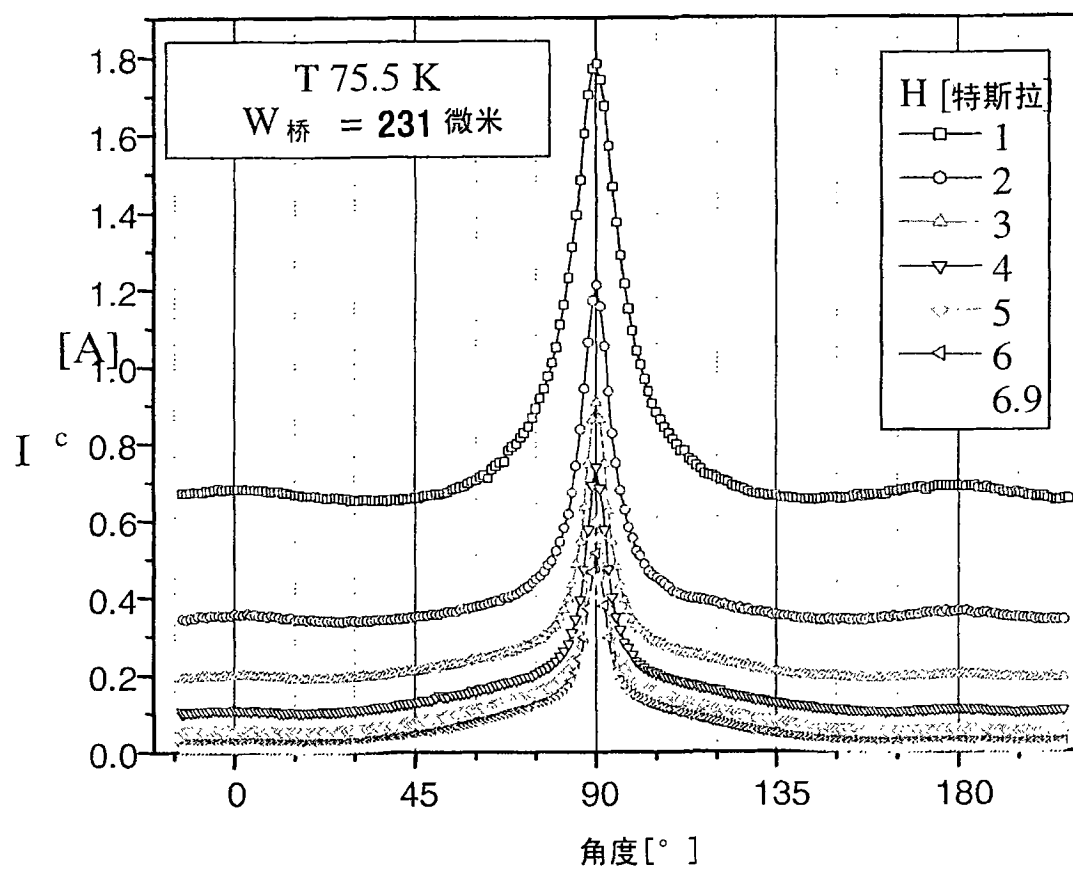


图 2

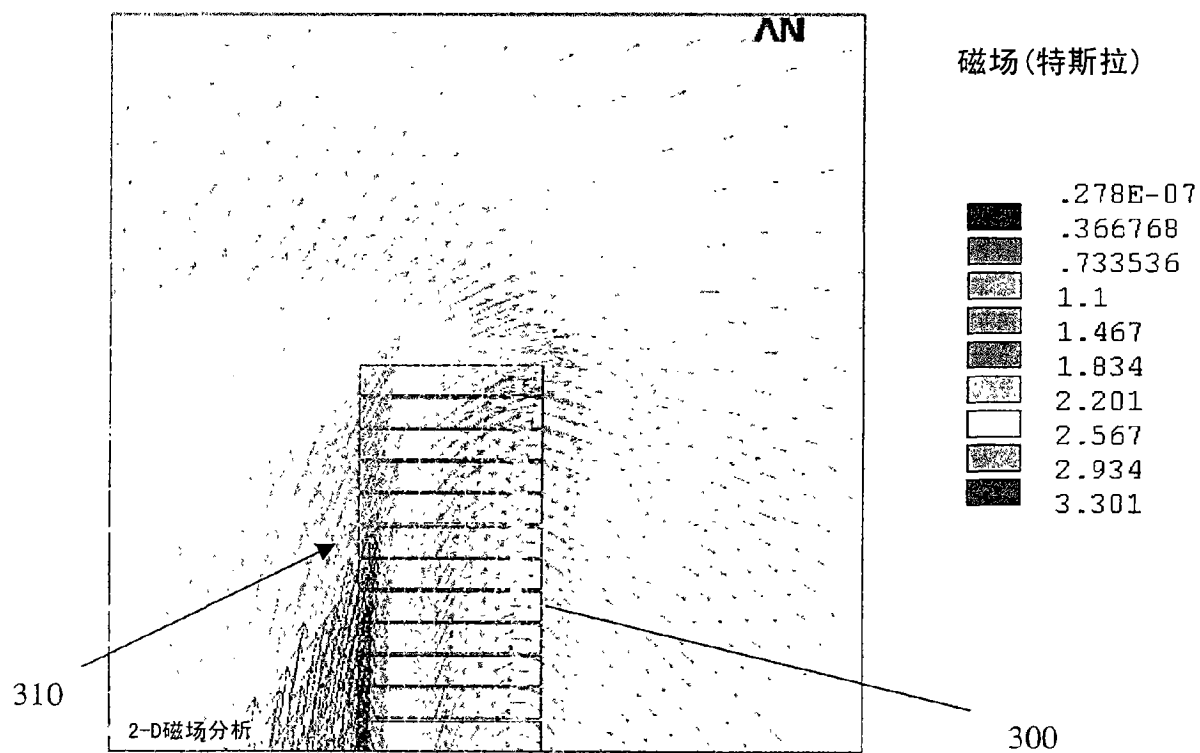


图 3

