



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258618 B

(45) 授权公告日 2010.04.14

(21) 申请号 200580038907.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.09.30

H01L 39/24 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/615,289 2004.10.01 US

60/703,836 2005.07.29 US

(56) 对比文件

CN 1364322 A, 2002.08.14, 全文.

CN 1267398 A, 2000.09.20, 说明书第 12 页第 3 段至第 14 页第 3 段.

US 6332967 B1, 2001.12.25, 全文.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.05.14

审查员 罗崇举

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/035521 2005.09.30

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/137898 EN 2006.12.28

(73) 专利权人 美国超导公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 李晓萍 T·科登坎达斯

E·J·西格尔 W·张

M·W·鲁皮奇 黄一兵

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红

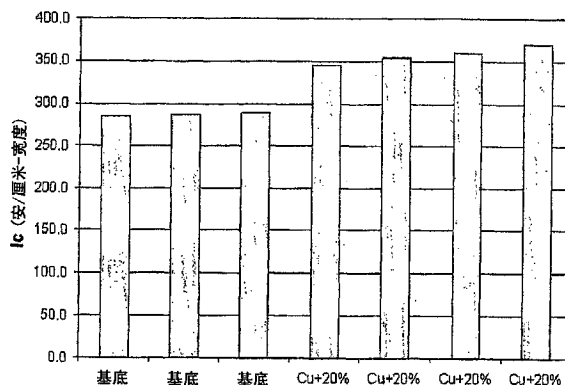
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 9 页

(54) 发明名称

具有改进的性能的超导体厚膜

(57) 摘要

一种用来制备厚膜的方法,该方法包括将前体溶液置于基板上,以形成前体膜。所述前体溶液包含溶于一种或多种溶剂的稀土/碱土金属/过渡金属氧化物的前体组分,所述前体组分包括稀土元素的盐、碱土金属的盐、以及过渡金属的盐,这些盐中的至少一种是含氟的盐,所述过渡金属与碱土金属之比值大于 1.5。对前体溶液进行处理,以形成厚度大于 0.8 微米的稀土-碱土-金属过渡金属氧化物超导体膜。



1. 一种制备 123- 超导体氧化物膜的方法,该方法包括以下步骤:

将第一前体溶液沉积在基板上以形成前体膜,所述第一前体溶液包含一种或多种溶剂中的 123- 稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物的前体组分,这些前体组分包括稀土元素的盐、碱土金属的盐以及所述过渡金属的盐,这些盐中的至少一种是含氟的盐,所述过渡金属与碱土金属之比值大于 1.5;

对前体膜进行加热以形成 123- 稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物超导体,

所述前体膜中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,在基板与超导体之间的界面处的过渡金属与碱土金属的比值为 1.5,所述 123- 氧化物超导体的总厚度大于 0.8 微米。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述对前体膜进行加热的步骤包括:

对所述前体膜进行加热,以形成包含所述第一前体溶液中的稀土金属、碱土金属和过渡金属的中间体金属氟氧化物膜;

对所述中间体金属氟氧化物膜进行加热,以形成 123- 稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物超导体。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述金属氟氧化物膜包含钇、钡和铜,所述膜中与基板 / 金属氟氧化物界面相邻处的钡:铜的比值为 2 : 3。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述过渡金属与碱土金属之比值大于 1.6。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,过渡金属与碱土金属的比值为大于 1.5 至 1.8。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述过渡金属包括铜,所述碱土金属包括钡。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液包含过量至少 5 摩尔%的铜。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液包含过量至少 20 摩尔%的铜。

9. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液缺少至少 5 摩尔%的钡。

10. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液中缺少至少 20 摩尔%的钡。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液的沉积厚度大于 1.0 微米。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述 123- 氧化物超导体的总厚度大于 1.0 微米。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液在两个或更多个沉积步骤中沉积。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述沉积前体膜的步骤还包括:

沉积第二前体溶液,该第二前体溶液包含一种或多种溶剂中的稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物的前体组分,所述前体组分包括稀土元素的盐、碱土金属的盐以及所述过渡金属的盐,这些盐中的至少一种是含氟的盐,所述过渡金属与碱土金属之比值至少为 1.5,

所述第二前体的组成不同于第一前体的组成。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述第二前体溶液还包含选择用来在超

导膜中形成磁通钉扎位点的添加剂组分或者掺杂剂组分中的一种或多种。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述添加剂组分包括能够在对前体膜进行处理的条件下形成二次相纳米颗粒的可溶性组分。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述可溶性组分选自以下元素的化合物:稀土、碱土、和过渡金属。

18. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述掺杂剂组分包含部分替代 123- 氧化物超导体中的稀土、碱土或过渡金属的金属。

19. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述第二前体溶液是在沉积第一前体溶液之前沉积的。

20. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述第二前体溶液是在沉积第一前体溶液之后沉积的。

21. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,沉积第二前体溶液以形成总厚度小于 0.8 微米的 123- 氧化物超导体。

22. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,

所述基板是双轴取向的;

所述 123- 氧化物超导体是双轴取向的,具有在其宽度上基本恒定的 c- 轴取向,该 123- 氧化物超导体的 c- 轴取向基本垂直于基板的表面。

23. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液还包含选择用来在超导膜中形成磁通钉扎位点的添加剂组分或者掺杂剂组分中的一种或多种。

24. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述添加剂组分包括能够在用来对前体膜进行处理的条件下形成二次相纳米颗粒的可溶性组分。

25. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述可溶性组分选自以下元素的化合物:稀土、碱土、和过渡金属。

26. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述掺杂剂组分包含用来部分替代 123- 氧化物超导体中的稀土、碱土或过渡金属的金属。

27. 一种用来制备 123- 超导体膜的方法,该方法包括以下步骤:

(i) 以任意的顺序在基板上设置以下的前体溶液,以形成前体膜:

第一前体溶液,其包含一种或多种溶剂中的过渡金属盐;

第二前体溶液,其包含一种或多种溶剂中的稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物的前体组分,所述前体组分包括稀土元素盐、碱土金属的盐以及所述过渡金属的盐,这些盐中的至少一种是含氟的盐,其中过渡金属与碱土金属之比值至少为 1.5;

(ii) 对所述前体膜进行加热,以形成 123- 稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物超导体,其中所述前体膜中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,在基板与超导体之间的界面处的过渡金属与碱土金属的比值为 1.5,所述 123- 氧化物超导体的总厚度大于 0.8 微米。

28. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述对前体膜进行加热的步骤包括:

对前体膜进行加热,以形成包含所述第一和第二前体溶液中的稀土、碱土金属和过渡金属的中间体膜;

对所述中间体膜进行加热,以形成 123- 稀土 - 碱土金属 - 过渡金属氧化物超导体。

29. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,在沉积各前体溶液之后对前体膜进行加

热,以形成包含所述前体溶液的金属组分的中间体膜。

30. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.6。

31. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5 至 1.8。

32. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液包含铜。

33. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述第一前体溶液在第二前体之前沉积。

34. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述第二前体溶液的铜与钡之比值为 1.5。

35. 如权利要求 34 所述的方法,其特征在于,所述第二前体还包含选择用来形成钉扎中心的添加剂组分和掺杂剂组分中的至少一种。

36. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述第二前体溶液的铜与钡之比值大于 1.5。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其特征在于,所述第二前体还包含选择用来形成钉扎中心的添加剂组分和掺杂剂组分中的至少一种。

38. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述超导膜的总厚度大于 1.0 微米。

39. 如权利要求 27 所述的方法,该方法包括:

将铜溶液置于基板上以形成铜前体层;

将包含钇、钡和铜的盐的第二前体溶液置于所述铜前体层上,其中铜与钡的比值至少为 1.5。

40. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于:

所述基板是双轴取向的;

所述 123-氧化物超导体是双轴取向的,具有在其宽度上基本恒定的 c 轴取向,所述 123-氧化物超导体的 c 轴取向基本垂直于基板的表面。

41. 一种制品,其包括:

其上具有超导层的双轴织构化的基板,所述超导层包含 123- 稀土碱土铜氧化物超导体;

所述超导层的厚度大于 0.8 微米;

在基板与超导体层之间的界面处,所述超导体层的 Cu 与碱土金属之比为 1.5;

所述超导层的 Cu : Ba 之比值大于 1.5;

所述超导层包含氟化物。

42. 如权利要求 41 所述的制品,其特征在于,所述基板包括缓冲层,所述缓冲层包含选自以下的材料:氧化铈、氧化镧铝、氧化镧锰、氧化镧钛、氧化镁、氧化钕钒和氧化铈 / 氧化钕稳定化的氧化锆。

43. 如权利要求 41 所述的制品,其特征在于,铜与碱土金属的比值大于 1.6。

44. 如权利要求 41 所述的制品,其特征在于,所述 123-氧化物超导体的厚度大于 1.0 微米。

45. 如权利要求 41 所述的制品,其特征在于,所述超导层在 77K 温度下的临界电流密度至少为 200 安培 / 厘米 · 瓦。

46. 一种 123- 金属氟氧化物膜, 其包括:

位于基板上的氟氧化物膜, 所述膜包含一种或多种稀土元素、一种或多种碱土金属以及一种或多种过渡金属,

所述膜的厚度大于 0.8 微米, 其中过渡金属与碱土金属之比值大于 1.5, 所述膜在临近基板 / 金属氟氧化物界面处的过渡金属: 碱土金属之比为 3 : 2。

47. 如权利要求 46 所述的 123- 金属氟氧化物膜, 其特征在于, 所述基板包括缓冲层, 该缓冲层包含选自以下的材料: 氧化铈、氧化镧铝、氧化镧锰、氧化锆钛、氧化镁、氧化钕钒以及氧化铈 / 氧化钒稳定化的氧化锆。

48. 如权利要求 46 所述的 123- 金属氟氧化物膜, 其特征在于, 铜与碱土金属之比值大于 1.6。

49. 如权利要求 46 所述的 123- 金属氟氧化物膜, 其特征在于, 所述膜的厚度大于 1.0 微米。

50. 一种 123- 氧化物超导体, 其通过包括以下步骤的方法制备:

调节前体溶液中过渡金属与碱土金属之比, 所述过渡金属与碱土金属之比值大于 1.5;

将前体溶液沉积在基板上以形成前体膜;

使前体膜分解, 使得前体膜和基板的界面附近的过渡金属与碱土金属之比值为 1.5,

所述 123- 氧化物超导体中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5, 在基板与超导体之间的界面处的过渡金属与碱土金属的比值为 1.5, 所述 123- 氧化物超导体的总厚度大于 0.8 微米。

51. 如权利要求 50 所述的方法制备的 123- 氧化物超导体, 其特征在于, 调节过渡金属与碱土金属的比值的步骤包括增大前体溶液中过渡金属的含量。

52. 如权利要求 50 所述的方法制备的 123- 氧化物超导体, 其特征在于, 所述前体溶液中过渡金属的含量增加至少 5 摩尔%。

53. 如权利要求 50 所述的方法制备的 123- 氧化物超导体, 其特征在于, 所述前体溶液中过渡金属的含量增加至少 20 摩尔%。

54. 如权利要求 50 所述的方法制备的 123- 氧化物超导体, 其特征在于, 所述调节过渡金属与碱土金属的比值的步骤包括减少前体溶液中碱土金属的含量。

55. 如权利要求 54 所述的方法制备的 123- 氧化物超导体, 其特征在于, 前体溶液中碱土金属的含量减少了至少 5 摩尔%。

56. 如权利要求 54 所述的方法制备的 123- 氧化物超导体, 其特征在于, 前体溶液中碱土金属含量减少了至少 20 摩尔%。

57. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述的可溶性组分选自以下元素的化合物: 铈、锆、银、铝和镁。

58. 如权利要求 25 所述的方法, 其中所述的可溶性组分选自以下元素的化合物: 铈、锆、银、铝和镁。

具有改进的性能的超导体厚膜

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2004 年 10 月 1 日提交的共同待审查的美国临时申请序列第 60/615, 289 号、以及 2005 年 7 月 29 日提交的共同待审查的美国临时申请序列第 60/703, 836 号的优先权, 这两个申请的标题均为“具有改进的性能的厚超导体膜 (Thick Superconductor Films With Improved Performance)”, 它们都参考结合入本文中。

[0003] 本申请涉及以下申请, 这些申请都全文参考结合入本文中:

[0004] 2005 年 7 月 29 日提交的题为“高温超导导线和线圈 (High Temperature Superconductive Wires and Coils)”的美国专利申请序列第 60/703, 815 号,

[0005] 2005 年 7 月 29 日提交的题为“用于高温超导导线的结构 (Architecture for High Temperature Superconductor Wire)”的美国专利申请序列第 11/193, 262 号。

