

본 발명은 비스무트-스트론튬 칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질과 기타의 구조이성체인 초전도체 물질, 예로서, 납-치환된 비스무트-스트론튬 칼슘 쿠프레이트 및 탈륨-바륨 칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질의 성장(침착, 침전)을 제공한다. 용매로서 작용하는 용해 성분과 함께, 용질로서 결정 구성 성분을 포함하는 용해된 용융물에서의 성장이 바람직하며 ; 용해구성성분은 소듐 클로라이드(NaCl)와 포타슘 클로라이드(KCl)와 같은 알칼리 클로라이드가 양호하다. 본질적으로 단결정 물질로 된 눈으로 보이는 몸체의 성장이 더 양호한데, 그러한 몸체는 2mm보다 큰, 또는 3mm 그 이상일 수도 있는 양호한 직경을 갖는다. 이러한 부류의 몸체에는 결정축을 따라서 침착된 층이 포함된다(본질적으로 단결정 물질은, 예를들면, 적층 흡과 같은 불규칙성 때문에 이상적인 결정구조로부터 벗어날수도 있다 ; 그러한 적층 흡은 초전도체 전이 온도에 중대한 영향을 미치지 않는다고 생각된다).

본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명된다.

도면은 기판(10), 간극(13) 및 (14) (전형적으로 간극 폭은 대략 1 마이크로미터임)에 의해 분리된 각각의 제1과 제2초전도체 층(11)과 (12), 전기적 접속부(15)와 (16)를 도시한다(SQUID 장치의 더 상세한 설계 및 기능에 대하여는, 예로, B.B. Schwartz 등의, Superconductor Application : SQUID and Machines, Plenum Press, New York, 1977을 참조할것).

본 발명의 도시된 실시태양에 따르면, 층(11)과 (12)은 본질적으로 결정축을 따라서 침착된 비스무트-스트론튬칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질로 이루어져 있으며, 도면에 도시된 장치에 대하여, 본 발명에 따른 양호한 처리 기법은, 예로, 스트론튬 티타네이트 기재와 같은 적합한 기재상의 용해된 용융물에서 층(11) 및 (12)의 에피택셜 성장을 제공한다.

비스무트-스트론튬 칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질 외에 본 발명에 따른 결정 성장은, 비스무트-스트론튬 칼슘쿠프레이트 초전도체 물질과 구조 이성체인, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+\delta}$ δ 를 가지고 있는 탈륨-바륨 칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질과 대표적인 조성 대표적인 조성 $Bi_2,_{2-x}Pb_xSr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8+\delta}$ δ 를 가지고 있는 납-치환된 비스무트-스트론튬 칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질에도 적용 가능하다.

본 발명에 따른 결정 성장은 용해된 물질의 몸체에서 자연적인 결정핵 생성에 의해 시작될수도 있다 ; 다른 방법으로서, 성장은 시드(seed)또는 기재상에서 이루어질수 있다. 기재 물질은 침착될 물질과의 화학적인 친화성을 위해 선택되며, 본질적으로 양호한 단결정 성장의 경우에 있어서, 시드 또는 기재 물질은 성장될 물질과 결정학적으로 친화할수 있게 선택된다. 아주 일반적으로, 성장으로 인해 단결정 또는 다결정 물질이 생성되던지, 성장이 에피택셜 이던지간에, 성장은 용융물질로부터의 인출 또는 직접 냉각에 의한 냉각을 수반하여, 침전될 용질에 대하여 용융물질의 과포화 또는 과냉각을 일어나게 한다. 그러한 과포화는 적어도 표면의 부근에서 또는 침전을 이루고자 하는 구역에서 일어난다. 많은 경우에 있어서, 원하는 성장 조건은 용융물 전체의 점진적인 냉각으로부터 이루어진다 ; 다른 방법으로서, 용융 온도를 평균적으로 일정하게 유지하면, 예로, 어느정도 더 냉각된 기재가 용융물내로 침지되는 것처럼 온도 변화도가 이루어질수 있다.