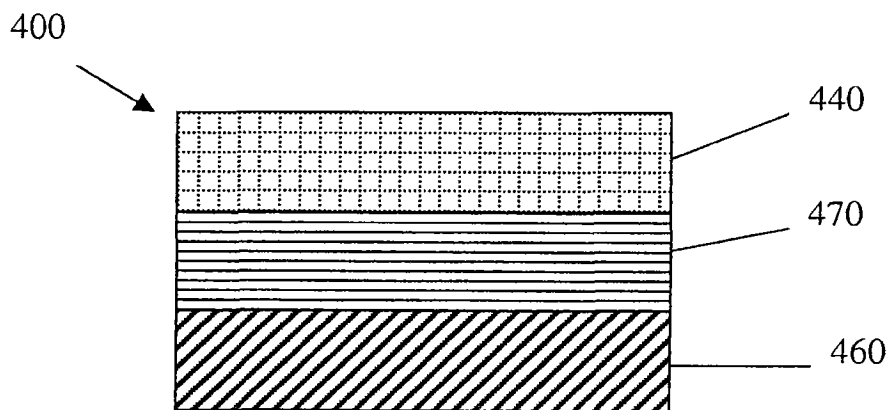


图 4A

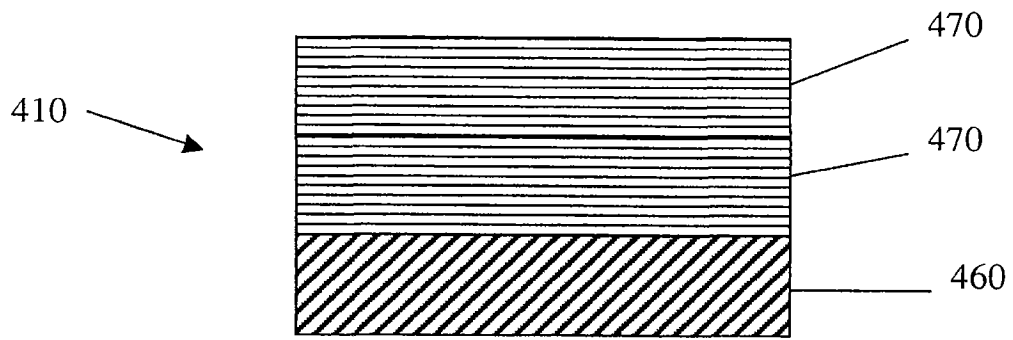


图 4B