发明领域

[0006] 本发明一般涉及提高超导材料的临界电流密度承载能力。本发明还涉及超导结构, 以及提高稀土-碱土-过渡金属氧化物膜的超导性质的方法。

[0007] 发明背景

[0008] 由于高温超导 (HTS) 材料 (在高于 77K 的液氮温度下的超导) 的发现, 人们致力于使用这种 HTS 材料研究和开发各种工程应用。在薄膜超导体器件和金属线中, 在使用广为人知的、包含钇, 钡, 铜和氧、基本组成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (下文中称为 Y123 或 YBCO) 的氧化物超导体制造器件方面获得了大部分的进步。在使用稀土元素 “RE” 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结构中获得了高临界电流密度。这些金属线经常被称为第二代 HTS 金属线。因此, Y123 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、限流器和用于军用、高能物理、材料加工、运输和医学用途的磁力系统。

[0009] 该领域的一些问题包括需要用来制造化学相容性的双轴织构化的缓冲层的经济的方法, 以及需要沉积足够厚度的高临界电流密度 (J_c) 超导层。关于第一个目标, 似乎具有外延缓冲层的变形织构化的基板是可以很经济地制造的。关于沉积超导体前体组合物的厚层的需要, 对大量的技术进行了评价。此时由于化学气相沉积 (CVD) 的前体材料成本极高, 因此认为其不是具有竞争力的方法。大多数物理气相沉积 (PVD) 法 (例如脉冲激光烧蚀、反应溅射和电子束蒸发) 受限于沉积速率、组成控制和高基建成本。一种可能的经济的 PVD 法是稀土元素、铜和氟化钡的热蒸发或电子束蒸发, 该方法被称为“氟化钡”法。这种方法似乎比直接 PVD 法更加迅速, 但是基建成本 and 控制系统成本仍然可能过高。另外, 沉积的前体组合物必须随后在独立的加热炉系统中反应以形成 HTS 膜。

[0010] 人们已经对溶液沉积法进行了评价, 由于不需使用真空系统, 这些方法的成本似乎低得多。因此, 基建成本不像使用真空系统的其它方法那么高, 沉积速率也不会那么低。三氟乙酸盐 (TFA) 溶液法提供了低的前体组合物成本, 高沉积速率, 而且具有无需真空处

理的优点。例如在以下文献中描述了这些方法：Cima 等人的美国专利第 5,231,074 号,1998 年 12 月 23 日公开的 PCT 公开第 W098/58415 号,这些方法需要对前体组合物的组分进行溶解以形成溶液相。美国专利第 5,231,074 号和 PCT 公开第 W0 98/58415 号都全文参考结合入本文中。

发明内容

[0011] 本发明一方面提供了一种用作超导膜前体的组合物,这种组合物可以通过单次施涂以高沉积速率涂敷在很大面积的基板上,以得到所需的膜厚度。所述前体组合物优选可以通过简单的加热处理转化为超导相。本发明提供了制造用于很长的基板的稀土超导体厚膜前体组合物的低成本方法。

[0012] 在本发明的一个方面中,制备超导体膜的方法包括将第一前体溶液沉积在基板上以形成前体膜,所述第一前体溶液包含一种或多种溶剂中的稀土-碱土金属-过渡金属氧化物的前体组分,该前体组分包括稀土元素盐、碱土金属盐和过渡金属盐,所述盐中的至少一种是含氟的盐,所述过渡金属与碱土金属之比值大于 1.5;对所述前体膜进行处理以形成稀土-碱土金属-过渡金属氧化物超导体,前体膜中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,所述超导体膜的总厚度大于 0.8 微米。

[0013] 在一个或多个实施方式中,所述方法包括对前体膜进行处理以形成包含所述第一前体溶液中的稀土金属、碱土金属和过渡金属的中间体金属氟氧化物膜,对所述中间体金属氟氧化物膜进行加热以形成稀土-碱土金属-过渡金属氧化物超导体。所述金属氟氧化物膜包含钇、钡和铜,与基板/金属氟氧化物界面紧邻处的膜的钡:铜之比约为 2:3。所述中间体金属氟氧化物膜是通过以下步骤制得的:在大约 190-650°C 的温度下加热所述膜以使第一前体溶液的前体组分分解,或者在大约 190-400°C 的温度下加热所述膜以使得第一前体溶液的前体组分分解。在另一个实施方式中,所述中间体金属氟氧化物膜是通过以下步骤制得的:在总压力约为 0.1-760 托、包含约 0.09-50 托氧以及约 0.01-150 托水蒸汽的环境中,在大约 700-825°C 的温度下进行加热。

[0014] 在一个或多个实施方式中,所述前体溶液中或最终氧化物超导体中过渡金属与碱土金属的比值大于 1.6,或者从约大于 1.5 至大约 1.8。所述过渡金属可以是铜,所述碱土金属包括钡。

[0015] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液包含至少约 5 摩尔%过量的铜,或者至少约 20 摩尔%过量的铜。

[0016] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液中的钡含量至少有 5 摩尔%的不足,或者至少有 20 摩尔%的不足。

[0017] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液的沉积厚度大于 1.0 微米,而且/或者超导体膜的总厚度大于 1.0 微米。

[0018] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液是在两个或更多个沉积步骤中沉积的。所述沉积前体膜的步骤还包括:沉积包含一种或多种溶剂中的、稀土-碱土金属-过渡金属氧化物的前体组分的第二前体溶液,所述前体组分包括稀土元素的盐,碱土金属的盐和所述过渡金属的盐,所述盐中的至少一种是含氟的盐,所述过渡金属与碱土金属之比约为 1.5,所述第二前体的组成不同于第一前体的组成。

[0019] 在一个或多个实施方式中,所述第二前体溶液包含选择用来在超导膜中形成磁通钉扎位点的添加剂组分或掺杂剂组分。该添加剂组分包含可以在用来处理所述前体膜的条件形成二次相纳米颗粒的可溶性组分,所述可溶性组分选自稀土、碱土、过渡金属、铈、锆、银、铝和镁的化合物。所述掺杂剂组分包括用来部分替代所述氧化物超导体中的稀土、碱土或过渡金属的金属。

[0020] 在一个或多个实施方式中,所述第二前体溶液可以在沉积所述第一前体溶液之前沉积,或者所述第二前体溶液可以在沉积所述第一前体溶液之后沉积。

[0021] 在一个或多个实施方式中,沉积所述第二前体溶液以形成总厚度小于 0.8 微米的氧化物超导体膜。

[0022] 在一个或多个实施方式中,所述基板双轴取向,所述超导体膜双轴取向,其宽度上具有基本恒定的 c 轴取向,所述超导体膜的 c 轴取向基本垂直于所述基板的表面。

[0023] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液包含选择用来在超导膜中形成磁通钉扎位点的一种或多种添加剂组分或掺杂剂组分。该添加剂组分包含可以在用来处理所述前体膜的条件形成二次相纳米颗粒的可溶性组分,所述可溶性组分选自稀土、碱土、过渡金属、铈、锆、银、铝和镁的化合物。所述掺杂剂组分包括用来部分替代所述氧化物超导体中的稀土、碱土或过渡金属的金属。

[0024] 在本发明的另一个方面中,用来制备超导体膜的方法包括以任意的次序在基板上沉积以下前体溶液以形成前体膜:包含一种或多种溶剂中的过渡金属盐的第一前体溶液,以及包含一种或多种溶剂中的稀土-碱土金属-过渡金属氧化物的前体组分的第二前体溶液,所述前体组分包括稀土元素的盐、碱土金属的盐以及所述过渡金属的盐,所述盐中的至少一种是含氟的盐,所述过渡金属与碱土金属的比值至少为 1.5;对所述前体膜进行处理,以形成稀土-碱土金属-过渡金属氧化物超导体,所述前体膜中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,所述超导体膜的总厚度大于 0.8 微米,或者大于 1.0 微米。对所述前体膜进行处理的步骤包括对前体膜进行处理以形成包含所述第一和第二前体溶液的稀土、碱土金属和过渡金属的中间体膜;对所述中间体膜进行加热以形成稀土-碱土金属-过渡金属氧化物超导体。

[0025] 在一个或多个实施方式中,在沉积各前体溶液之后对前体膜进行加热,以形成包含所述前体溶液的金属组分的中间体膜。

[0026] 在一个或多个实施方式中,过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.6,或者从约大于 1.5 至大约 1.8。所述过渡金属包括铜,所述碱土金属包括钡。

[0027] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液主要由铜组成。

[0028] 在一个或多个实施方式中,所述第一前体溶液是先于第二前体沉积的。

[0029] 在一个或多个实施方式中,所述第二前体溶液中铜与钡的比值约为 1.5,所述第二前体溶液中铜与钡的比值大于 1.5。

[0030] 在一个或多个实施方式中,所述第二前体还包含选择用来形成钉扎中心的添加剂组分和掺杂剂组分中的至少一种。

[0031] 在一个或多个实施方式中,所述方法包括将铜溶液置于基板上以形成铜前体层;然后在所述铜前体层上施加包含钡、钡和铜的盐的第二前体溶液,所述铜与钡之比至少为 1.5。

[0032] 在一个或多个实施方式中,所述基板是双轴取向的,所述超导体膜是双轴取向的,沿其宽度具有基本恒定的 c- 轴取向,所述超导体膜的 c- 轴取向基本垂直于基板的表面。

[0033] 在本发明的另一个方面中,一种制品包括其上具有超导层的双轴织构化的基板,所述超导层包含稀土钡铜氧化物超导体;所述超导层的厚度大于 0.8 微米,Cu 与 Ba 之比大于 1.5;所述超导层包含氟。所述铜与钡的比值可大于 1.6,而且 / 或者超导体膜的厚度大于 1.0 微米。

[0034] 在一个或多个实施方式中,所述基板包括缓冲层,该缓冲层包含选自以下的材料:氧化铈、氧化镧铝、氧化镧锰、氧化锆钛、氧化镁、氧化钆钆和氧化铈 / 氧化钆稳定化的氧化锆。

[0035] 在一个或多个实施方式中,所述超导层在 77K 温度之下的临界电流密度至少为 200 安培 / 厘米 · 瓦。

[0036] 在本发明的另一方面中,金属氟氧化物膜包括位于基板上的氟氧化物膜,所述膜包含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,所述膜的厚度大于 0.8 微米,其中过渡金属与碱土金属的比值大于 1.5,与基板 / 金属氟氧化物界面紧邻的膜的钡:铜之比约为 2 : 3。铜与钡的比值大于 1.6,而且 / 或者膜的厚度大于 1.0 微米。

[0037] 在一个或多个实施方式中,所述基板包括含有选自以下的材料的缓冲层:氧化铈、氧化镧铝、氧化镧锰、氧化锆钛、氧化镁、氧化钆钆和氧化铈 / 氧化钆稳定化的氧化锆。

[0038] 在本发明的另一个方面中,通过包括以下步骤的方法制备了超导体膜:调节前体溶液中过渡金属与碱土金属的比值,所述过渡金属与碱土金属的比值大于 1.5;将所述前体溶液沉积在基板上以形成前体膜;使所述前体膜分解,使得与前体膜和基板的界面紧邻处的过渡金属与碱土金属的比值约为 1.5,所述超导体膜中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,所述超导体膜的总厚度大于 0.8 微米。

[0039] 在一个或多个实施方式中,调节过渡金属与碱土金属的比值的步骤包括增加前体溶液中过渡金属的含量。

[0040] 在一个或多个实施方式中,所述前体溶液中过渡金属的含量增加至少 5%,或增加至少 20%。

[0041] 在一个或多个实施方式中,调节过渡金属与碱土金属的比值的步骤包括减少前体溶液中碱土金属的含量。

[0042] 在一个或多个实施方式中,前体溶液中碱土金属含量减少至少 5%,或减少至少 20%。

[0043] 附图简述

[0044] 参照以下附图描述本发明,这些附图仅仅是用来说明而非用来限制本发明:

