



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88101627.6

[51]Int.Cl⁶

H01B 12/00

[45]授权公告日 1996年9月11日

[24]颁证日 96.6.8

[21]申请号 88101627.6

[22]申请日 88.3.26

[30]优先权

[32]87.3.27 [33]JP[31]75201/87

[73]专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

[72]发明人 山崎舜平

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

H01L 39/12

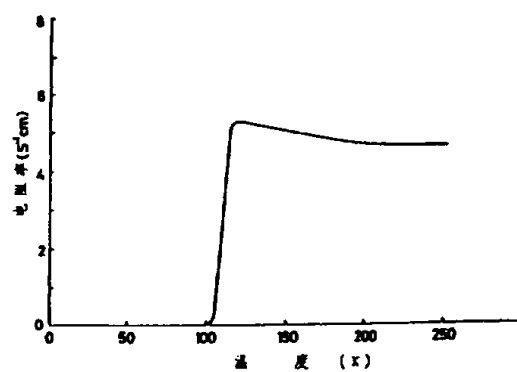
代理人 肖掬昌 吴秉芬

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 超导材料

[57]摘要

提供了一种超导合成物，该合成物基本上是由一种超导材料以及以高达该合成物的 0.2% 重量混和入该超导材料内的锂、钠和钾中任何一种所组成的。



权 利 要 求 书

1. 一种氧化铜超导材料, 具有高于77K 的临界温度和一氧化铜层状结构, 通过此种结构出现超导性, 其特征在于, 所说材料包含少于0.2% 重量的碱金属元素。

2. 根据权利要求1 的超导材料, 其特征在于, 所说碱金属至少是锂、钠和钾之一。

3. 根据权利要求1 的超导材料, 其特征在于, 所说材料一般表示为 $(A_{1-x}B_x)_y Cu_z O_w$ 所表示, 式中 $x=0$ 至1, $y=2.0$ 至4.0, $z=1.0$ 至4.0 以及 $w=4.0$ 至10.0; A 是一种从Y(钇)、Gd(钆)、Yb(镱)、Eu(铕)、Tb(铽)、Dy(镝)、Ho(钬)、Er(铒)、Tm(铥), Lu(镥)、Sc(钪) 和其它镧系元素组合中选出的元素; 以及B 是一种从Ra(镭), Ba(钡)、Sr(锶)、Ca(钙)、Mg(镁) 和Be(铍) 中选出的元素。

4. 根据权利要求3 的超导材料, 其特征在于, A:B:C 的比例为1:2:3。

5. 根据权利要求3 的超导材料, 其特征在于, A 是钇, B 是钡。

6. 一种制造氧化铜超导材料的方法, 该超导材料具有一个高于77K 的临界温度, 并具有一氧化铜层状结构, 通过此结构出现超导性, 其特征在于包括以下诸步骤: 制备一种彻底混和极高纯度的细粉状的氧化铜起始超导材料, 用高纯度水并通过超声波处理除去碱金属以清洗该材料, 然后将该材料烘干, 使得产品中的碱金属的浓度降低到0.2%重量, 将该材料在氧化气氛中加热和氧化, 而后研磨和混和该粉末材料, 且将该材料压缩, 再将该材料在氧气氛中加热。

7. 根据权利要求6 的方法, 其特征在于, 其中的 T_{c0} 起始值出

现在80K 和124K之间。

8. 根据权利要求6 的方法, 其特征在于, 所说碱金属至少是锂、钠和钾之一。

9. 根据权利要求6 的方法, 其特征在于, 该超导材料是一种主要由铜、氧和至少一个从周期表IIa族和IIIa 族的元素组合中选出的元素组成的。

10. 根据权利要求6 的方法, 其特征在于: 该超导材料一般如 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w$ 所表示, 式中 $x=0$ 至1; $y=2.0$ 至4.0, $z=1.0$ 至4.0 以及 $w=4.0$ 至10.0; A 是一种从Y(钇)、Gd(钆), Yb(镱)、Eu(铕)、Tb(铽)、Dy(镝)、Ho(钬)、Er(铒)、Tm(铥)、Lu(镥)、Sc(钪) 和其它镧系元素的组合中所选出的元素; 以及B 是一种从Ra(镭)、Ba(钡)、Sr(锶)、Ca(钙)、Mg(镁) 和Be(铍) 中选出的元素。