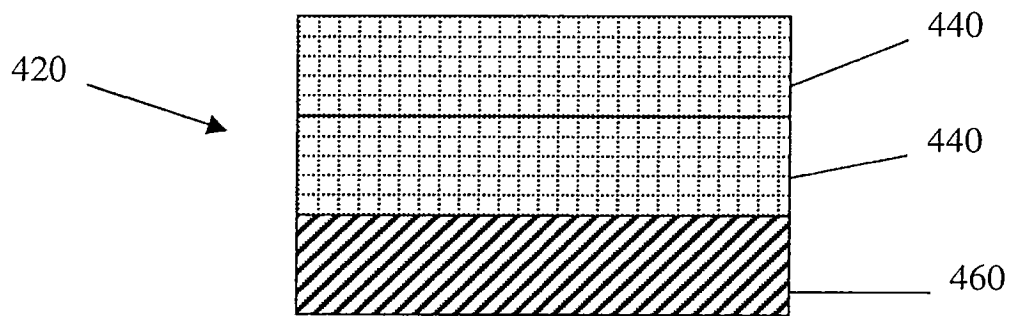


图 4C

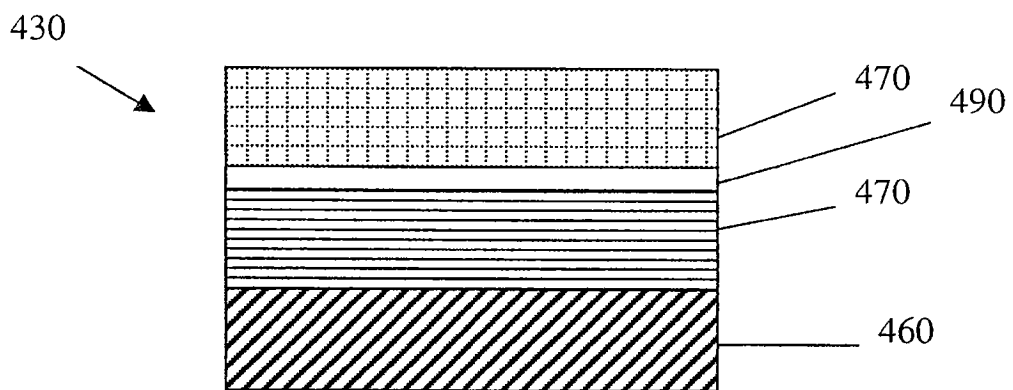


图 4D