용융물을 준비하는데에는, 플라티넘 도가니의 사용이 최적일 수도 있지만, 예로, 고순도 알루미늄 도가니와 같은 세라믹 도가니도 또한 사용될수 있다. 원하는 용융물 또는 용융된 물질의 몸체는 산화물 성분의 통상적인 혼합에 뒤이어, 전형적으로 750℃부터 900℃까지의 양호한 범위내에 있는 온도로 용융시킴으로써 생성될수 있다. 결정 온도는 650℃부터 800℃까지의 범위에 있는 것이 양호하다.

양호한 용융물은 용융물 중의 10내지 50중량 퍼센트를 나타내는 용질 성분을 포함하며, 그 잔류물의 적어도 50 중량 퍼센트의 양호한 양은 소듐 클로라이드, 포타슘 클로라이드, 또는 소듐 클로라이드와 포타슘 클로라이드의 혼합물이다. 그 잔류물의 기껏해야 50 중량 퍼센트의 보충분은, 예로, 루비듐 클로라이드와 같은 다른 알칼리 할라이드, 및 소량의 다른 클로라이드와 플루오라이드를 포함할수 있다.

침착된 층의 조성은 용융물의 용질 성분의 구성 성분에 비교적 영향을 받지 않지만, 그러나 비스무트가 상당히 부족한 용융물로 부터의 성장이 원하는 초전도체 상보다는 오히려 반도체 상으로 되려는 경향이 있다는 점에서 비스무트의 상대적인 양은 어느정도 영향을 받는다. 예로, 소듐 산화물을 소듐 클로라이드 용제를 기초로한 용융물에 첨가시킴으로써 도입된 잉여 산소가 유리하리가 생각된다. 그러한 첨가는 용융물질로부터 결정의 규칙적인 성장에 유리한것을 발견하게 되었다. 그리고 마지막으로 용융물로 부터 증발에 의한 비스무트의 과다한 손실을 방지하는 주의가 필요하다.

본 발명에 따른 장치 제조에 있어서, 결정 성장은 다른 처리 공정, 예로, 기재의 제조와, 반도체 층의 침착과, 침착된 층 물질의 선택적인 제거에 의한 반도체 층 뿐 아니라 초전도체 층의 패턴화와 같은 공정과 함께 사용될수 있다. 패턴화하기 위한 이용가능한 방법은 여러가지로, 이온 밀링을 포함하는 방법 뿐만 아니라, 강성층에서의 패턴 생성 및 현상에 뒤이은 화학 수단에 의한 패턴 전사를 수반하는 포토리소그래픽 방법이 있다.

[실시예 1]

상업적으로 구입한 산화물 분말을 다음과 같은 대략적인 양으로 혼합하였다. 3g의 CuO , 2.783g의 $SrCo_3$, 1.3972g의 $Ca(OH)_2$, 및 4.3931g의 Bi_2O_3 . 이 혼합물을 대략 700℃ 온도의 오븐에 넣었다 ; 그 다음에, 오븐 온도를 대략 800℃까지 상승시켰으며, 그 온도를 그 혼합물의 초기 반응을 위해 대략 1시간동안 유지하였다. 냉각시킨후, 생성된 몸체를 분말로 분쇄하였으며, 이 분말을 소듐 클로라이드와 중량된 1 : 4의 비율로 혼합하였다. 생성된 혼합물을 플라티넘 도가니에 넣고 대략 850℃의 온도로 가열하여 용융물로 만들었다. 이 온도로 대략 1시간 동안 유지한후, 이 용융물을 시간당 대략 2℃의 비율로 대략 760℃의 온도까지 냉각하였고, 그 결과 용융물의 표면에서 판상과 봉상인 형태의 결정이 형성되었다. 판상의 표면적인 $1cm^2$ 보다 컸으며, 봉상은 길이가 수 밀리미터였고, 폭이 1mm 보다 컸으며, 두께는 수 마이크로미터였다. 이들 결정들을 응고된 용융물로 부터 기계적으로 분리시켰으며, 물로 세척함으로써 고착된 잔류염을 결정으로부터 제거하였다. 세척에 적합한 다른 용매는 아

세토니트릴(메틸 시아나이드, CH_3CN)을 포함한다.