[0045] 图 1 是根据本发明的超导制品的示意图。

[0046] 图 2 显示了在氧化物缓冲的金属基板上的 Y123 (YBCO) 膜的 I_c 对磁场和温度的函数的依赖性。

[0047] 图 3 显示 I_c 随氧化物缓冲的金属基板上的 YBCO 膜的场取向的变化情况。

[0048] 图 4 是用来制备根据本发明一个或多个实施方式的织构化的、图案化的氧化物超导体导线的系统和方法的示意图。

[0049] 图 5 显示了 I_c 随着加入 YBCO 中的过量的铜的变化情况。

[0050] 图 6 显示了对于加入 Cu 的前体溶液, I_c 随转速的变化情况。

[0051] 图 7 显示了测得的双层 YBCO 膜的 I_c 以及第二层中包含过量的 Cu 的双层 YBCO 膜的 I_c 。

[0052] 图 8 是实施例 9 中所述的 HTS 导线在 77K 和 1 特斯拉条件下, 临界电流 (I_c) 与磁场取向 (Θ) 关系的曲线图。

[0053] 发明详述

[0054] 描述了前体组合物和方法, 使用所述前体组合物和方法在基板上沉积超导材料的前体组合物、从而由所述前体组合物形成双轴织构化的超导氧化物膜, 所述前体组合物是直接沉积在基板上, 或者沉积在涂敷有缓冲层和 / 或中间体的基板上。所述前体组合物包含溶于一种或多种溶剂的以下组分: 稀土元素盐、碱土金属盐和过渡金属的盐。

[0055] 图 1 显示了用于涂敷有 HTS 的导体的实施方式。参见图 1, 高温超导体 (HTS) 制品, 例如制品 10, 特别是导线或带材形状的制品 10 通常包括至少一个具有表面 12 的双轴织构化的基板 11, 至少一个外延缓冲层 13, 以及顶层 14, 该顶层是平面内对准的、c-轴取向的稀土-碱土-过渡金属氧化物超导体 (RE-123) 的超导层 14。尽管本文所述的方法和组合物通常用于所有的 RE-123 超导体, 但是所述的方法和制品都就 YBCO 进行描述。Ni、Ag 或 Ni 合金之类的金属基板为制品提供挠性, 可以制成较长的长度和大面积的形式。LaAlO₃、Y₂O₃、CeO₂ 或氧化钇稳定化的氧化锆 (YSZ) 之类的金属氧化物层构成下一个层, 作为金属基板和活性层之间的化学阻挡层。缓冲层的抗氧化性可以强于基板, 可以减少化学物质在基板和超导体层之间的扩散。另外, 所述缓冲层的热膨胀系数可以与超导体材料的热膨胀系数良好地匹配。

[0056] 图 2 显示了当磁场沿着与 YBCO 膜的平面平行和垂直的方向取向时, 氧化物缓冲的金属基板上金属-有机沉积的 (MOD) TBCO 膜典型的场相关性。在 75K, 随着磁场沿着垂直于膜的平面的方向取向, 临界电流 (I_c) 相对于平行取向时的数值显著减小, 限制了 Y123 导线在许多线圈应用中的效用。尽管随着温度的降低, 性能获得提高, 但是许多预期的应用是在 55-65K、1-3 特斯拉的磁场沿着垂直于膜的平面取向的情况下进行的, 在这样的条件下, 性能会显著下降。除了 YBCO 导线在磁场中的平行和垂直性能以外, 很重要的是检查在如图 3 所示的中间角度时的场性能。如图 3 所示, YBCO 膜通常显示沿 c-轴方向的小峰 (0° 和 180°, 或者垂直于 YBCO 膜的平面), 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。然而对于实际的应用, YBCO 导线性能由 H 任意取向时的最小性能来决定, 而不是仅由垂直取向时的性能决定的。

[0057] 采用金属有机 (溶液基) 沉积 (MOD) 法以获得高度取向的氧化物超导膜。MOD 法代表了一种吸引人的体系, 这是由于前体溶液是通用的, 可以在很宽的组成和浓度范围内变化。在 MOD 法中, 为了由 TFA 前体制备 RE-123 膜, 使前体溶液分解以形成包含 RE-123 中间体 (例如金属氟氧化物中间体) 的膜。氟氧化物膜被认为是任意的具有以下性质的膜: 其为 RE-123 氧化物超导体膜的前体, 由以下组分组成: (1) BaF₂、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) 由 RE-Ba-O-F 相、稀土氧化物或氟化物和 / 或过渡金属氧化物或氟化物组成的化合物混合物, 或者 (3) 以下化合物的混合物: Ba-O-F 相、稀土氧化物或氟化物和 / 或过渡金属氧化物或氟化物。所述体膜可以进一步进行处理, 以形成 RE-123 氧化物超导体膜。

[0058] 对使用 TFA 溶液沉积法制得的 YBCO 膜上进行的卢瑟福反向散射 (RBS) 测量和核子活化测量表明在分解的金属氟氧化物中间体膜的厚度范围内存在阳离子分散。对 RBS 数据的模拟拟合显示,铜浓度在表面处较高,在缓冲层 /YBCO 界面处较低,钡浓度在表面处较低,在界面处较高,整个厚度内的 Y 浓度相对恒定。通过核子活化分析检查发现氟沿着厚度方向分布;在界面处增大,以朝向表面的方向减小。在厚膜(例如总膜厚大于 0.8 微米)中,这种阳离子浓度在中间体分解的膜中的分布的问题比在薄膜中的问题更严重,这是由于在反应过程中阳离子需要扩散更长的距离来重新分配。与之相反,最终的氧化物超导体膜中所有的元素均匀分布,说明这些元素在中间体氟氧化物膜的最终反应过程中以朝向氧化物超导体的方向重新分布。氧化物超导体膜中还检测到很少的但是可检测到的氟化物残余物。尽管对 HTS 膜的分析显示膜顶部的 Cu 浓度的提高,但是对膜的整体分析并未显示出膜中任何阳离子有显著的损失(即分解后的膜中的金属浓度相对于前体溶液的金属浓度基本不变)。

[0059] 在由 TFA 前体制备 YBCO 膜的 MOD 法当中,在缓冲层 / 金属氟氧化物层界面处的 YBCO 成核是形成织构化的一个因素。为了增强这种效果,组成元素应接近当出现成核时缓冲层 /YBCO 界面处的化学计量比,例如接近 $\text{Ba} : \text{Cu} = 2 : 3$ 。在使用满足化学计量比的前体溶液($\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$)、由 TFA 前体制备 YBCO 膜的常规处理中,在氟氧化物膜中不均匀的阳离子分布造成缓冲层 /YBCO 界面处偏离化学计量关系。例如,在一些较厚的膜(例如大于 0.8 微米)中,界面区域的铜与钡的比值小于 1.5,膜表面的铜与钡的比值大于 1.5。随着膜厚度的增大,膜顶部和底部的 Cu 与 Ba 浓度之间的差异甚至会更显著。缓冲层 /YBCO 界面处的铜的缺乏,例如低的铜与钡的比值,会造成 YBCO 成核不良,或者减小生长动力学,导致 YBCO 膜的性能下降。另外,将整个膜厚度中 Cu 与 Ba 的比值保持在大于 1.5 可以改善膜厚度中 YBCO 的生长。在本文中,术语“接近化学计量比”表示 RE-123 膜中碱土与过渡金属的比值约为 2 : 3。

[0060] 根据本发明的一个或多个实施方式,对前体溶液中的过渡金属浓度进行调节,以使得过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5。过渡金属与碱土金属的总比值可至少为 1.6,或至少为 1.8,或至少为 2.0,或可以为 1.65-1.95。所述前体溶液可以沉积为具有相同或不同组成的一个或多个层,以使得过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,总厚度约大于 0.8 微米,或约为 1.0 微米。在本文中,术语“总”表示在形成超导体膜的时候沉积的一个或多个层的总体。

[0061] 可通过调节前体溶液中 Cu 和 Ba 的含量,使得 Cu 和 Ba 的总比值大于 1.5,以制备 YBCO 膜。然后使前体膜分解,以形成金属氟氧化物膜,其中在缓冲层 /YBCO 界面区域的 $\text{Ba} : \text{Cu}$ 化学计量比 = 2 : 3, Cu 和 Ba 的总比值大于 1.5。

[0062] YBCO 膜可通过以下方式制备:增大前体溶液中 Cu 的含量,使前体膜分解,以使得缓冲层 /YBCO 界面处接近化学计量比 $\text{Ba} : \text{Cu} = 2 : 3$,且 Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5。相对于制备包含化学计量比的组成碱土和过渡金属的前体溶液所需的金属含量而言,前体溶液中的 Cu 含量可增大至少约 5 摩尔%,或者至少约 10 摩尔%,或者至少约 20 摩尔%,或者约 5-30 摩尔%。

[0063] YBCO 膜可通过以下方式制备:减小前体溶液中的 Ba 含量,使所述前体膜分解,以使得缓冲层 /YBCO 界面区域处接近化学计量比 $\text{Ba} : \text{Cu} = 2 : 3$,且 Cu 与 Ba 的总比值大于

1.5. 相对于制备包含化学计量比的组成金属的前体溶液所需的金属含量, 前体溶液中的 Ba 含量可以减少至少约 5 摩尔%, 或者至少约 10 摩尔%, 或者至少约 20 摩尔%, 或者约 5-30 摩尔%。

[0064] YBCO 膜可通过以下方式制备:增大前体溶液中的 Cu 含量,同时减小其中的 Ba 含量,使所述前体膜分解,以使得缓冲层 /YBCO 界面区域处接近化学计量比 Ba : Cu = 2 : 3, 且 Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5。相对于制备包含化学计量比的组成金属的前体溶液所需的金属含量,前体溶液中的 Cu 含量可以增大至少约 5 摩尔%,或者至少约 10 摩尔%,或者至少约 20 摩尔%,或者约 5-30 摩尔%,而前体溶液中的 Ba 含量可减少至少约 5 摩尔%,或者至少约 10 摩尔%,或者至少约 20 摩尔%,或者约 10-30 摩尔%。

[0065] 可以对前体溶液的组成进行进一步的调节以提供具有改进的性能的氧化物超导层,同时将超导膜中过渡金属与碱土的总比值保持在大于 1.5。例如,氧化物超导体微粒中纳米级缺陷或纳米微粒的存在作为磁通钉扎 (flux pinning) 中心,这可以提高在磁场中的电性能。在本发明的一个方面中,在溶液基方法中使用一种前体溶液制备具有钉扎中心的超导膜,所述前体溶液包含用来形成稀土 / 碱土金属 / 过渡金属氧化物 (下文称为“RE-123”) 的前体组分,所述氧化物中过渡金属与碱土金属的总比值大于 1.5,所述前体溶液中还包含用来形成磁通钉扎位点 (flux pinning site) 的添加剂组分和 / 或掺杂剂组分。

[0066] 掺杂剂组分提供部分替代所述前体溶液的前体组分的金属的掺杂金属。一般来说,掺杂剂组分可以是满足以下条件的任何金属化合物:其能够溶于所述前体溶液所含的溶剂,而且在进行处理形成氧化物超导体的时候,其可以提供替代所述氧化物超导体的元素的掺杂金属。

[0067] 添加剂组分包括能够形成在氧化物超导膜中作为钉扎位点的二次相纳米颗粒的以下元素的可溶性化合物:稀土、碱土或过渡金属,铈、锆、银、铝或镁。在一个或多个实施方式中,添加剂组分可包括溶于前体溶液中作为前体组分的超过化学计量比的可溶性化合物。例如,前体溶液中可包含超过形成 Y123 所需的量的可溶性钇盐。根据本发明一个或多个实施方式处理过量的钇形成富钇的二次相 (secondary phase) 纳米颗粒,例如 Y_2BaCuO_5 (Y211), $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 和 / 或 Y_2O_3 , 作为超导氧化物膜中的颗粒钉扎位点。通常所述添加剂化合物可以是满足以下条件的任意金属化合物:其可溶于前体溶液所含的溶剂中,而且形成氧化物超导膜中的金属氧化物或金属。示例性的添加剂组分包括前体组分中过量的或另外的稀土金属化合物、碱金属化合物或过渡金属化合物。用来形成纳米颗粒的金属化合物的可溶性化合物表示能够溶于前体溶液所含溶剂中的以下金属的化合物,例如稀土,如钇、钆、钕、铈、钐、铽、镱、铟、铪、铌和钽;碱土金属,如钙、钡和锶;过渡金属,如钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍和锆、铈、银、铝和镁。这些化合物包括例如这些金属的盐(例如硝酸盐、乙酸盐、醇盐、卤化物、硫酸盐和三氟乙酸盐)、氧化物和氢氧化物。添加剂组分也可以以粉末的形式加入前体溶液中以形成纳米颗粒分散体。

[0068] 用于前体溶液中的合适的添加剂和掺杂剂的其他信息可参见共同待审查、共同拥有的、题为“具有纳米点磁通钉扎中心的氧化物膜 (Oxide Films with Nanodot Flux Pinning Centers)”的美国专利申请第 U. S. S. N. 10/758, 710 号, 该申请参考结合入本文。

