[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1027406C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88101912.7

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1995 年 1 月 11 日

H01B 12/00

[24]颁证日 94.10.30

[21]申请号 88101912.7

[22]申请日 88.4.6

[30]优先权

[32]87.4.7 [33]JP[31]84983/87

[32]87.7.23 [33]JP[31]184235/87

[32]87.7.23 [33]JP[31]184236/87

[73]专利权人 藤仓电线株式会社 地址 日本东京

[72]发明人 河野宰 池野义光 定方伸行 杉本 中川三纪夫 青木伸

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事

代理人 李 强

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 氧化物超导体及其制造方法

[57]摘要

本发明涉及一种超导体制造方法以及用该方法制成的超导体。更详细地说，本发明涉及一种与常规合金超导体或金属间化合物超导体相比具有非常高的临界温度和临界电流密度的钙钛矿型氧化物超导体及其制造方法。此超导体表达为 A-B-Cu-O 其中 A 代表至少一个周期表内Ⅲa 族元素；B 代表至少一个周期表内Ⅱa 族元素，其中 A 和 B 二者中至少有一个包括同一族中的两个元素。本发明还给出了该超导材料的制作方法。

权利要求书

1.一种超导体组合物，其特征在于它用下式表示:

$A_2—B_1—C_3—D_{7-\delta}$

其中数字表示克分子成分，δ是表示氧不足的量；A表示Ba，并具有选自Sr或Ca之中的部分替换元素；B表示Y，并具有选自Yb，Ho或Er之中的部分替换元素；C表示Cu，可具有选自Ag或Au之中的部分替换元素；D表示O，并具有选自F或Br之中的部分替换元素。

2.如权利要求1所述的超导体组合物，其特征在于它用下式表示:

$(Ba_{1.7}Sr_{0.3})(Y_{0.9}Yb_{0.1})(Cu_{3.0})(O+F)_{7-\delta}$。

3.如权利要求1所述的超导体组合物，其特征在于它用下式表示:

$(Ba_{1.7}Sr_{0.3})(Y_{0.8}Ho_{0.2})(Cu_{2.7}Ag_{0.3})(O+F)_{7-\delta}$。

4.如权利要求1所述的超导体组合物，其特征在于它用下式表示:

$(Ba_{1.8}Ca_{0.2})(Y_{0.9}Er_{0.1})(Cu_{2.7}Au_{0.3})(O+Br)_{7-\delta}$。

本发明涉及一种超导体制造方法及用此方法制成的超导体，更详细地说，涉及与常规合金超导体或金属间化合物超导体相比具有非常高的临界温度和临界电流密度的网状钙钛矿型氧化物超导体及其制造方法。

最近几年发展起来了在液氮温度或更高温度下具有超导特性的超导材料。这些超导材料被认为能在很多方面得到应用，如约瑟夫森器件，超导存储器件，超导量子干涉器件(SQUID)，超导磁体，超导输电线和超导发电机。从实用的观点来说，希望超导体的临界电流密度以及临界温度都尽可能地高。

目前可用的氧化物超导体包括A-B-Cu-O材料，其中A代表周期表内ⅢA族的一个元素，如Sc，Y，La等，B代表周期表内ⅡA族的一个元素，如Be，Sr，Ba等。例如，A-B-Cu-O材料包括La-Sr-Cu-O材料或Y-Ba-Cu-O材料。在这些超导材料中，A是选自周期表内ⅢA族的单个元素，B是选自周期表内ⅡA族的单个元素。

本发明的一个目的就是致提一种获取具有高临界温度和高临界电流密度的超导体的方法，并提供具有以上特性的超导体。

按照本发明，提供有一种按如下方式得到的超导体，先对混合构成超导体的各元素的化合物粉末而得到的原料粉或锻烧原料粉得到的超导原料进行热处理，然后再烧结热处理后的原料粉或超导原料。该超导体是一种氧化物超导体，由下式表示:

A-B-Cu-O

其中A代表至少一个周期表内ⅢA族的元素，如Y，Sc，La，Ce等，B代表至少一个周期表内ⅡA族的元素如Ba，Sr等，而且其中A、B二者里至少有一个包含同一族中的两个或更多个元素。Cu和O原子二者之一或二者全部含有3原子百分比以上的周期表内ⅠB族中至少一个元素，50原子百分比以下的周期表内ⅦB族中至少一个元素。