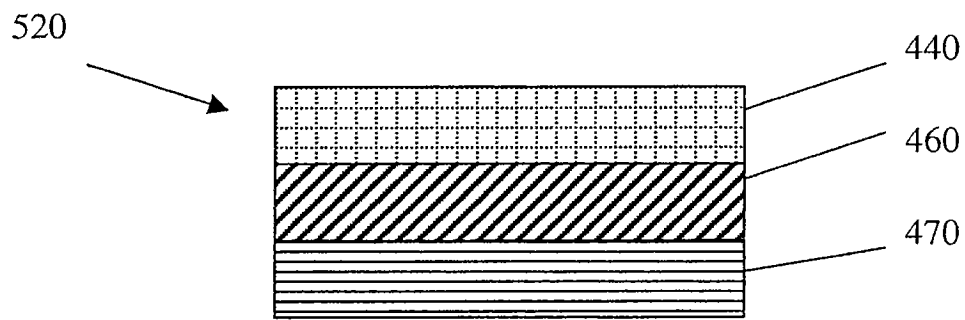


图 5A

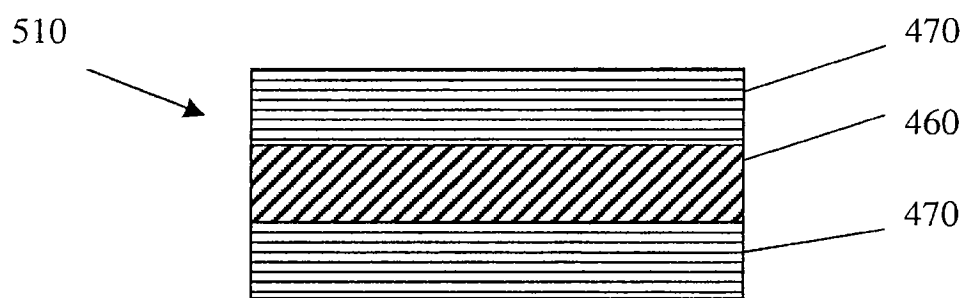


图 5B