[0069] 前体层可以以单一步骤沉积。例如,沉积包含 YBCO 的组成金属、而且 Cu : Ba 之比

大于 1.5 的前体溶液至厚度至少为 0.8 微米,使该前体膜在水蒸汽环境中分解形成金属氟氧化物膜,该金属氟氧化物膜在缓冲层/YBCO 界面处具有接近化学计量比 $\text{Ba} : \text{Cu} = 2 : 3$ 的含量,Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,而且总厚度大于 0.8 微米或约大于 1.0 微米。可以使用包含过量的铜、不足量的钡、或两种情况皆有的溶液,以达到前体溶液中 Cu 与 Ba 的比值,所述铜的过量以及钡的不足量情况可以至少约为 5 摩尔%,或者至少约为 20 摩尔%。在本文中,“过量”表示金属的含量超过制备包含化学计量比的氧化物超导体组分金属的前体溶液所需的量。在本文中,“不足量”表示金属的量少于制备包含化学计量比的氧化物超导体组成金属的前体溶液所需的量。

[0070] 所述前体层可以分成两个步骤或更多步骤、使用两种或更多种不同的前体溶液沉积,所述步骤中的一个或多个步骤提供包含过量的铜的层。所述包含过量的铜的层可以使用包含氧化物超导体的所有组成金属的富铜的 RE-123 前体溶液沉积,或者可以是仅含铜的前体溶液。

[0071] 在一个实施方式中,可以首先将所述第一前体层沉积在基板上并使其分解,然后再沉积第二前体层并进行分解。在另一个实施方式中,所述前体层可以分成两个或更多步骤沉积,并在单一步骤中分解。

[0072] 在一个或多个实施方式中,可以将含铜的层置于第一和第二 RE-123 前体层之间。可将第一前体层设置于基板之上,使其分解,然后再沉积铜层。任意的中间层应该在结构和化学性质上与前体材料相容,形成例如允许沉积外延超导体层的织构化的晶体结构。

[0073] 根据温度,中间层通常是 CuO 或 Cu_2O 。但是由于该层很薄,在高温转化过程中,该铜氧化物层会扩散进入上面和下面的层中。分解之后,这一层可以用 SEM 观察到,但是在高温反应形成氧化物超导体之后,再也观察不到这个层。由于铜氧化物扩散进入基质中,基质中的铜含量增大。

[0074] 中间层厚度通常为 20-200 纳米,是通过例如溅射法、气相沉积或脉冲蒸气沉积或其它常规的方法沉积的。所述中间层还可以以可溶性铜前体的形式沉积,该前体分解形成铜氧化物。在为了形成氧化物超导体所必须进行的加热处理过程中,一部分或全部的铜从所述中间层中扩散进入两个前体层中,形成富含铜的超导体层。

[0075] 在一个实施方式中,YBCO 膜可通过以下步骤制备:沉积第一层铜前体溶液,沉积包含比值约为 $1 : 2 : 3$ (例如化学计量比的)的组分金属 Y、Ba、Cu 的第二层 YBCO 前体溶液,这两个层中碱土与过渡金属的组成总比值大于 1.5。所述前体膜在水蒸汽环境中分解,使得缓冲层/YBCO 界面处接近化学计量比 $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$,Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,且总厚度约大于 0.8 微米或 1.0 微米。可以沉积所述铜前体溶液以提供过量至少约 5 摩尔%、或至少约 20 摩尔%、或至少约 30 摩尔%的 Cu 含量。所述 YBCO 前体溶液还可包含过量的铜(或不足量的钡),其中铜前体层中铜的含量相对地进行调节。

[0076] 在另一个实施方式中,YBCO 膜可通过以下步骤制备:沉积具有过量 Cu 含量的 YBCO 前体溶液的层,铜前体溶液的层,以及包含比值约为 $1 : 2 : 3$ 的组成金属 Y、Ba、Cu 的 YBCO 前体溶液的层。这三个层的总组成提供了大于 1.5 的 Cu : Ba 比。所述前体膜在水蒸汽环境中分解,在缓冲层/YBCO 界面处提供接近 $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$ 的化学计量比,Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,总厚度大于约 0.8 微米或约 1.0 微米。施加多个厚层提供了具有特别厚度的最终 YBCO 膜,而且该 YBCO 膜具有吸引人的织构和载流能力。

[0077] 在另一个实施方式中,沉积了多个富铜的(或贫钡的)YBCO 前体溶液的层。可通过以下步骤制备 YBCO 膜:沉积具有过量 Cu 含量的 YBCO 前体溶液的层,另一个具有过量 Cu 含量的前体溶液的 YBCO 层,使所述前体膜在水蒸汽环境中分解,在缓冲层/YBCO 界面处得到接近化学计量比 $Ba : Cu = 2 : 3$,使 Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,总厚度大于 0.8 微米。施加多个厚层提供了具有特别厚度的最终 YBCO 膜,该 YBCO 膜具有吸引人的织构和载流能力。

[0078] 在另一个实施方式中,YBCO 膜可通过以下步骤制备:沉积第一层 YBCO 前体溶液,沉积具有过量的铜(或不足量的钡)含量的第二层 YBCO 前体溶液,使所述前体膜在水蒸汽环境中分解,在缓冲层/YBCO 界面处得到接近 $Ba : Cu = 2 : 3$ 的化学计量比,使得 Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,总厚度大于 0.8 微米。施加多个厚层提供了具有特别厚度的最终 YBCO 膜,该最终 YBCO 膜具有吸引人的织构和载流能力。

[0079] 在另一个实施方式中,YBCO 膜可通过以下步骤制备:沉积具有过量的铜(或不足量的钡)含量的第一层 YBCO 前体溶液,然后使前体膜在水蒸汽环境中分解,在缓冲层/YBCO 界面处得到接近 $Ba : Cu = 2 : 3$ 的化学计量比,然后沉积包含比值约为 1 : 2 : 3(例如化学计量比的)的组成金属 Y, Ba, Cu、或包含过量的铜(或不足量的钡)的第二层 YBCO 前体溶液,其中一部分钇被掺杂剂源部分替代,使所述前体膜在水蒸汽环境中分解,制得包含掺杂剂的中间体膜。Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,中间体层的总厚度大于 0.8 微米。施加多个厚层提供了具有特别厚度的最终 YBCO 膜,该最终 YBCO 膜包括具有磁通钉扎位点的层,而且具有吸引人的织构和载流能力。

[0080] 在另一个实施方式中,可通过以下步骤制备 YBCO 膜:沉积具有过量的 Cu(或不足量的 Ba)含量的第一层 YBCO 前体溶液,使所述前体膜在水蒸汽环境中分解,在所述缓冲层/YBCO 界面处得到接近 $Ba : Cu = 2 : 3$ 的化学计量比,然后沉积包含比值约为 1 : 2 : 3(例如化学计量比)的组成金属 Y, Ba, Cu、或包含过量的铜(或不足量的钡)、而且还包含添加剂或掺杂剂(这些添加剂或掺杂剂在用来形成氧化物超导体的条件下形成第二纳米颗粒相)的第二层 YBCO 前体溶液。所述 Cu 与 Ba 的总比值大于 1.5,所述中间体层的总厚度大于 0.8 微米。这些层提供了具有特别厚度的膜、而且包括具有二次相纳米颗粒的层。

[0081] 沉积足够量的、碱土与过渡金属之比大于 1.5 的前体溶液,以提供总厚度至少为 0.8 微米的完全反应的氧化物超导体膜。所述溶液可以沉积更厚的厚度,例如提供厚度至少为 1.0 微米,或者 0.8-3.0 微米的完全反应的氧化物超导体膜。通过施加多层前体溶液,可以预期在不降低织构或载流能力的前提下得到最高 3 微米的最终厚度。

[0082] 由上述前体溶液和方法制备的超导膜表现出改进的临界电流。YBCO 厚度约 1 微米的超导体膜的临界电流约为 200 安培/厘米·瓦至 250 安培/厘米·瓦。

[0083] 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性化合物。在本文中,稀土元素、碱土金属和过渡金属的“可溶性化合物”表示能够溶于前体溶液所含溶剂中的这些金属的化合物。这些化合物包括例如这些金属的盐(例如硝酸盐、乙酸盐、醇盐、卤化物、硫酸盐和三氟乙酸盐)、氧化物和氢氧化物。所述化合物中的至少一种是含氟化合物,例如三氟乙酸盐。

[0084] 通常,稀土金属盐可以是能够溶于所述前体溶液所含的一种或多种溶剂中,而且当经过处理形成中间体(例如金属卤氧化物中间体)的时候,形成一种或多种稀土氧化物

(例如 Y₂O₃)的任何稀土金属盐。所述稀土元素可选自钇、铈、镧、钕、钐、钆、铽、镱、铪、铊、铋和镎。通常,所述碱土金属是钡、锶或钙。通常,碱土金属盐可以是能溶于所述前体溶液所含的一种或多种溶剂中,而且当经过处理形成中间体(例如金属卤氧化物中间体)时,形成碱土卤化物(例如, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, BaI₂),之后形成一种或多种碱土氧化物(例如 BaO)的任何碱土金属盐。通常,所述过渡金属是铜。所述过渡金属盐应当可溶于所述前体溶液所含的一种或多种溶剂中。在本发明的一个或多个实施方式中,稀土和碱土元素可形成金属或混合的金属卤氧化物,以此来代替稀土氧化物和碱土氟化物,或者在加入稀土氧化物和碱土氟化物以外加入这些物质。

[0085] 合适的铜前体溶液包含可以以合适的浓度溶解于所述溶剂中的铜盐。这些化合物包括硝酸铜、乙酸铜、醇铜、卤化铜、硫酸铜或三氟乙酸铜。一种合适的化合物是丙酸铜。

[0086] 在一个实施方式中,所述前体溶液包含钇、钡和铜,其中 Cu 和 Ba 之比约大于 1.5。在另一个实施方式中,所述前体溶液包含钇、钡和铜,其中 Cu 和 Ba 之比至少为 1.6。在另一个实施方式中,所述前体溶液包含钇、钡和铜,其中 Cu 和 Ba 之比至少为 1.8。

[0087] 所述前体溶液中所用的溶剂或溶剂的组合可以包括能够溶解所述金属盐（例如金属羧酸盐）的任意溶剂或溶剂的组合。这些溶剂包括例如醇，其包括甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇。

[0088] 在其中金属盐溶液包含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进行选择,使得所述金属盐溶液中所含的氟(例如为三氟乙酸盐的形式)与碱土金属(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)。

[0089] 将所述超导组合物设置在下面的层上（例如设置在基板的表面上，所述基板是例如具有合金层的基板，所述合金层上具有一个或多个缓冲层）的方法包括旋涂、浸涂、狭缝涂敷、织网涂敷和本领域已知的其他技术。图 4 显示了在具有 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{NiW}$ 结构的织构化的模板上沉积前体膜的织网涂敷法。所述织构化的模板在大约 1-10 厘米的宽度上提供。

[0090] 如图4所示,在第一位点410,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好限定的结晶取向。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,110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 $5-10^{\circ}$)。

[0091] 所述表面可通过例如压延和退火制备。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),所述基板的表面无需织构化(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)。

[0092] 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 (例如带材或晶片)。在这些实施方

式中,所述基板优选由比较挠性的材料形成。

[0093] 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、钯、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)。

[0094] 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, 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、钒、铝、银、铁、钯、钼、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、钒、铝、银、铁、钯、钼、金和锌,可以基本没有任意上述的氧化物形成剂。

[0095] 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)。

[0096] 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,熔融,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。

[0097] 在一些实施方式中,可以使用沉积在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。

[0098] 在一些这样的实施方式中,所述中间层在自然界中是瞬时性的。在本文中,“瞬

时性”表示在外延膜初始成核和生长之后,完全或部分地结合在双轴织构化的基板中或者与所述基板结合的中间层。即使在这些情况下,中间层和双轴织构化的基板仍然保持显著不同,直到沉积的膜的外延性质形成为止。当中间层具有一些不希望有的性质(例如所述中间层是磁性的,例如是镍)的时候,使用瞬时性中间层可以是优选的。

[0099] 示例性的中间层金属层包括镍、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,所述中间层金属层不会在外延膜沉积条件下发生氧化。

[0100] 在初始缓冲层结构的成核和生长造成形成外延层之前,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。

[0101] 中间层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。这些沉积的中间层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。

[0102] 在某些实施方式中,可以在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 H_2S 、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°C,约 600-900°C,850°C)。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)。

[0103] 不希望被理论所限制,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 $c(2 \times 2)$ 超结构)。还认为这种超结构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)。

[0104] 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微结构的方法。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 $S c(2 \times 2)$)。