超 导 材 料

本发明涉及一种陶瓷氧化物超导材料，尤其涉及一种合成物，其中超导材料电阻为零的温度（下文称为 T_{co} ）尽可能地接近室温。

按常规来说，含有和汞的铅元素，如 NbN ， Nb_3Ge ， Nb_3Ga 的合金，或如 $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$ 三元素化合物的金属合成物被用作超导材料。可是，超导临界温度（下文称为 T_c ）的起始值低至 $25 \cdot K$ 。

另一方面，近年来超导陶瓷材料已引吸广泛的注意。IBM公司的苏黎世(Zurich)科研实验室首先报道这些以Ba-La-Cu-O (balacuo)形式出现的高温氧化物超导体材料。此外，公知的还有氧化铜-镧-锶(LSCO)类的超导材料。这些材料据知呈 $(A_{1-x}B_x)_yCuO_z$ 的形式，式中 $x=0.01$ 至 0.3 ， $y=1.3$ 至 2.2 ， $z=2.0$ 至 4.0 。可是， T_c 起始值，亦即是这种材料开始出现超导作用的温度不高于 $30 \cdot K$ 。

但是，这些陶瓷氧化物材料的超导电性可能是与(perbuscite)型结构有关的。直至现在，对杂质一直没有给予考虑，所持的看法是，如果起始原材料的纯度为99%，那就足够了。由于这个原因，对于混入合成超导材料的杂质，尤其是碱金属元素，卤族元素，氮和碳，完全没有给予考虑。

本发明的发明人在努力提高陶瓷超导材料的 T_{co} 和 T_c 的过程中已经发现，这些杂质会聚集在陶瓷粒子的边界处，且作为它们粘附粒子之间的势垒，因此杂质影响了材料的导电性。在这种情况下，就不可能提高电流密度， T_{co} 也比预料的为低。

因此，强烈希望采取各种步骤，最好将 T_{co} 提高到液氮温度($77 \cdot$

K) 或更高的温度。

本发明的一个目的是在适当考虑这些传统材料的缺点的情况下，采用高纯度的新材料而提供一种在高温下显示超导电性的超导材料，使得 T_c 起始值在 $80 \cdot K$ 和 $124 \cdot K$ 之间出现。

本发明的另一个目的是提供由分子式 $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$ 表示的整个陶瓷超导材料内所含的低密度杂质。

因此，所提供的超导合成物基本上是由一种超导材料和混和入这种超导材料内的不超过0.2%重量的Li(锂)、Na(钠)和K(钾)所组成的。

从以下结合附图所作的有关最佳实施例的描述，本发明的这些及其他目的，特性和优点就变得更清楚了，其中：

图1 是表示根据本发明制成的超导材料特性的曲线图。

为了满足本发明的这些目的，使一种陶瓷超导材料基本上是由铜、氧和至少一种从周期表的第IIa和IIIa族中选出的元素所组成的。表示这种陶瓷超导材料分子的总分子式为 $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$ ，式中 $x=0$ 至1， $y=2.0$ 至4.0，或者最好为2.5至3.5， $z=1.0$ 至4.0，或者最好为1.5至3.5，以及 $w=4.0$ 至10.0，或者最好为6至8。A是一种从钷族和其它镧系元素中选出的元素。在“物理和化学字典”(岩波书店1963年出版)中，钷族被定义为包括Y(钷)、Gd(钆)、Yb(镱)、Eu(铕)、Tb(铽)、Dy(镝)、Ho(钬)、Er(铒)、Tm(铥)、Lu(镥)、Sc(钪)和其它镧系元素的一族。此外，B是至少一种从Ra(镭)、Ba(钡)、Sr(锶)、Ca(钙)、Mg(镁)和Be(铍)组合中选出的元素。

本发明的合成物含有层状结构的铜，一个分子内，或者对称的两层结构中含有一层铜。而且本发明的合成物是以这样一种模型为基础的，其中超导体性是从核外最外层电子轨道得到的。

由于这个原因，不是采用传统所用的99% (2N)至99.95%纯度的原材

料，而是采用99.99%(4N)或更高纯度的原材料作为起始材料。于是采用超过4N纯度的氧气氛，而不是采用空气氧化，而且将材料在5N的氧气和5N的氩气中，或者在真空中焙烧，以还原该材料。

这样，可使多晶陶瓷材料中的结晶粒度变大，而且结晶粒度变大又可以得到这样一种结构，使结构晶粒边界的势垒进一步消失。结果，获得了更加高的 T_{co} 。在这种情况下，就会理想地具有一种晶核无缺陷的单晶结构。