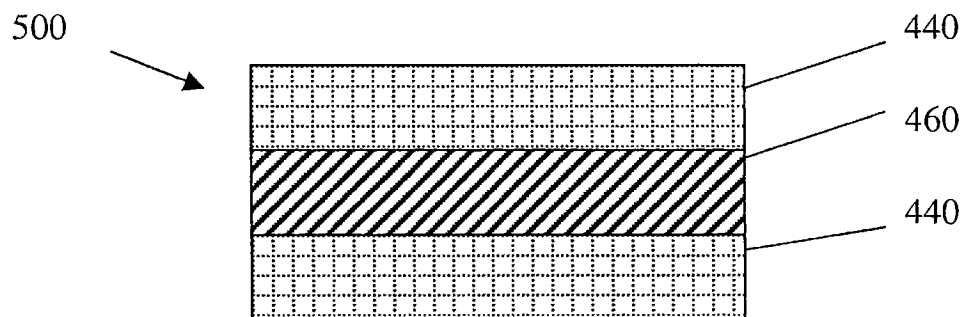


图 5C

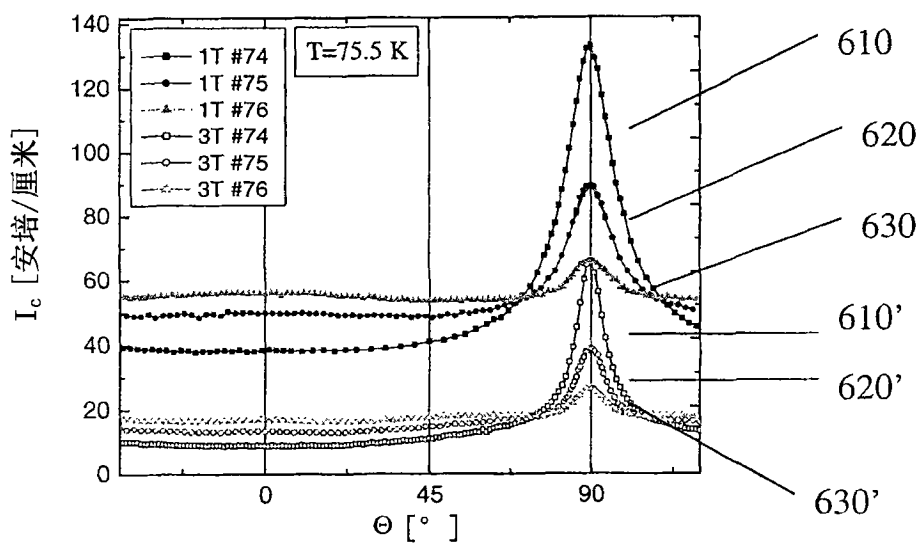


图 6