[0105] 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。

[0106] 在第二处理位点 420 处,在织构化的基板上形成缓冲层。缓冲层可以使用离子束辅助沉积(IBAD)形成。在这种技术中,当离子束(例如氩离子束)射向其上沉积蒸发的缓冲层材料的基板的平滑的无定形表面的时候,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。

[0107] 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),在基板的平滑的无定形表面(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°)。

[0108] 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 $200-1200\text{eV}$,以及/或者离子流量约为 $110-120$ 毫安/厘米²。

[0109] 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。

[0110] 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°)。

[0111] 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结构化基板上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结构化的金属基板上沉积初始(籽晶)层。籽晶层的作用是提供 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(例如由氧化物靶磁溅射沉积氧化钪稳定化的氧化锆),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。

[0112] 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。

[0113] 一旦制备了包括缓冲层的结构化的基板,如上所述在位点 430 沉积前体溶液。如上所述,沉积了一个或多个层以形成具有所需的厚度和总体组成的前体层。

[0114] 在随后的位点 440,前体组分分解。通过与上文所述用于连续前体厚膜相同的方法将所述前体组分转化为氧化物超导体。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述超导体材料的一种或多种氟氧化物中间体。

[0115] 通常,该步骤中的起始温度约为室温,最终的温度约为 $190-210^\circ\text{C}$,优选约为 200°C 。较佳的是,该步骤使用至少约 5°C /分钟的温度变化速率进行,温度变化速率更优选至少约为 10°C /分钟,最优选至少约为 15°C /分钟。在此步骤中,标称气体环境中水蒸汽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。

[0116] 然后以大约 $0.05-5^\circ\text{C}$ /分钟(例如约 $0.5-1^\circ\text{C}$ /分钟)的温度变化速率继续加热至大约 $200-290^\circ\text{C}$ 。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 $190-215^\circ\text{C}$ 时所用的标称气体环境相同。

[0117] 继续加热至大约 650°C ,或者更优选加热至大约 400°C ,以形成氟氧化物中间体。该步骤优选以至少约 2°C /分钟,更优选至少约 3°C /分钟,最优选至少约 5°C /分钟的温度

变化速率进行。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。

[0118] 在另外的实施方式中,通过在约 5-50 托的水蒸汽气压(例如水蒸汽气压约为 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)的水蒸汽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)的水蒸汽压力下以至少约 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。

[0119] 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,具有预定的水蒸汽分压(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,可以以预定的温度变化速率(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。然后可以以预定的温度变化速率(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。

[0120] 上述金属盐溶液的处理可以制得氟氧化物中间体膜,在该膜中组成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。

[0121] 然后可以在进一步处理位点 450 对超导体中间体膜进行加热以形成所需的超导体层。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℃/分钟的温度变化速率,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,生产气体流过膜的表面,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 托的水蒸汽组成。

[0122] 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,生产气体从膜表面流过,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 托的水蒸汽以及大约 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 托的水蒸汽组成。

[0123] 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。

[0124] 制得的超导体层是良好有序的（例如在平面内双轴织构化的，或者平面外 c 轴方向和平面内双轴织构化的）。在实施方式中，所述超导体材料的主体是双轴织构化的。超导体层的厚度可以至少为 1 微米（例如厚度至少约为 2 微米，至少约为 3 微米，至少约为 4 微米，至少约为 5 微米）。所述氧化物超导体具有在其宽度上基本恒定的 c 轴取向，所述超导体的 c 轴取向基本垂直于导线或带材的表面。

[0125] 通过以下进一步的处理完成了该过程：在位点 460 的贵金属沉积、在位点 470 的氧退火、在位点 480 的层压和在位点 490 的纵切，从而可以低成本地制造低交流损失的涂敷的导线。在以下实施例中更具体地描述了本发明，这些实施例仅仅用来说明，它们的大量修改和改变对本领域技术人员而言是显而易见的。

[0126] 实施例 1. Y 123 膜的制备。

[0127] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、约 1.60 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.28 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升的甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升的丙酸 ($C_2H_5CO_2$) 中，制备了具有化学计量比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 的 YBCO 前体溶液。使用甲醇将溶液的最终体积调节到大约 5 毫升。

[0128] 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%) / Y_2O_3 / YSZ / CeO_2 结构的具有一定长度的 (1.5-2 厘米) 1 厘米宽的双轴织构化的氧化物缓冲的金属基板上。沉积足量的前体溶液，制成厚度约为 0.8 微米的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜。

[0129] 通过在直径 2.25 英寸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 $15^\circ C / \text{分钟}$ 的速率从室温加热至大约 $200^\circ C$ ，然后以大约 $0.9^\circ C / \text{分钟}$ 的速率从大约 $200^\circ C$ 加热至大约 $250^\circ C$ ，然后以大约 $5^\circ C / \text{分钟}$ 的速率从大约 $250^\circ C$ 加热至大约 $400^\circ C$ ，加热在流动的气体环境中进行，总气压约为 760 托（水蒸汽压力约为 24 托，余量为氧气）。

[0130] 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（水蒸汽压力约为 90 毫托，氧气压力约为 150 毫托）的条件下，以大约 $200^\circ C / \text{分钟}$ 的速率将长度较短 (1-2 厘米) 的中间体膜加热至大约 $785^\circ C$ ，并保持大约 30 分钟。保持 30 分钟之后，从气体环境中除去 H_2O 蒸汽，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。

[0131] 然后通过热蒸发法在所述样品上涂敷 2 微米厚的 Ag 层，在 100% 的氧气中，在 $550^\circ C$ 退火 30 分钟，然后将加热炉冷却至室温。

[0132] 实施例 2. 包含过量的铜的 Y123 膜的制备。

[0133] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、约 1.60 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.54 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_5CO_2$) 中，制得了具有化学计量比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3.34$ 的 YBCO 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。

[0134] 如实施例 1 所述涂敷该前体,使其分解,并进行处理。所得的膜的厚度约为 0.8 微米。使用各种过量的 Cu 浓度重复该制备。图 5 显示了随着 Cu 浓度的增大, I_c 也增大, Cu 过量约 20% 的时候 I_c 增至最大,然后 I_c 开始减小。

[0135] 实施例 3. 包含过量的 Cu 和不足量的 Ba 的 Y123 膜的制备

[0136] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、大约 1.28 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 2.3 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 中,制备了化学计量比为 $Y : Ba : Cu = 1 : 1.6 : 3.6$ 的 YBCO 前体溶液。使用甲醇将溶液的最终体积调节到约为 5 毫升。

[0137] 如实施例 1 所述涂敷该前体,使其分解,并进行处理。所得的膜的厚度约为 0.8 微米。发现最终的膜的临界电流为 219 安 / 厘米瓦。

[0138] 实施例 4. 在施涂化学计量比的溶液层之前具有 Cu 层的 Y 123 膜的制备。

[0139] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、约 1.60 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.28 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 中,制备了具有化学计量比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 的 YBCO 前体溶液。使用甲醇将该溶液的最终体积调节到大约为 5 毫升。

[0140] 通过将大约 1.54 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 中制备了铜前体溶液。使用甲醇将该溶液的最终体积调节到大约为 5 毫升。

[0141] 通过旋涂技术,以约 1000-3000RPM 的转速将所述 Cu 前体溶液沉积在具有 Ni (5 原子%) / Y_2O_3 / YSZ / CeO_2 结构的具有一定长度 (1.5-2 厘米) 的 1 厘米宽的双轴织构化的氧化物缓冲的金属基板上。沉积足量的前体溶液,以制得足够厚度的 Cu 膜。

[0142] 然后通过旋涂技术,以 2000RPM 的转速将 YBCO 前体溶液沉积在 Cu 膜上。沉积足量的前体溶液以制得厚度约为 0.8 微米的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜。

[0143] 如实施例 1 所述使涂敷过的样品分解并进行处理。所得的膜的厚度约为 0.8 微米。图 6 显示膜在 77K 下的临界电流、自场随着转速的增加而增大,但是当不存在另外的 Cu 层的时候,在 77K 下的临界电流、自场随着转速的增加而减小。

[0144] 实施例 5. 涂敷双层化学计量比的溶液的 Y123 膜的制备

[0145] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、大约 1.60 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.28 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 中,制备化学计量比为 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 的 YBCO 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。

[0146] 通过狭缝模头涂敷技术将所述 YBCO 前体溶液沉积在具有 Ni (5 原子%) W / Y_2O_3 / YSZ / CeO_2 结构的 1 米长、1 厘米宽的双轴织构化的氧化物缓冲的金属基板上。沉积足量的前体溶液以制备约 0.8 微米厚的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜。使用如实施例 1 所述的温度曲线和气氛,通过辊到辊系统使涂敷的样品分解。

[0147] 将分解后的带材切割成 0.5 米的片。通过狭缝模头涂敷技术在第一个 0.5 米的分解的带材上沉积具有化学计量比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 的第二层 YBCO 前体溶液。沉积足量的前体溶液以制得约 0.6 微米厚的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜。涂敷后的样品如上所述通过辊到辊系统进行分解和处理,其不同之处在于,在分解过程中,第二层分解时的 H_2O 压力为 7 托,

余量为氧气。

[0148] 将分解后的带材切割成 1 厘米 × 2 厘米的片，在静态加热炉内进行处理。首先在 150 毫托 O_2 和 300 毫托 H_2O 的气氛下将样品加热至 $580^\circ C$ ，其中 O_2 流速为 11 立方厘米 / 分钟，通过漏气阀门调节 H_2O 流速以获得所需的 H_2O 压力。加热速率约为 $200^\circ C$ / 分钟。该样品保持 10 分钟，然后关闭 H_2O 。在干燥的 150 毫托的 O_2 气氛中将样品冷却至室温。

[0149] 然后在干燥的 150 毫托的 O_2 中以大约 $200^\circ C$ / 分钟的加热速率将该样品加热至 $785^\circ C$ 。一旦该样品达到 $785^\circ C$ 的保持温度的时候，引入 200 毫托 H_2O 蒸汽，将前体转化为 $YBa_2Cu_3O_x$ 相。保持时间约为 60 分钟。保持 60 分钟之后，关闭 H_2O ，在 150 毫托的干燥 O_2 中将样品冷却至室温。

[0150] 然后如实施例 1 所述对样品进行 Ag 涂敷和 O_2 退火。

[0151] 在 77K、自场的条件下通过四探针法测量最终的膜的临界电流。测得的临界电流示于图 7，在图中标为“基线”。

[0152] 实施例 6. 具有双层涂层（第二层中包含过量的 Cu 溶液）的 Y 123 膜的制备。

[0153] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、大约 1.60 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.54 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 中，制备具有化学计量比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3.6$ 的第二 YBCO 前体溶液。使用甲醇将溶液的最终体积调节到大约为 5 毫升。

[0154] 如实施例 5 所述，通过狭缝模头涂敷技术将第二 YBCO 前体溶液沉积在第二片 0.5 米长的分解的前体带材上。沉积足量的前体溶液以制得约 0.6 微米厚的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜。如实施例 5 所述使涂敷后的样品分解和进行处理。

[0155] 将分解后的带材切割成 1 厘米 × 2 厘米的片材，在静态加热炉中进行处理。首先在 150 毫托 O_2 和 300 毫托 H_2O 的气氛下将样品加热至 $580^\circ C$ ， O_2 流速为 11 立方厘米 / 分钟，使用漏气阀门调节 H_2O 流速以获得所需的 H_2O 压力。加热速率约为 $200^\circ C$ / 分钟。该样品保持 10 分钟，然后关闭 H_2O 。在干燥的 150 毫托的 O_2 气氛下将该样品冷却至室温。

[0156] 然后在干燥的 150 毫托的 O_2 中以大约 $200^\circ C$ / 分钟的加热速率将该样品加热至 $785^\circ C$ 。一旦该样品达到 $785^\circ C$ 的保持温度，引入 200 毫托的 H_2O 蒸汽，将前体转化为 $YBa_2Cu_3O_x$ 相。保持时间约为 60 分。保持 60 分之后，关闭 H_2O ，在 150 毫托的干燥 O_2 中将样品冷却至室温。

[0157] 然后如实施例 1 所述对该样品进行 Ag 涂敷和 O_2 退火。

[0158] 在 77K、自场条件下通过四探针法测量最终的膜的临界电流。测得的临界电流见图 7，在图中表示为“Cu+20%”。

[0159] 实施例 7 包含 15 摩尔%过量的 Cu 和加入 50% 的 Dy 的 Dy-Y 123 超导膜的制备

[0160] 通过将大约 0.83 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、大约 0.336 克 $Dy(CH_3CO_2)_3$ 、大约 1.60 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.47 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶于大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$)，制备了前体溶液。用甲醇将该溶液的最终体积调节到大约为 5 毫升。