在本发明中，作为起始材料的氧化物或碳的氧化物被混和、压缩或压实一次，以用这种氧化物或碳的氧化物形成一种 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w$ 类型的结构。

然后将这种材料研磨成细粉，再次压缩或压实成小片丸，并且进行焙烧。

通过极其简单的加工就可以形成本发明的新型陶瓷超导材料。尤其是采用5N或6N纯度的氧化物或碳氧化物作为起始材料，用球磨机细磨，且经过混合。当这一步完成时，就可以选择性地改变和按化学计算法控制分子式 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w$ 中的 x 、 y 、 z 和 w 的各值。

本发明已经可以制造出以往完全做不到的陶瓷超导体。

在本发明中，材料经过预焙烧后细磨各起始材料化合物，特别是含有由分子式 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w$ 表示的材料化合物，基本上与最终化合物相同。

另外，由于铜在分子结构内的层状结构中较容易获得，故将周期表Ⅱa和Ⅲa族的多种元素一起混和入这些最终材料内。这样，就去除了往往分凝在最终化合物粒子边界上的杂质。在其它材料中，各粒子往往与毗邻的粒子较容易熔合在一起。用电子显微镜($\times 40000$)观察表明，在第三实例中，球状和晶粒状的粒子以较大的毗邻小孔压紧起来。另一方面，在本发明的第一实施例中，这种原子排列具有足够高程度的密集

度，因此在这些球状粒子中只能看见少数几个小孔。可以清楚地看到，各多晶微粒以面对面的关系相互粘附在起。特别是，因为碱金属元素，卤族元素，碳和氮已被去除，所以可足以假定本发明的Tc起始值和Tco可处于较高的温度。

此外，呈现本发明的分子结构的陶瓷超导材料，其超导电性的机理被设想成是与具有层状结构的氧化铜材料有关的，这种层状结构的一个分子内有一层或两层。通过这种薄层内的载流子可获得超导电性。

如果分子内的各层和毗邻微粒的边界处的接触面积小，这对提供所获得的最大电流的提高和Tco的提高都是一个极大的障碍。本发明在世界上第一次成功地扩大了微粒的共同表面，以及获得微粒之间的紧密接触，其方法是消除或减少碱金属元素，卤族元素，碳和氮。

本发明的实施例被制成片丸状。可是，也可以制成薄膜陶瓷超导材料，而无需经过片丸工序，其方法是将经过预焙烧或完全焙烧后的粉末溶于一种溶剂中，用这种溶液涂敷衬底等物质，并将经过涂敷的衬底在氧化气氛中焙烧，接着在还原气氛中焙烧。

根据本发明所供采用的陶瓷超导材料还可以制备成与化学计算的分子式 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w$ 相一致，式中A是周期表第Ⅲa族中的一种或多种的元素，例如稀土元素，B是周期表第Ⅱa族中的一种或多种的元素，例如包括铍和镁的碱土金属，而 $x=0$ 至1， $y=2.0$ 至4.0，最好为2.5至3.5； $z=1.0$ 至4.0，最好为1.5至3.5；以及 $w=4.0$ 至10.0最好为6.0至8.0。以外，根据本发明所供采用的超导陶瓷还可以制备成与化学计算的分子式 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w$ 相一致，式中A是周期表第Ⅴb族中的一种或多种的元素，例如铋、锑和砷。B是周期表第Ⅱa族中的一种或多种元素，例如包括铍和镁的碱土金属， $x=0$ 至1； $y=2.0$ 至4.0，最好为2.5至3.5； $z=1.0$ 至4.0，最好为1.5至3.5；以及 $w=4.0$ 至10.0，最好为6.0至8.0。前者分子式的一个例子是 $YBa_2Cu_3O_x$ ($X=6$

至8), 后者分子式的例子为 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 和 $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ 。此外, 合成物 $\text{Bi}_4(\text{Sr}_y\text{Ca}_2)\text{Cu}_4\text{O}_x$ 也可以用于这种目的, 而且 y 约为1.5 时, 其 T_c 为40至60。合成物 $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ 的 T_c 起始值和 T_{c0} 分别为 $110 \cdot \text{K}$ 和 $79 \cdot \text{K}$ 。上述分子式中 x 的值估计为6 至10, 例如大约8.1。