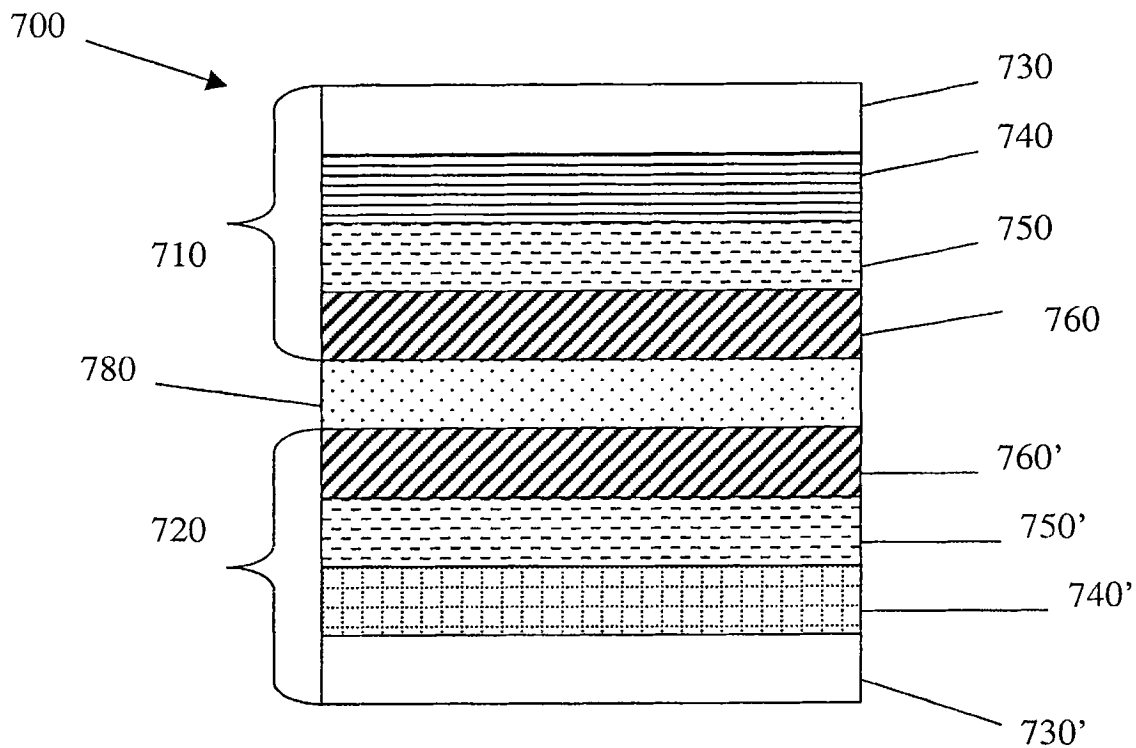


图 7

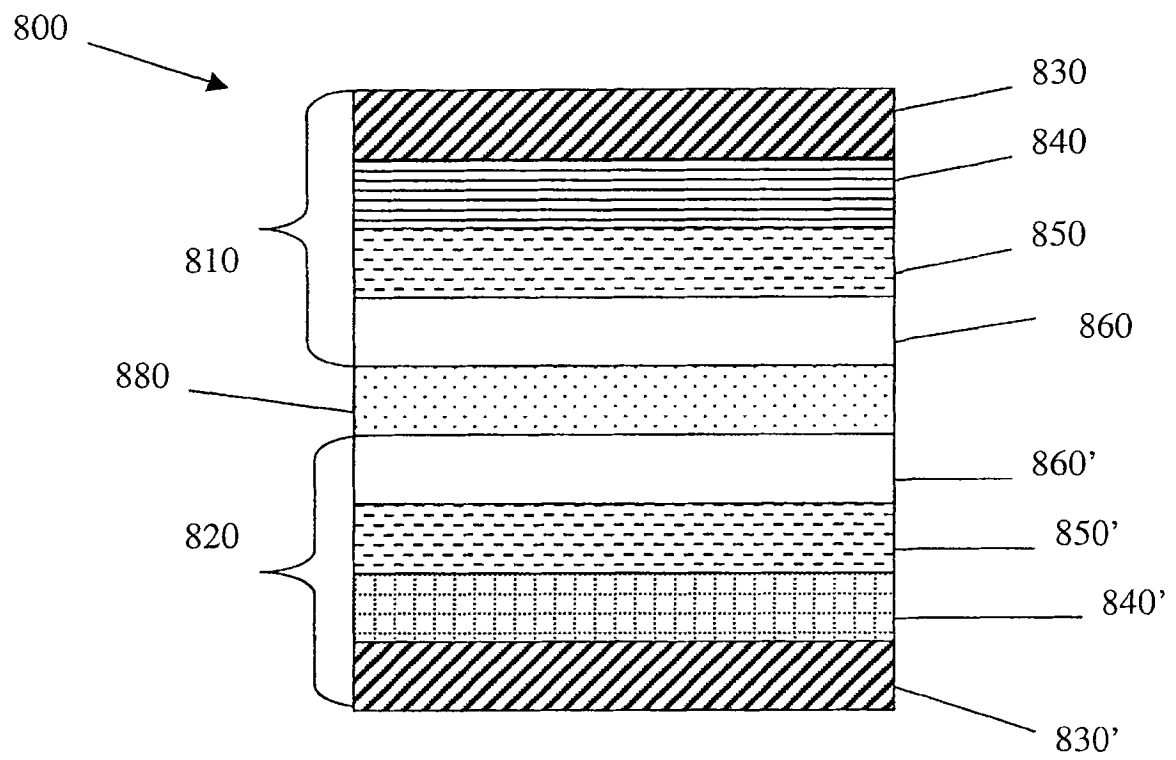


图 8