[0161] 如实施例 1 所述涂敷该前体、使其分解、对其进行处理和涂敷 Ag。涂敷时的理论 Y 123 厚度 = 0.8 微米。制得的膜具有平滑而闪亮的表面。转化之后的最终厚度为 1.1 微米。最终的膜的 x 射线衍射图案显示存在 (001) 织构化的 $Y(Dy)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ，在 77K 和自场条件下的 I_c 值高于 360A / 厘米 - 瓦。

[0162] 实施例 8. 具有 Cu 夹层的双层涂敷的超导层的制备。

[0163] 通过将大约 0.85 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、约 1.45 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.35 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 中, 以制备具有化学计量比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3.23$ 的基底 YBCO 前体溶液。使用甲醇将该溶液的最终体积调节至大约 5 毫升。

[0164] 通过将 1.24 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 粉末溶解在 4.85 毫升甲醇和 0.15 毫升 $C_2H_5CO_2H$ 中, 制备 1.2M 的 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶液。

[0165] 首先通过狭缝模头涂敷技术将该基底前体溶液沉积在具有 Ni (5 原子%) W/ Y_2O_3 /YSZ/ CeO_2 结构的双轴织构化的氧化物缓冲的金属基板上。在缓冲的基板上涂敷以形成 0.8 微米厚的 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜为目标的量的该溶液。

[0166] 通过在直径 2.25 英寸的管式炉中, 在总气压约为 760 托的流动气体环境下 (约 24 托的水蒸汽和余量的氧气) 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 $15^\circ C$ / 分钟的速率从室温加热至大约 $200^\circ C$, 然后以大约 $0.9^\circ C$ / 分钟的速率从大约 $200^\circ C$ 加热至大约 $250^\circ C$, 然后以大约 $5^\circ C$ / 分钟的速率从大约 $250^\circ C$ 加热至大约 $400^\circ C$ 。

[0167] 然后在所述金属氟氧化物膜上涂敷目标厚度 0.1 微米的 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶液。该涂敷的膜通过加热的通道在 $95^\circ C$ 干燥。然后再次在该干燥的膜上涂敷按照上文所述制备的基底溶液, 使得基底最终厚度为 0.6 微米。

[0168] 然后再次通过上文所述的方法使涂敷后的带材分解, 形成中间体金属氟氧化物, 其不同之处在于, 这一次将 H_2O 蒸汽压力控制在大约 6.5 托。

[0169] 对分解后的带材进行热处理, 以形成氧化物超导体。该带材在前部和后部都与进行过类似涂敷的 4 米 NiW 引导带相连, 在反应过程中形成均匀和对照的环境。然后采用以下的参数使带材在 $785^\circ C$ 反应。以大约 $520^\circ C$ / 分钟的平均速率使带材升温至 $785^\circ C$ 。在反应过程中, 反应中的总压力控制在大约 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。

[0170] 在反应后的膜上涂敷 3 微米厚的 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 350 安 / 厘米 - 宽度, 或者 J_c 约为 2.5 兆安 / 平方厘米。

[0171] 实施例 9. 具有不同组成和 Cu 夹层的双层涂敷的超导层的制备。

[0172] 通过将大约 0.85 克 $Y(CF_3CO_2)_3$ 、大约 1.45 克 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 和大约 1.35 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶解在大约 4.85 毫升甲醇 (CH_3OH) 和大约 0.15 毫升丙酸 ($C_2H_6CO_2$) 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约为 5 毫升。

[0173] 通过将大约 1.70 克 $Dy(CH_3CO_2)_3$ 和大约 1.90 毫升甲醇 (CH_3OH) 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% 镧的基底 YBCO 前体溶液。用基底溶液将该溶液的最终体积调节至约为 25 毫升。

[0174] 通过将 1.24 克 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 粉末溶解在 4.85 毫升甲醇和 0.15 毫升 $C_2H_5CO_2H$ 中, 制备了 1.2M 的 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 溶液。

[0175] 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 结构的双轴织构化的氧化物缓冲的金属基板上。在缓冲的基板上涂敷以形成 0.8 微米厚的 REBa₂Cu₃O_{7-x} 膜为目标的量的所述溶液。

[0176] 通过在直径 2.25 英寸的管式炉中,在总气压约为 760 托的流动气体环境下(约 24 托的水蒸汽压力和余量的氧气)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°C / 分钟的速率从室温加热至大约 200°C,然后以大约 0.9°C / 分钟的速率从大约 200°C 加热至大约 250°C,然后以大约 5°C / 分钟的速率从大约 250°C 加热至大约 400°C。

[0177] 然后在所述金属氟氧化物膜上涂敷目标厚度 0.1 微米的 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 溶液。涂敷的膜通过加热的通道在 95°C 进行干燥。然后在干燥后的膜上再次涂敷如上所述制备的基底溶液,得到最终厚度为 0.6 微米的 YBa₂Cu₃O_x。

[0178] 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 蒸汽压力控制在约为 6.5 托。

[0179] 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匀和对照的环境。然后使带材依照以下的参数在 785°C 反应。该带材以大约 520°C / 分钟的平均温度变化速率升温至 785°C。在反应过程中,总压力控制在约为 1 托。H₂O 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, N₂ 分压约为 800 毫托。

[0180] 在反应后的膜上涂敷 3 微米的 Ag 保护层,然后在 760 托的氧气环境下退火。制得的膜在 77K、自场条件下的 I_c 约为 350 安 / 厘米 - 宽度,或者 J_c 约为 2.5 兆安 / 平方厘米。图 8 中显示了在 77K、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 77K 和 1 特斯拉条件下,当磁场平行于和垂直于样品表面的时候,HTS 导线的总体 I_c 分别为 78 安 / 厘米 - 宽度和 113 安 / 厘米 - 宽度。

[0181] 参考文献

[0182] 以下文献参考结合入本文中:1993 年 7 月 27 日授权的题为 "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 "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 "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 "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 "Alloy Materials" 的 PCT 公开第 W000/58530 号,2000 年 10 月 5 日公开的题为 "Alloy Materials" 的 PCT 公开第 W0/58044 号,1999 年 4 月 8 日公开的题为 "Substrates with Improved Oxidation Resistance" 的 PCT 公开第 W0 99/17307 号,1999 年 4 月 8 日公开的题为 "Substrates for Superconductors" 的 PCT 公开第 W0 99/16941 号,1998 年 12 月 23 日公开的题为 "Controlled Conversion of Metal Oxyfluorides into Superconducting Oxides" 的 PCT 公开第 W0 98/58415 号,2001 年 2 月 15 日公开的题为 "Multi-Layer

Articles and Methods of Making Same" 的 PCT 公开第 WO 01/11428 号, 2001 年 2 月 1 日公开的题为 " 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 " Methods And Compositions For Making A Multi-Layer Article" 的 PCT 公开第 WO 01/08235 号, 2001 年 2 月 1 日公开的题为 " Coated Conductor Thick Film Precursor" 的 PCT 公开第 WO 01/08236 号, 2001 年 2 月 1 日公开的题为 " Coated Conductors With Reduced A.C. Loss" 的 PCT 公开第 W001/08169 号, 2001 年 3 月 1 日公开的题为 " Surface Control Alloy Substrates And Methods Of Manufacture Therefore" 的 PCT 公开第 WO 01/15245 号, 2001 年 2 月 1 日公开的题为 " Enhanced Purity Oxide Layer Formation" 的 PCT 公开第 WO 01/08170 号, 2001 年 4 月 12 日公开的题为 " Control of Oxide Layer Reaction Rates" 的 PCT 公开第 WO 01/26164 号, 2001 年 4 月 12 日公开的题为 " Oxide Layer Method" 的 PCT 公开第 WO 01/26165 号, 2001 年 2 月 1 日公开的题为 " Enhanced High Temperature Coated Superconductors" 的 PCT 公开第 WO 01/08233 号, 2001 年 2 月 1 日公开的题为 " Methods of Making A Superconductor" 的 PCT 公开第 WO 01/08231 号, 2002 年 4 月 20 日公开的题为 " Precursor Solutions and Methods of Using Same" 的 PCT 公开第 WO 02/35615 号, 2000 年 5 月 26 日提交的题为 " Oxide Bronze Compositions And Textured 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 " Multi-Layer Superconductors And Methods Of Making Same" 的美国临时专利申请序列第 60/309,116 号, 2002 年 7 月 30 日提交的题为 " Superconductor Methods and Reactor" 的美国专利临时申请序列第 10/208,134 号, 2001 年 7 月 31 日提交的题为 " Superconductor Methods and Reactors" 的美国临时专利申请序列第 60/308,957 号, 1999 年 11 月 18 日提交的题为 " Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same" 的美国临时专利申请序列第 60/166,297 号, 以及 2000 年 7 月 14 日提交的题为 " Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same" 的共同拥有的美国专利申请序列第 09/615,999 号, 这些文章都参考结合入本文中。