에너지-분산 분광기 분석(EDS)에 의하면 이 결정들에서 소듐 또는 클로린의 레벨을 하나도 검출할 수 없었다. 결정들은 x-선 회절 특징을 나타냈으며, 이 결정들은 치수가 $0.5414 \times 0.5418 \times 3.089$ 나노미터인 직각 비등축 서브셀과, 비교할 수 없는 초격자를 갖는 것이 발견되었다. 제로 자계근방에서 결정의 자계 의존성 마이크로파 흡수를 모니터링함으로써 이 결정들의 초전도성에 대해 검사하였다. 대략 115K의 온도에서 흡수가 시작되었으며, 대략 90K의 온도에서 흡수의 급격한 증가가 있었다. 모든 온도에서, 마이크로파 흡수는 비등방적이었으며 결정 C축의 방향에서의 자계에 대해 최대였다. 저항율과 저항을 측정에 의해 초 전도성을 더 확실히 증명하였다. 대략 80K의 온도에서 제로 저항을 얻었다.

측정 전류의 증가 효과를(샘플의 단면을 기준하여 계산된) $1\text{A}/\text{cm}^2$ 부터 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 까지의 범위에 걸쳐 연구하였다 ; 전이온도는(높은 임계 전류 밀도를 나타내는 것으로서의)이 범위에 걸쳐서 1K보다 적은 범위 만큼씩 변하는 것을 발견하였다.

[실시예 2]

실시예 1에서 상기 기술된 바와같은 결정 성장을 용해 물질로서 소듐 클로라이드 대신에 포타슘 클로라이드로 실행하였다. 성장된 결정들은 본질적으로 동일한 구조와 물리적 성질을 가졌다.

[실시예 3]

실시예 1에서 상기 기술된 바와같은 결정 성장을 용해 물질로서 단독된 소듐 클로라이드 대신에 소듐-포타슘클로라이드의 50-50몰 퍼센트(공용)혼합물로 실행하였다. 성장된 결정은 본질적으로 동일한 구조와 물질적 특성을 가졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

공칭 조성이 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ 또는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 인 비스무트-스트론튬 칼슘 큐프레이트, 공칭 조성이 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ 또는 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 인 납-치환된 비스무트-스트론튬 칼슘 큐프레이트, 또는 공칭 조성이 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ 또는 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 인 탈륨-바륨 칼슘 큐프레이트 초전도체 물질의 몸체 (11), (12)를 포함하는 장치를 제조하는 방법으로, 상기 방법이 상기 물질의 구성성분을 포함하는 용융물을 적어도 국부적으로 냉각하는 것을 포함하는데 있어서, 상기 용융물은 소듐 클로라이드와 포타슘 클로라이드로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 용해제를 포함하는 용해 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 초전도체 물질의 몸체를 포함하는 장치의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 용해제는 상기 구성 성분을 제외한 상기 용융물 부분의 50 중량퍼센트 또는 그 이상의 양으로 구성되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 구성 성분은 상기 용융물의 10 내지 50중량 퍼센트를 나타내는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 용해 성분은 소듐 클로라이드를 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용해 성분은 포타슘 클로라이드를 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용해 성분은 소듐 클로라이드와 포타슘 클로라이드를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 냉각은 650°C 부터 800°C 범위의 온도로 수행하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 용융물의 제조는 750°C 부터 900°C 범위의 온도로 가열하는 것을 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 세척에 의하여 잔류 염을 상기 몸체로 부터 제거하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 세척은 물로하는 방법.

청구항 11

공칭 조성이 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ 또는 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 인 비스무트-스트론튬 칼슘 큐프레이트, 공칭 조성인

$(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ 또는 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 인 납-치환된 비스무트-스트론튬 칼슘 쿠프레이트, 또는 공칭 조성이 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ 또는 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 인 탈륨-바륨 칼슘 쿠프레이트 초전도체 물질의 몸체(11, 12)를 포함하며, 상기 몸체는 본질적으로 기재상의 단결정 에피택셜층의 제조물품.

도면

도면1