超导体的制造方法略述如下。

上述原粉料通过以一定比例混合构成超导体的几种元素的化合物粉末而得。待相互混合的化合物包括至少一个周期表内ⅢA族的元素，例如，Sc，Y，La，Ce，Pr，Nd，Pm，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu等，至少一个周期表内ⅡA族的元素，例如Be，Sr，Mg，Ba，Ra等，以及铜的氧化物。这些元素的化合物最好选用上述ⅢA族元素的氧化物粉末，如氧化钪，氧化钇，氧化镧等，以及ⅡA族元素的碳酸盐粉末，例如碳酸钡，碳酸锶等。混合粉末时，这些化合物被相互混合，因此其中含有来自ⅢA族和ⅡA族中至少一族的多个同族元素。铜的化合物可包括原子百分比为50或更少的周期表内ⅠB族的元素的化合物。

虽然直接烧原料粉便可得到超导体，但是也可通过对原料粉执行下列步骤以获得超导体原料并随即将其烧结的方法得到超导体。这些步骤是:将上述混合的粉末压制成坯块，对坯块作热处理，以使其一部分变成超导体，然后将坯块粉碎以得到粉末，或部分含超导体的超导原料。还可在上述步骤中加一粉碎步骤和一压制步骤。因此，形成超导原料的步骤的典型组合如下:

(1)只混合原料粉；

(2)混合并压制原料粉；

(3)混合，煅烧和粉碎原料粉；以及

(4)混合，煅烧，粉碎和压制原料粉。

对按上述步骤得到的原料粉或超导原料进行热处理的条件为:温度范围，800 到 1000℃，时间 1 到 300 小时，氧气气氛。经过这个步骤，能提供具有预期的极好超导特性的网状钙钛矿型氧化物超导体。

如果热处理是在含大于 3%且小于 90%，最好大于 5%且小于 50%的卤素气体的氧气气氛中进行，卤素气体会替代部分氧原子，因而可以提供一种具有更高临界电流密度和临界电流的超导体。

用至少一种周期表内Ⅰb 族的元素代替部分 Cu 原子，并用至少一种周期表内Ⅶb 族元素代替部分氧原子，可提高临界电流密度和临界温度。有一种假设认为上述现象的原因是，在氧化物超导体的钙钛矿晶体结构中部分 Cu 或氧原子被不同离子半径的代换元素所取代。为了使代换元素作为晶格畸变的因素而存在，有必要使Ⅰb 族的一种或多种元素，以及Ⅶb 族的一种或多种元素的代换率等于或小于 50 原子百分比。

因为Ⅶb 族的大部分元素在工作温度范围内都呈气态，如果使用这些元素，就可以通过混入氧气流中的办法将这些元素在热处理过程中加入。在这种情况下，可以只用Ⅶb 族中的一种元素，也可以以混合形式采用多种Ⅶb 族元素。

下面将描述根据本发明的超导体及其制造方法的最佳实施方案。

构成超导体的各元素的化合物粉末，即至少一个周期表内Ⅲa 族的元素的化合物粉末，至少一个周期表内Ⅱa 族的元素的化合物粉末，以及铜的化合物相互混合，得到原料粉，这时所用的至少一个Ⅲa 族的元素的化合物包括至少一个Ⅲa 族元素，如 Y，Ho，Se，La，Ge，Yb，Dy，Ho，Er，Eu 等的氧化物，例如氧化钪，氧化钇，氧化镧等。至少一个Ⅱa 族元素的化合物包括至少一个Ⅱa 族元素，如 B，Ba，S 等的碳酸盐，例如，碳酸钡，碳酸锶，碳酸钙和碳酸铍粉末等。铜的氧化物为下列之一，如 CuO，Cu_2O，Cu_2O_3 或 $Cu_3O_4^*$。上述Ⅲa 族的化合物和Ⅱa 族的化合物中至少有一个包含属同一族的两个或两个以上元素的化合物。这些粉末按如下方式相互混合:假设周期表中Ⅲa 族的元素，周期表中Ⅱa 族的元素，以及铜之间的原子数量比或体积克分子分数表示为 X：Y：Z，

该比率应满足下列关系:

0.1X2，0.1Y2 和 Z＝1

其中 X+Y＝2

通过按上述方式混合粉末，得到的氧化物超导体如下式表示:

AxByCuOw

(0.1x2，y＝2−x，和 w＝4)

更详细地说，例如，从周期表内Ⅲa 族选 Y 和 Ho，从周期表内Ⅱg 族选 Ba，将这些选出的元素与铜相互混合，使原子比 Y+Ho：Ba：Cu 等于 1：2：3。