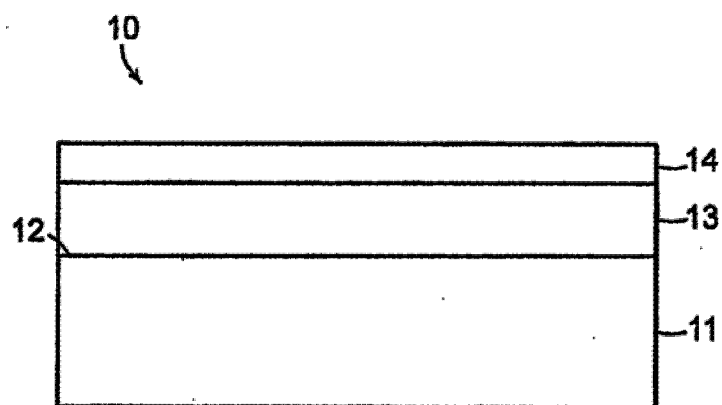


图 1

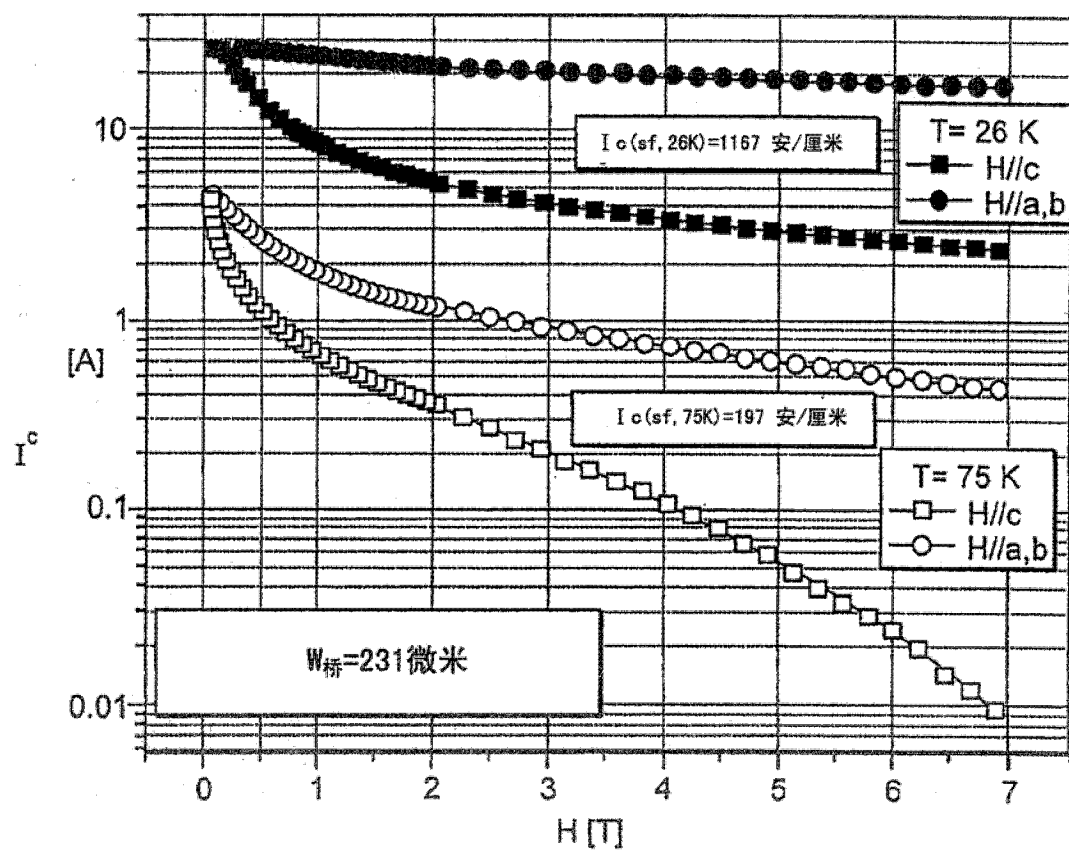


图 2

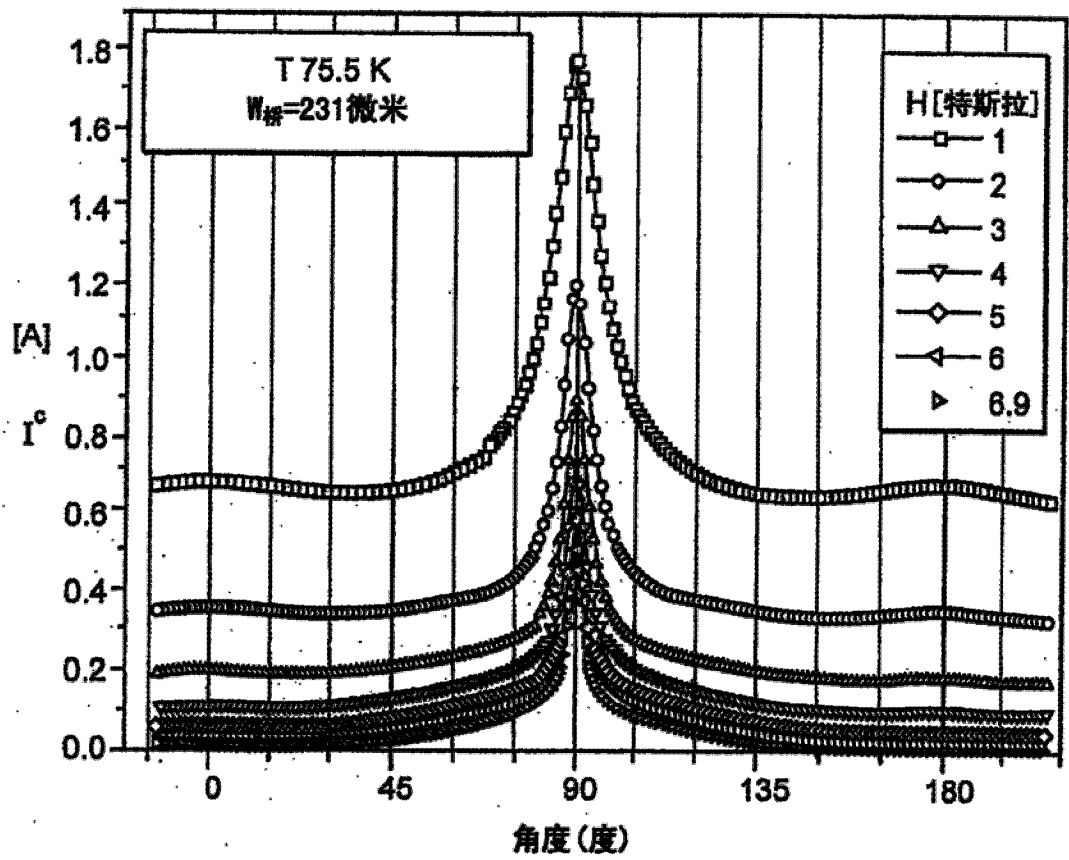


图 3

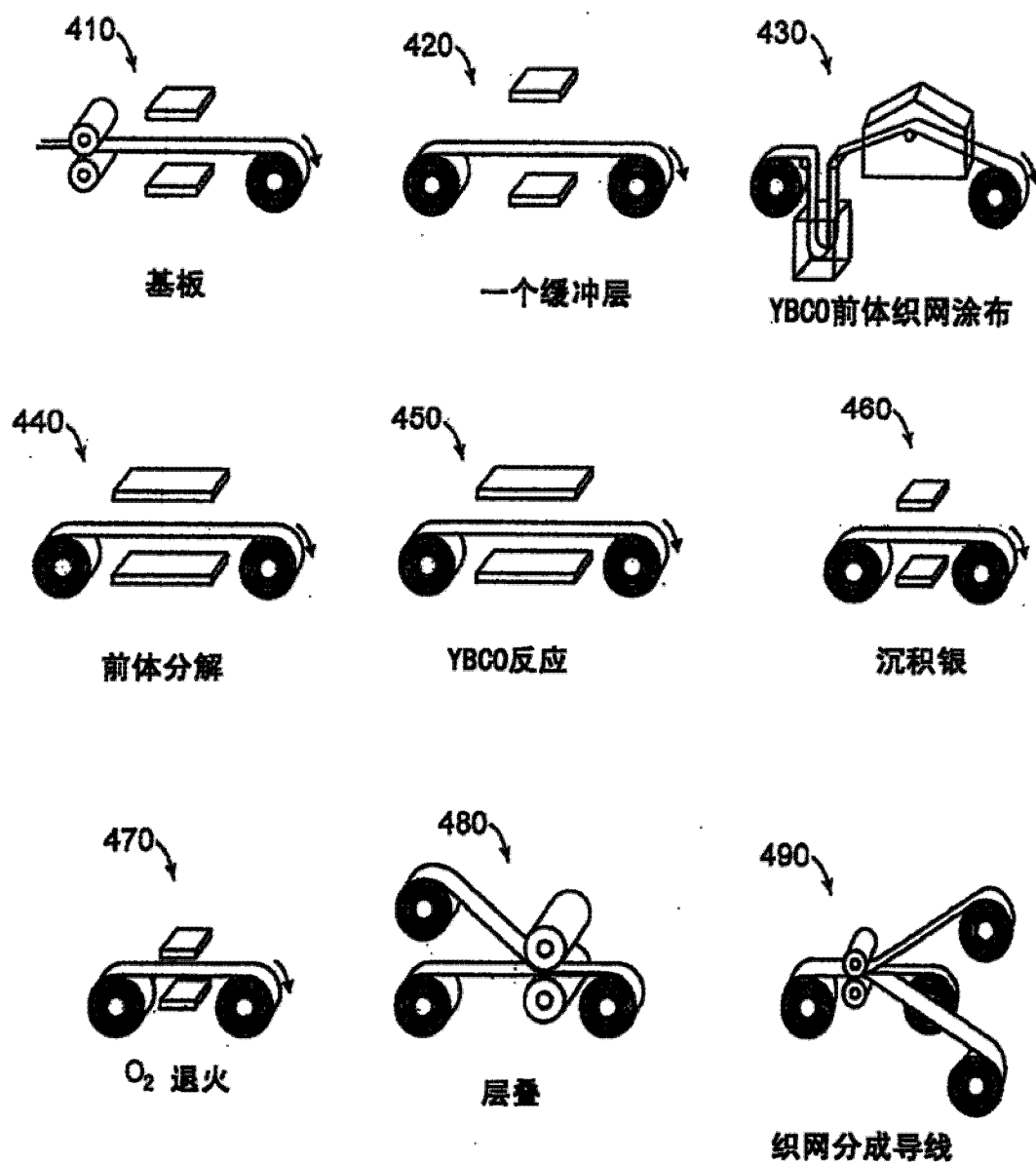


图 4

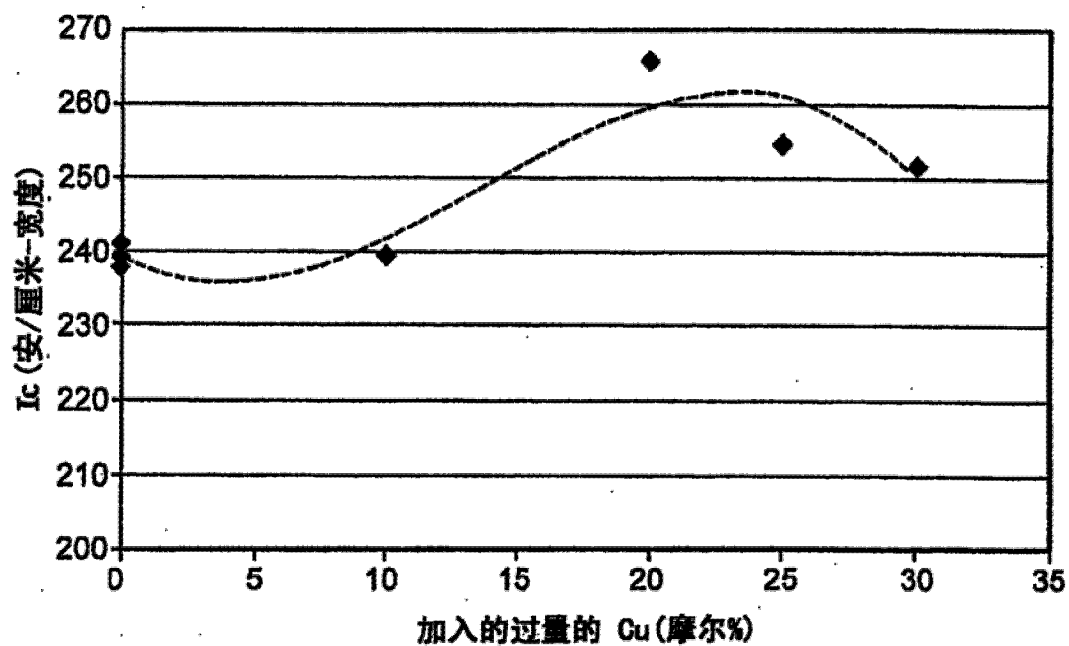


图 5

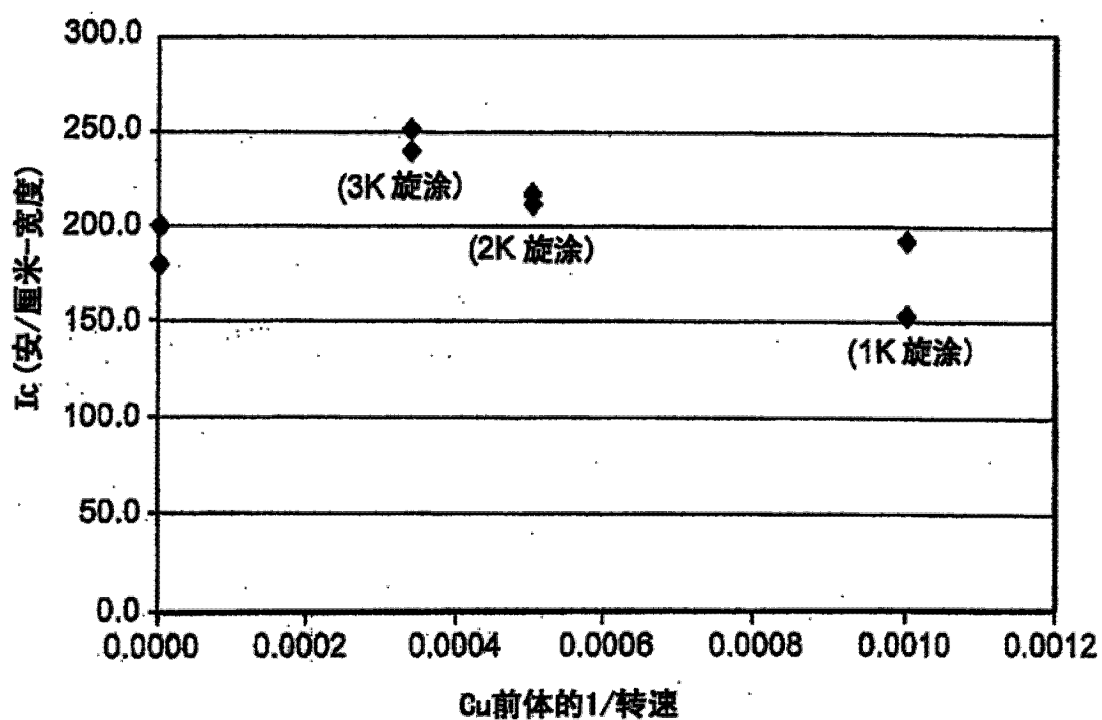