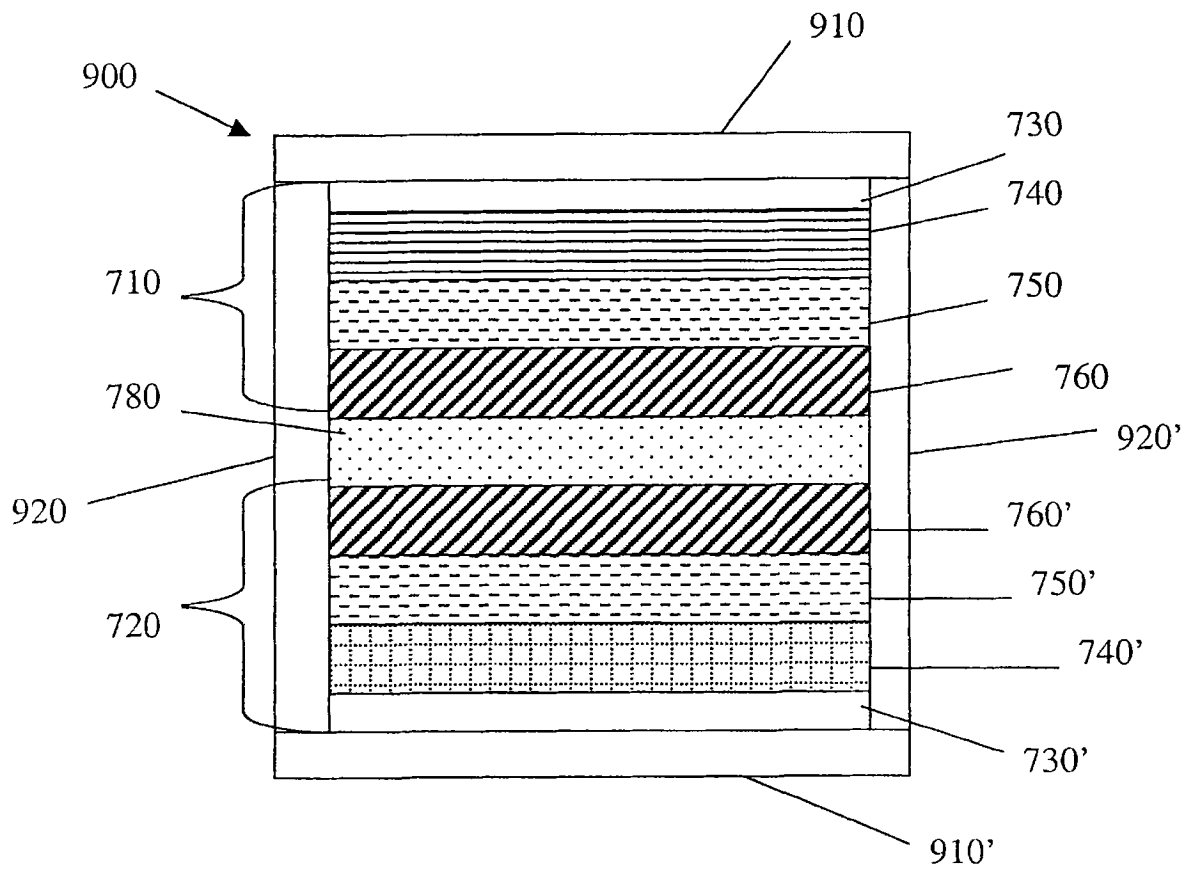


图 9

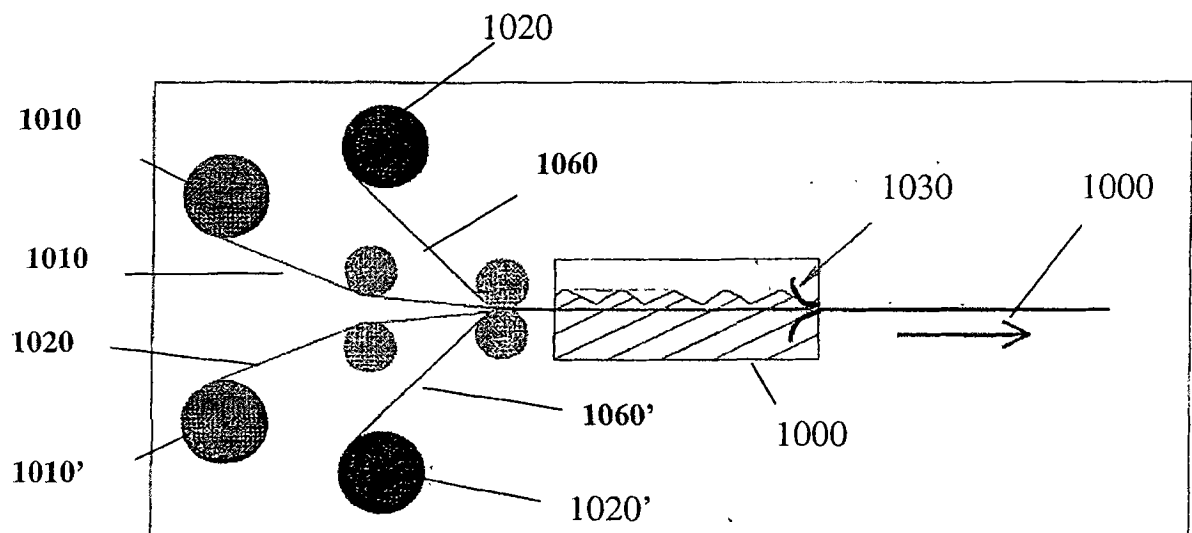


图 10