超导材料一般也可以如 $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_y\text{Cu}_z\text{O}_w$ 所表示, 式中 $x=0$ 至1; $y=2.0$ 至4.0; $w=4.0$ 至10.0; A 是至少一种从Ga, Zr, Nb和Ge组合中选出的元素, 以及B 是至少一种从碱土金属族中选出的元素。特别是, 理想的范围是 $x=0.1$ 至1; $y=2.5$ 至3.5; $z=1.5$ 至3.5; $w=7.0$ 至8.0。

上述化学计算分子式例如可利用 x 射线的衍射而确定。

(例1)

本发明的例1 中, Y 用作总分子式中的A, 以及Ba用作总分子式中的B。

作为起始材料, 氧化钇(Y_2O_3)用作钇化合物, 碳酸钡(BaCO_3) 用作钡化合物, 以及氧化铜(CuO) 用作铜化合物。这些化合物是以99.99% 或更高纯度的细粉形式而使用的。选择一定的比例, 使得 $x=0.33$ ($A:B=2:1$), $y=3$, $z=3$ 以及 $w=6$ 至8。以1:1 的比率选择用于B 和B'的Ba以及Ca。

这些材料在研钵内彻底混和, 用高纯度的水(电阻率为18兆欧或更高), 采用超声处理清洗, 然后烘干。这样, 例如Li(锂)、Na(钠)、或K(钾) 等的碱金属元素在这个过程中被充分洗掉。因而可以将整个精加工的材料内的杂质浓度减少到0.2%重量, 或者最好减少至0.05% 重量或更低。然后将这种经过混和的粉末放入胶囊内, 在30公斤/厘米²的负载下形成片丸(10mm直径 \times 3mm)。再将片丸在氧化气氛下加热和氧化加热, 例如在 500°C 至 1000°C , 以及例如在 700°C 温度下加热和氧化 8小时。

这个过程称为预焙烧处理。

接着，将这种材料在研钵中研磨和混和至 $10\ \mu\text{m}$ 或更小的平均颗粒半径。

这种经过混和的材料密封地放入胶囊内，且通过在50公斤/厘米²的负载下形成片丸。这种方法还可用于热压系统，当片丸在该系统中压制的同时，使片丸加热，或者将电流加到系统内的片丸上，使得在加热片丸的同时，有小电流流过片丸。

然后，在 500°C 至 1000°C 之间，例如在 900°C 温度下，在氧化气氛中，例如高度纯净的氧气氛下进行氧化处理，且进行10-50小时，例如15小时的完全焙烧。

再将这种样本材料在低氧的 $\text{O}_2\text{-Ar}$ 混和物（其它杂质为10ppm或更少）中，在 600°C 至 1100°C 温度下加热3至30小时，例如在 800°C 温度下加热20小时，用以还原，从而形成可清晰观察到的新型结构。

利用这种样本材料可以确定电阻率和温度之间的关系。所获得的 T_c 起始值的最高温度，观察到的值为 $114\ \text{K}$ ，而观察到的 T_{c0} 为 $103\ \text{K}$ 。所存在的杂质含量可借助二次离子质谱仪(SIMS)而测定。氮和二氧化碳的含量为0.1%重量或更低，特定测得的含量只有0.01%重量。检测得的卤族元素为0.1%重量或更低，特定测得的含量只有0.001%重量。碱金属元素为0.2%重量或更低，特定测得的含量只有0.001%重量。

图1表示本例中得到的本发明超导材料的温度与电阻率关系的特性曲线。

(例2)

在本发明的例2中，将Yb混合成含氧化合物。将Ba用作B，Sr用作B'， $Y:Y'=1:1$ 。用氧化镱和氧化钇作为起始材料。用碳酸钡(BaCO_3)作为钡化合物，用 Sr_2O_3 作为锶化合物。此外用CuO作为铜化合物。本例的所有其它方面与第一例相同。

本例中获得的 T_c 起始值为 $119\ \text{K}$ ， T_{c0} 为 $107\ \text{K}$ 。

例3

为了比较起见，本例是根据传统的方法而制作的。

如例1中那样，起始材料的纯度为3N。这种材料以粉末形式混和，但只用自来水进行简单清洗，而不是用高度纯化的水进行超声清洗。其余的制作条件保持相同。在这种情况下， T_c 仅为 $92 \cdot K$ ，以及 T_{co} 仅为 $74 \cdot K$ 。对于制成的片丸进行杂质分析的结果给出，碱金属元素钠为0.3%重量。以及碳和氮为0.5%重量。

(例4)

除了例如镁(Mg)和铍(Be)的其它物质用作B之外，进行相同的处理。得到的结果与第1例中基本相同。

图 1