在这样的混合中如果Ⅲa 族元素，Ⅱa 族元素和铜之间的原子比取上述值，分别属于Ⅲa 族和Ⅱa 族的多种元素的化合物可以相互混合。原料粉的混合也可靠已知的共沉淀法或溶胶凝胶法(sol−gel)实现。

另外，上述氧化铜粉可以包含周期表内Ⅰb 族一个元素的一种化合物，例如，含 5%到 20%范围内的氧化银粉末的化合物。在这种情况下，铜原子数和银原子数之和最好接近上述铜的原子数。

接着对原料粉按下列过程进行煅烧处理，使之部分地形成超导体。即，把原料粉在 500 到 950℃加热，例如 1 到 100 小时，然后冷却，重复这样的处理多次。如果原料粉含有额外的或不必要的成分，如碳等，煅烧处理也能起到热分解这些不必要成分的作用。

通过上述步骤，在煅烧后的原料粉中部分地形成了具有下列构成的超导材料。

$A_w-B_x-Cu_y-O_z$

其中 A 代表至少一个周期表内Ⅲa 族的元素，如 Y，Sc，La，Ce 等，

B 代表至少一个周期表内Ⅱa 族元素，如 Ba，Sr，等，以及

W，X，Y 和 Z 代表它们各自的体积克分子分数。

进一步地，将原料粉充分粉碎到 1μm 量级的粒度，并使其粒度均匀。接着，用橡皮压制环境(rubber−press)等方法将原料粉压成坯块。

接着，将坯块在氧气环境中或氧气流中，800 到 1100℃范围内的一个温度下加热 1 到 300 小时，热处理使元素相互反应，从而使钙钛矿型氧化物超导材料的形成密度进一步改善。这样就制成了

超导体。

随后，将上述超导体粉碎，以得到粒度在1μm量级的粉末，即原料粉。

在上述将构成上述超导体的各元素的化合物粉末相互混合的步骤中，如果选择 Y_2O_3 粉和 H_2O_3 粉作为周期表内Ⅲa族元素的化合物，选择 $BaCO_3$ 粉和 $SrCO_3$ 粉作为周期表内Ⅱa族元素的化合物，选用含部分 AgO 粉的 CuO 粉，并且煅烧处理在氧和氟气中进行，则能得到具有下列构成的含有部分超导材料的原料粉:

$(Yw, Ho_{1-w})_1(Ba_x, Sr_{x-1})_2(Cu_y, Ag_{y-1})_3(Oz, F_{1-z})_4$-C

其中 W，X，Y 和 Z 满足下列关系:

$0.1<W<0.9$, $0.1<X<0.9$

$0.1<Y<0.9$, $0.1<Z<0.9$

对此原料粉执行与上述同样的步骤。即将原料粉煅烧后，再将其粉碎并制成坯块；然后对坯块进行类似于上述热处理或类似于煅烧处理的热处理，以改善超导材料的成型密度；然后再将坯块粉碎，得到原料粉。与铜氧化物混在一起的银的氧化物还可含有金。另外，金可用来代替铜。

根据本发明，可用上述超导体制造方法得到具有极好超导性的超导体。而且，根据本发明的超导体的临界电流密度高。另外，根据本发明的超导体在较高的温度范围内显示出超导性。

例 1

首先准备碳酸钡粉，碳酸锶粉，氧化钇粉和氧化铜粉，作为原料粉。然后将这些粉末相互混合，使各元素间原子数比达到下列的元素组成，然后在950℃温度将粉末烧结 12 小时，以制成块状坯块。测量了块块的临界温度(Tc)。测量给出下列结果:

$(Ba_{0.15}La_{1.50}Yb_{0.35}CuO)\cdots Tc=39K$

其中 X 等于 4

例 2

准备碳酸钡粉末，碳酸锶粉末，氧化钇粉末和氧化铜粉末，作为原料粉。然后将这些粉末相互混合，使各元素原子比达到下列的元素组成，接着，将粉末在 950℃下烧结 12 小时，以制成块状坯块。测量临界温度(Tc)。测量给出下列结果:

$(Ba_{0.1}Sr_{0.05}La_{1.85}CuO_x)\cdots Tc=38K$

其中 X 等于 4

例 3

准备碳酸钡粉、碳酸锶粉、氧化钇粉、氧化粉和氧化铜粉，作为原料粉。然后将这些粉末相互混合，使各元素之间的原子比达到下列元素组成，随后，将粉末在 950℃下烧结 12 小时，以制成块状坯块。测量临界电流(Tc)。测量给出下列结果:

$(Ba_{0.1}Sr_{0.05}La_{1.5}Yb_{0.35}CuO_x)\cdots Tc=40K$

其中 X 等于 4

例 4

采用 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 作为周期表内Ⅲa族元素的化合物，将它们相互混合，使 Y 和 Yb 间的原子比达到 9∶1。采用 $BaCO_3$ 和 $SrCO_3$ 作为周期表中Ⅱa族元素的化合物，将它们相互混合，使 Ba 和 Sr 之间的原子比达到 17∶3。然后，将 CuO 与这些混合物混合，制备组分比为 $(Y_{0.9}Yb_{0.1})(Ba_{1.7}Sr_{0.3})Cu_3$ 的原料粉。

然后在大气中，900℃温度下将原粉料煅烧 24 小时，接着用橡皮压制法制成棒状坯块。将坯块在含 90%氧气，10%氟气的气流中，在 900℃温度下烧结 5 小时。

然后将烧结后的坯块填入外径为 10mm，内径为 6mm 的银管中。拉伸填有坯块的银管，直到银管的直径降到 1.0mm。随后，在类似于上述的氧气和氟气的混合气中，在 900℃温度下烧结银管 15 小时，制成线状半导体。

用四引线法测量制成的超导体的临界电流密度(Jc)和临界温度(Tc)。测量表明超导起始温度为 110K，零电阻温度为 95K，中点温度为 102.5K。至于临界电流密度，得到的测量值为 Jc 等于 1050A / cm^2。这些可说是非常好的超导特性。

例 5

采用 Y_2O_3 和 Ho_2O_3 作为周期表内Ⅲa族元素的化合物，将它们相互混合，使 Y 和 Ho 之间的原子比达到 8∶2。采用 $BaCO_3$ 和 $SrCO_3$ 作为周期表内Ⅱa族元素的化合物，将它们相互混合，使 Ba 和 Sr 之间的原子比达到 85∶15。另外，将 CuO 粉和 AgO 粉相互混合，使 Cu 与 Ag 之间的原子比达到 9∶1。再将上述粉末混合物相互混合，制备成组分为 $(Y_{0.8}Ho_{0.2})(Ba_{1.7}Sr_{0.3})(Cu_{2.7}Ag_{0.3})$ 的原料粉。

然后，在氧气与氟气的克分子比为 8∶2 的混合气流中，在 900℃温度下将原粉料煅烧 15 小

时。接着，将原料粉压制成片状坯块。再在类似于上述的氧气和氟气的混合气流中在900℃温度下将坯块烧结24小时。

将烧结后的坯块填入外径为10mm，内径为6mm的银管中。拉伸填有坯块的银管，直到其外径减到1.0mm，再在类似于上述的氧气和氟气的混合气流中，在900℃温度下，烧结银管15小时。

用四引线法测量用上述方法制成的超导体的临界温度(Tc)和临界电流密度(Jc)。测量表明超导起始温度为120K，零电阻温度为109K。对宽为8mm，厚为2mm，长为20mm的一个正交平行六面体状的片材作了临界电流密度的测量。在液氮温度下测量得到的Jc值为2000A／cm^2。这些可说是非常好的超导特性。

例6

采用Y_2O_3和Er_2O_3作为元素周期表中Ⅲa族元素的化合物，将它们相互混合，使Y和Er之间的原子比达到9：1。采用$BaCO_3$和$CaCO_3$作为周期表内Ⅱa族元素的化合物，将它们相互混合，使Ba和Ca之间的原子比达到9：1。另外，将CuO和AuO相互混合，使Cu和Au之间的原子比达到9：1。将这些粉末混合物进一步相互混合，以制备具有$(Y_{0.9}Er_{0.1})(Ba_{1.8}Ca_{0.2})(Cu_{0.7}Au_{0.3})$组分的原料粉。

在氧气与溴气的克分子比为9：1的两种气体的混合气流中，在950℃温度下煅烧原料粉。随后，用橡皮压制法将原料粉制成直径为5mm的棒状坯块。再在类似于上述的混合气体的气流中，在900℃温度下烧结坯块10小时。

将棒状坯块填入外径为10mm，内径为6mm的银管内。拉伸填有坯块的银管，直至其管径减到1.5mm。在类似于上述的混合气体流中，在900℃温度下，烧结拉伸后的管24小时，以获得氧化物超导体。

用四引线法测量这样制成的超导体的临界温度(Tc)和临界电流密度(Jc)。测量表明了非常好的超导特性:超导起始温度为122K，零电阻温度为96K，中点温度为109K。另外在液氮温度下记录的临界电流密度为1200A／cm^2。