图 6

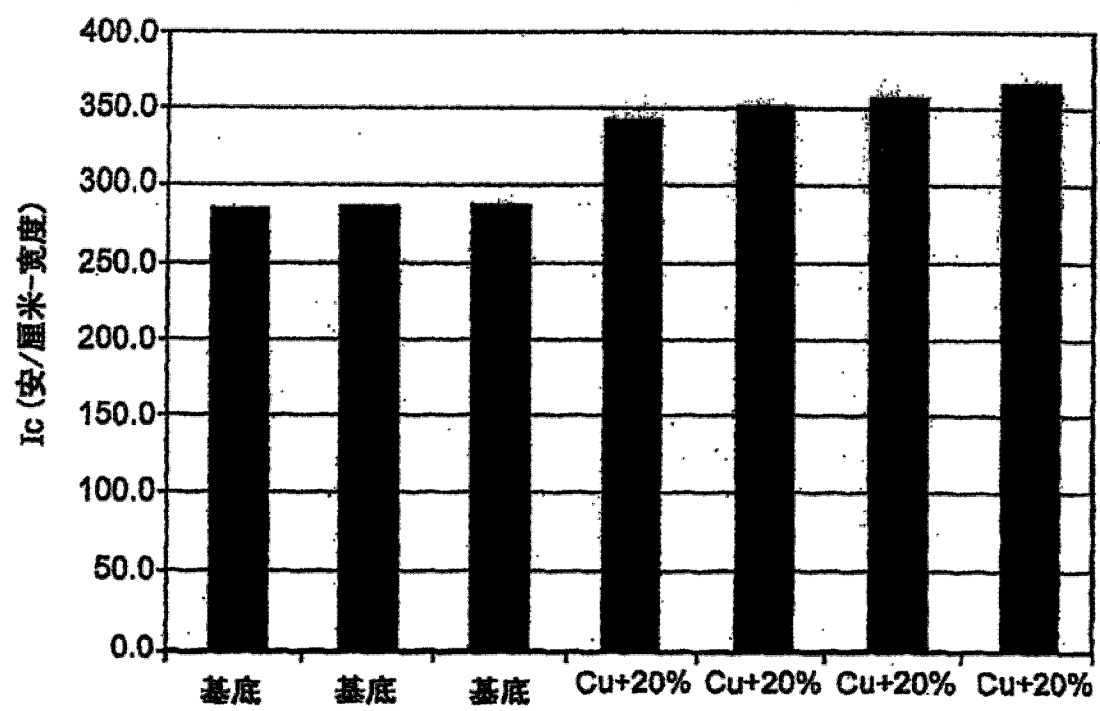


图 7

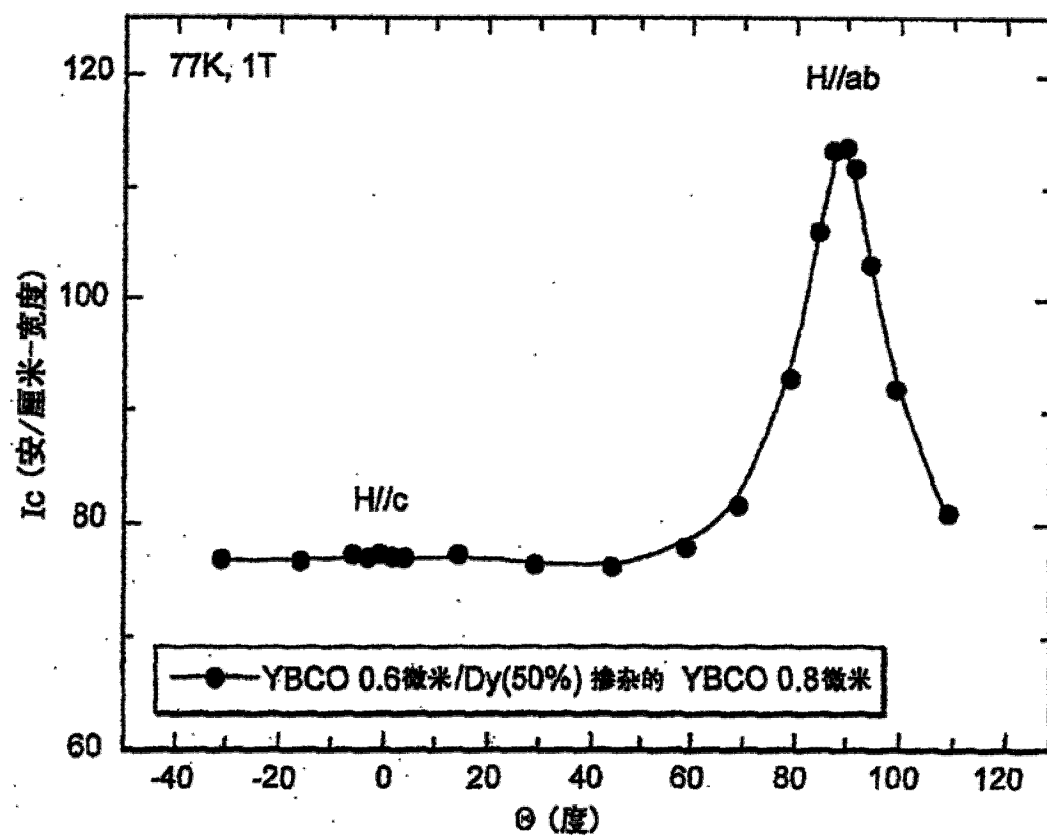


图 8

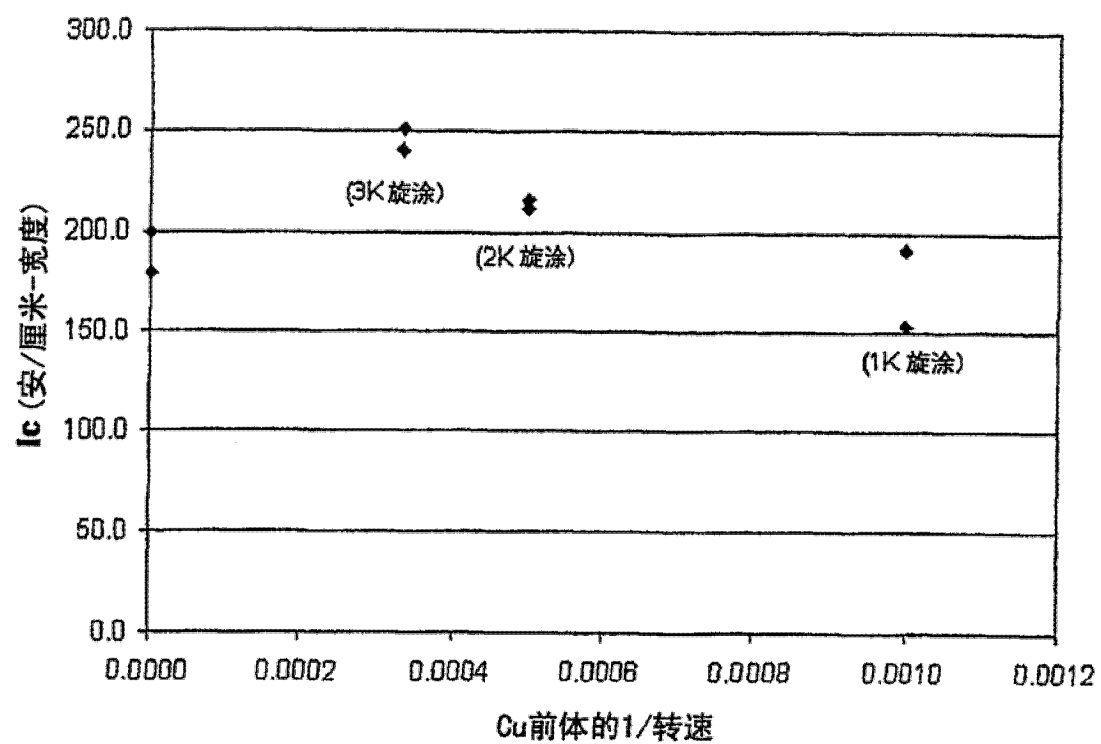


图 6

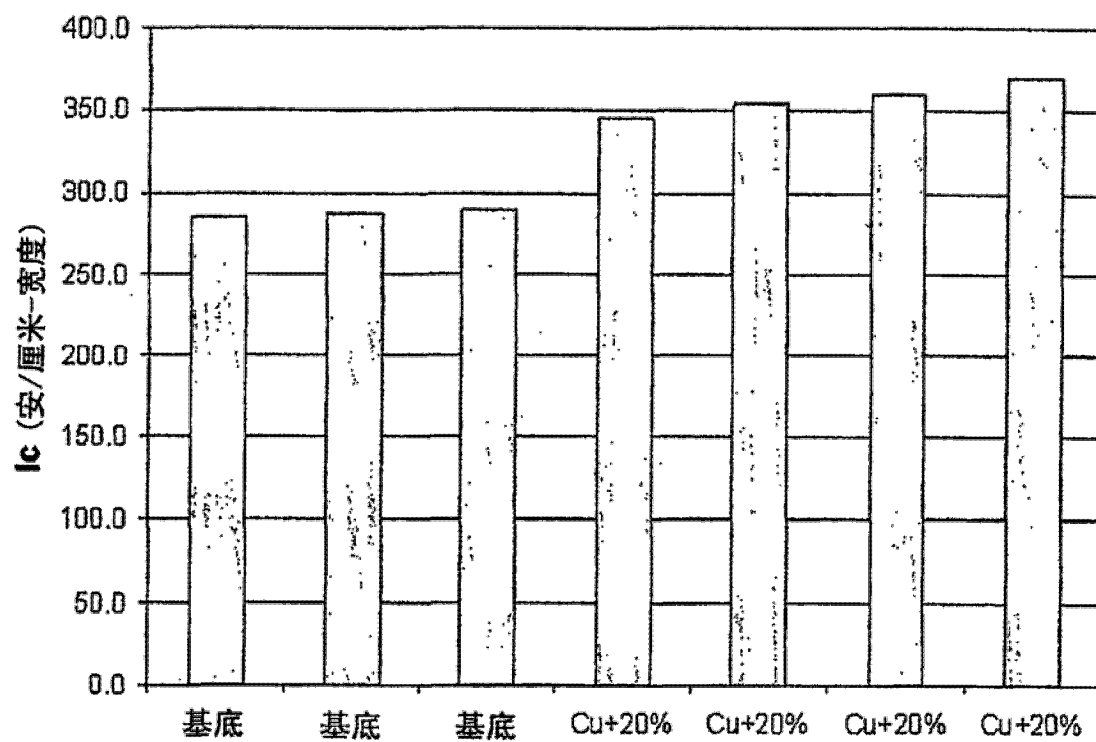


图 7

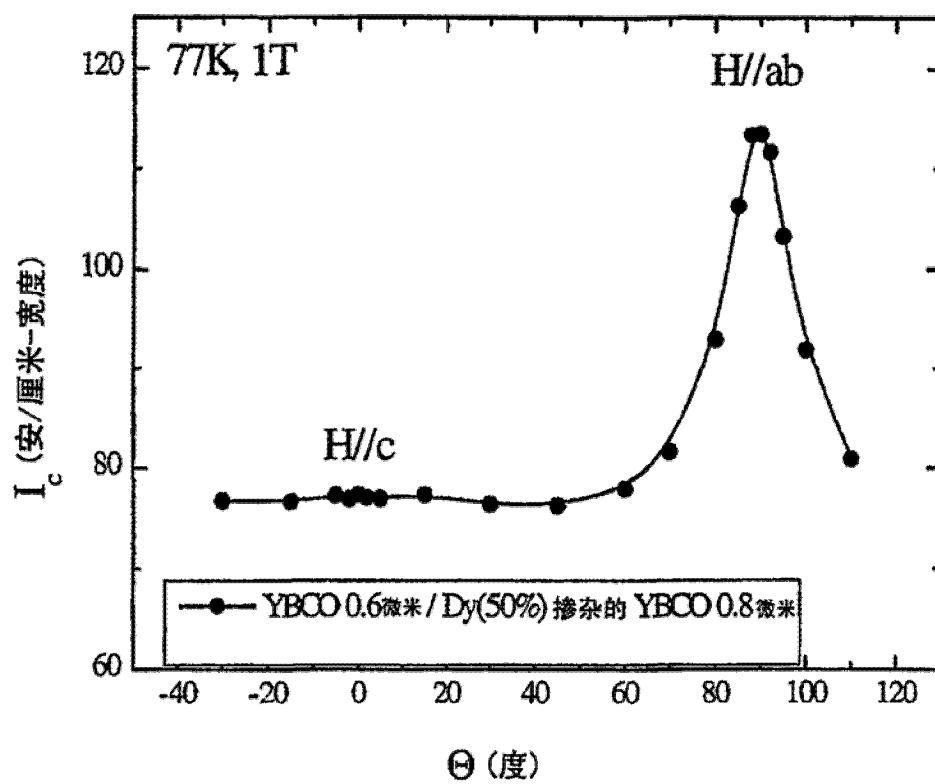


图 8