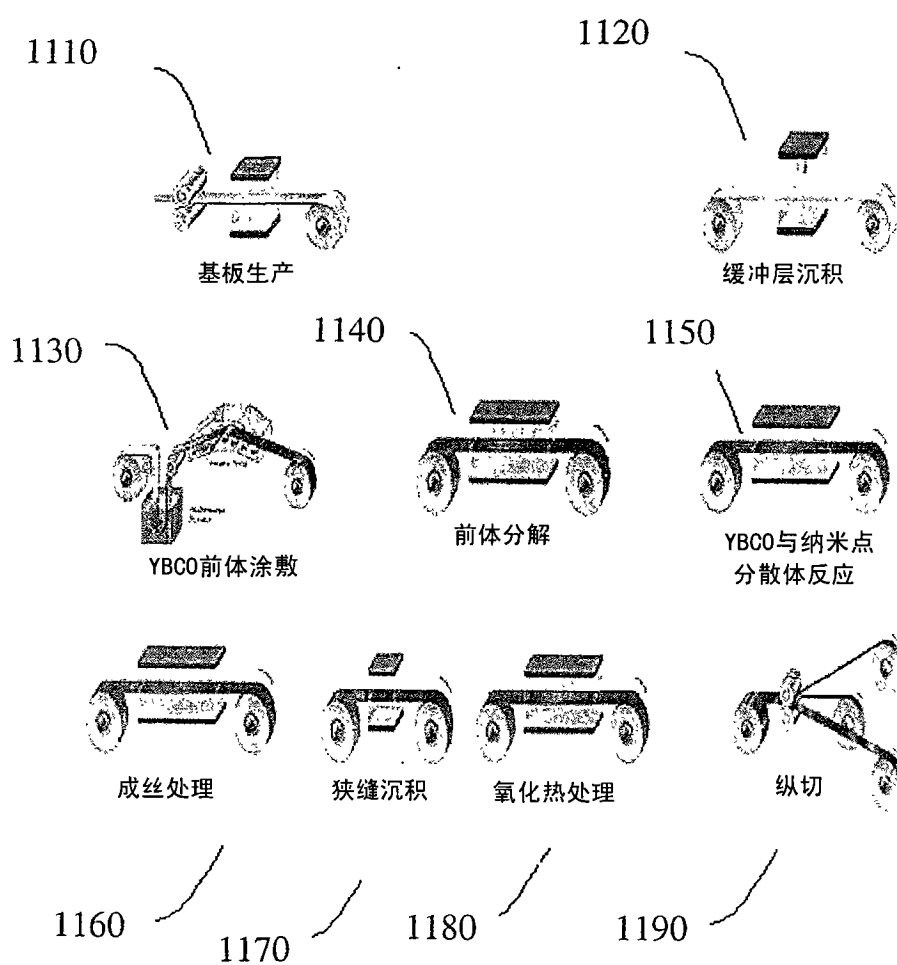


图 11

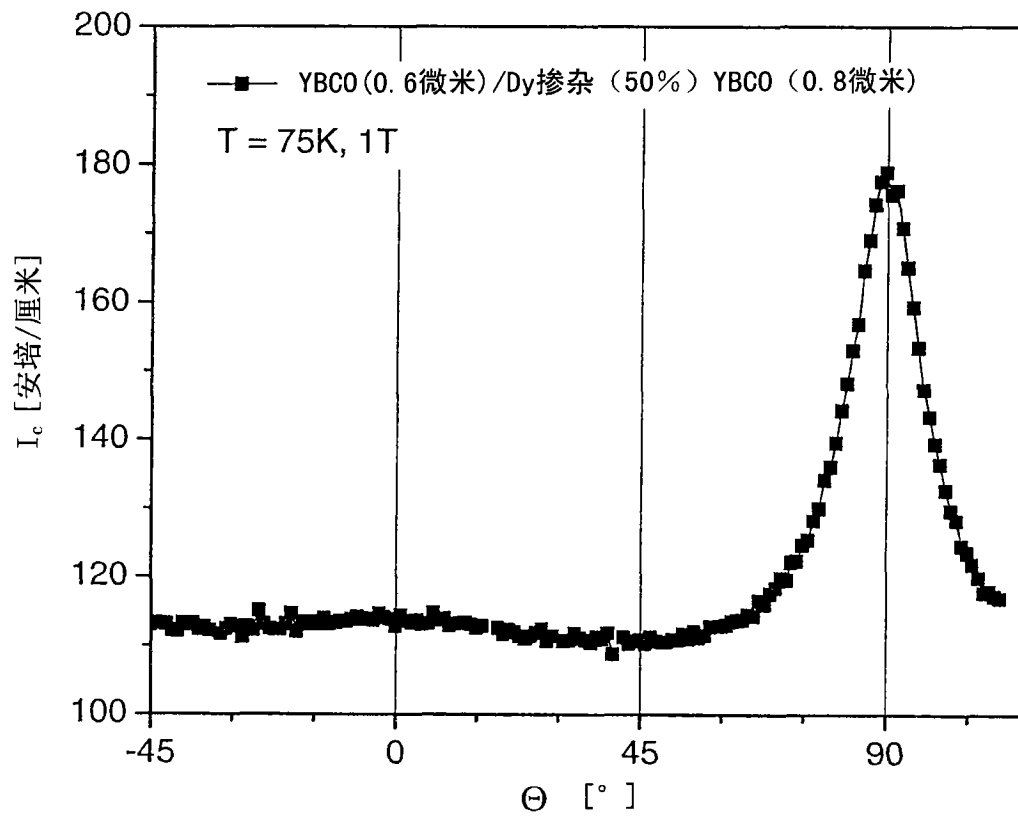


图 12