



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106281.5

[51] Int.Cl⁴

H01B 12/00

[43] 公开日 1990年3月21日

[22] 申请日 89.6.20

[30] 优先权

[32]88.6.20 [33]JP [31]152505/88

[32]88.6.20 [33]JP [31]152506/99

[32]88.6.20 [33]JP [31]152507/88

[32]88.8.30 [33]JP [31]218188/88

[32]88.10.28 [33]JP [31]273776/88

[71] 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 远藤歌子 小山哲 冈村和夫

川合知二 北沢宏一

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨雨琴

C01G 29/00 C04B 35/00

说明书页数: 18

附图页数: 21

[54] 发明名称 铋系氧化物超导材料及其制造方法

[57] 摘要

采用包括如下步骤: 混合铋化合物、铈化合物、钙化合物、铜化合物和任选的铅化合物; 非强制性预烧结该混合物; 和烧结该混合物的方法有效地制造一种含有 110K 相的铋系氧化物超导材料。

1. 一种铋系氧化物超导材料，其中含有铋、铅、锶、钙、铜和氧原子，Cu—K α 线测定的X—射线衍射图在 2θ 约 4.7° 具有衍射线，在 2θ 约 5.7° 和约 7.2° 的衍射线强度均不高于 2θ 约 4.7° 衍射线的5%。

2. 按照权利要求1的铋系氧化物超导材料，其X—射线衍射图在 2θ 约 5.7° 或约 7.2° 没有衍射线出现。

3. 按照权利要求1的铋系氧化物超导材料，其组成为 $\text{Bi}_x\text{Pb}_y(\text{Sr}_u\text{Ca}_v\text{Cu}_w)_z\text{O}_\alpha$ ，其中 x 为 $0.150-0.215$ ， y 为 $0.030-0.090$ ， z 为 $0.710-0.800$ ， x 、 y 和 z 的总和为1； u 为 $0.200-0.290$ ， v 为 $0.250-0.355$ ， w 为 $0.430-0.530$ ， u 、 v 和 w 的总和为1； α 为 $0.8-1.3$ 。

4. 按照权利要求2的铋系氧化物超导材料，其组成为 $\text{Bi}_x\text{Pb}_y(\text{Sr}_u\text{Ca}_v\text{Cu}_w)_z\text{O}_\alpha$ 其中 x 为 $0.150-0.215$ ， y 为 $0.030-0.090$ ， z 为 $0.710-0.800$ ， x 、 y 和 z 的总和为1； u 为 $0.200-0.290$ ， v 为 $0.250-0.355$ ， w 为 $0.430-0.530$ ， u 、 v 和 w 的总和为1； α 为 $0.8-1.3$ 。

5. 按照权利要求1的铋系氧化物超导材料，其X—射线衍射图中没有标志杂质的衍射线。

6. 按照权利要求2的铋系氧化物超导材料，其X—射线衍射图中没有标志杂质的衍射线。

7. 按照权利要求5的铋系氧化物超导材料，其组成为

$\text{Bi}_x\text{Pb}_y(\text{Sr}_u\text{Ca}_v\text{Cu}_w)_z\text{O}_\alpha$ 其中 x 为 $0.185-0.210$, y 为 $0.030-0.050$, z 为 $0.750-0.770$, x 、 y 和 z 的总和为 1 ; u 为 $0.255-0.290$, v 为 $0.275-0.310$, w 为 $0.430-0.455$, u 、 v 和 w 的总和为 1 , α 为 $0.8-1.3$ 。

8. 按照权利要求 6 的铋系氧化物超导材料, 其组成为 $\text{Bi}_x\text{Pb}_y(\text{Sr}_u\text{Ca}_v\text{Cu}_w)_z\text{O}_\alpha$ 其中 x 为 $0.150-0.215$, y 为 $0.030-0.090$, z 为 $0.720-0.800$, x 、 y 和 z 的总和为 1 ; u 为 $0.200-0.290$, v 为 $0.250-0.355$, w 为 $0.430-0.530$, u 、 v 和 w 的总和为 1 ; α 为 $0.8-1.3$ 。

9. 按照权利要求 1 的铋系氧化物超导材料, 其中还包括一个超导相, 该相的临界温度在 $90\text{ K}-100\text{ K}$, 在 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 线测定的 X—射线衍射图中在 2θ 约 4.7° 具有衍射线。

10. 按照权利要求 2 的铋系氧化物超导材料, 其中还包括一个临界温度在 $90\text{ K}-100\text{ K}$ 并在用 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 线测定的 X—射线衍射图中于 2θ 约 4.7° 具有衍射线的超导相。

11. 一种铋系氧化物超导材料, 其中含有铋、铅、锶、钙、铜和氧原子, $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 线测定的 X—射线衍射图在 2θ 约 4.7° 具有衍射线, 在 2θ 约 5.7° 和约 7.2° 的衍射线中至少有一个强度大于 2θ 约 4.7° 的 5% , 而且该超导材料包括一个临界温度为 90 K 到 100 K 的相。

12. 一种制造铋系氧化物超导材料的方法, 该方法包括如下步骤:

混合铋化合物、锆化合物、钙化合物、铜化合物和任选的铅化合物

非强制性地预烧结该混合物

烧结该混合物。

1 3. 按照权利要求 1 2 的方法，至少铜的化合物为硝酸铜，在一种介质中将全部化合物溶解或分散，去除该介质，然后将硝酸盐热分解从而均匀地混合这些化合物。

1 4. 按照权利要求 1 3 的方法，其中所有的化合物都是硝酸盐，在一种介质中将其溶解，去除该介质，然后热分解该硝酸盐使化合物均匀混合。

1 5. 按照权利要求 1 2 的方法，在烧结过程中氧分压不高于 0. 1 5 大气压。

1 6. 按照权利要求 1 3 的方法，在烧结过程中氧分压不高于 0. 1 5 大气压。

1 7. 按照权利要求 1 4 的方法，在烧结过程中氧分压不高于 0. 1 5 大气压。

铋系氧化物超导材料及其制造方法

本发明涉及铋系氧化物超导材料及其制造方法，更具体地说本发明涉及由 110 K 相组成的铋系氧化物超导材料。

铋系氧化物超导材料发现于 1988 年 1 月，由 Maeda 等人发现，载文于 Jap. J. Appl. Phys, 27, (1988)L209。利用这种铋系氧化物，在 110 K 附近观察到电阻急剧下降，而且在同一温度范围还观察到迈斯纳效应 (Meissner effect)。由于该铋系氧化物的临界温度为 110 K，大大高于据信临界温度最高的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的 90 K，人们预计在未来将会发现这种氧化物的各种应用。

众所周知，铋系氧化物的临界温度 110 K 相可以被离析成单晶。可是这种离析出的单晶不能被用作超导材料。因此，可以说在 Maeda 等人发现这种氧化物时，并没有制造出由临界温度 110 K 铋系氧化物相组成的实用材料，所生产的材料含有杂质如 80 K 相或半导相及 Ca_2PbO_4 。另外，除了确定 110 K 相的衍射峰外，在该铋系氧化物的 X-射线衍射图中还出现一些弱衍射峰。但是未对这些弱衍射峰所确定的化合物进行精确测定。由于在该材料中存在好几个相，严重地破坏了超导特性，因此人们期望制造一种基本上由 110 K 相组成的超导材料。

为了增加铋系氧化物中 110 K 相的比例，有人建议对该氧化物进行加热，但是加热时间太长。例如，需要在空气中于 880℃ 加热几天 (据 1989. 2. 29—3. 4 在瑞士 Interlaken 举行的关于高温超导体和材料及其超导特性机理国际会议报导)，或在空气

中加热 11 天(据 1989. 5. 1—5 在美国辛辛那提 (cincinnati) Ohio 召开的第 90 届美国陶瓷协会年会报导)。还有一些其它的有关提高 110 K 相比例的方法。如 Takano 等人建议添加铅 (Pb), Kijima 等人建议改变组份。他们虽然实现了某些改进, 但他们的方法所需的反应时间较长, 如在空气中进行 244 小时 (Takano 等人), 或在空气中进行 120 小时 (Kijima 等人)。

在进行氧化物超导材料实际生产时, 降低反应温度是一项重要的要求。在半导体技术中, 制造氧化物超导体的烧结温度应尽量低, 以便不至影响硅基片的特性。对于 Y 系和 Tl 系氧化物, 其块状材料应分别在约 900 °C 和 1000 °C 烧结。尽管铋系氧化物可以在更低的温度下烧结, 但烧结温度还是在 870 °C 左右。

本发明的一个目的是提供了一种方法, 该方法在更短时间内制造具有较大比例 110 K 相的铋系氧化物。

本发明的另一个目的是提供了一种制造铋系氧化物超导材料方法, 在该方法中原材料混合物可以在更低的温度下烧结。

本发明的另一个目的是提供了一种基本上由 110 K 相组成的铋系氧化物超导材料。

根据以上目的, 本发明提供了一种制造铋系氧化物超导材料的方法, 该方法包括以下步骤:

混合铋化合物、锶化合物、钙化合物、铜化合物和任选的铅化合物

任选地予烧结该混合物; 和
烧结该混合物。

本发明提供了一种含有铋、铅、锶、钙、铜和氧原子的铋系氧化

物超导材料。Cu—K α 线测定的X—射线衍射图在约2 θ 4.7 $^\circ$ 具有衍射线，在2 θ 约5.7 $^\circ$ 和约7.2 $^\circ$ 的衍射线强度均不高于2 θ 4.7 $^\circ$ 衍射线的5%。

图1为实施例1和比较例1中制造的铋系氧化物的X—射线衍射图。

图2为实施例1和比较例1中制造的铋系氧化物的阻抗随温度的变化曲线。

图3为实施例1和比较例1制造的铋系氧化物产生的线圈感应变化随温度的变化曲线。

图4为实施例2中制造的铋系氧化物的X—射线衍射图。

图5为实施例2中制造的铋系氧化物阻抗随温度变化的曲线。

图6为实施例2中制造的铋系氧化物产生的线圈感应变化随温度的变化曲线。

图7为实施例3、4和5制造的铋系氧化物X—射线衍射图。

图8为实施例6和8和比较例2和3中制造的铋系氧化物的阻抗随温度变化的曲线。

图9为实施例6—8和比较例2和3制造的铋系氧化物产生的线圈感应变化随温度的变化曲线。

图10为实施例9制造的铋系氧化物的阻抗随温度变化的曲线图。

图11为实施例9制造的铋系氧化物的感应随温度变化的曲线。

图12为实施例9制造的铋系氧化物的X—射线衍射图。

图13为实施例10制造的铋系氧化物的X—射线衍射图。

图14为实施例10制造的铋系氧化物的阻抗随温度变化的曲线。

图15为实施例10制造的铋系氧化物的磁极化率

(magnetic susceptibility) 随温度变化的曲线。

图 1 6 为实施例 1 1 制造的铋系氧化物的 X—射线衍射图。

图 1 7 为实施例 1 1 制造的铋系氧化物的阻抗随温度变化的曲线图。

图 1 8 为实施例 1 1 制造的铋系氧化物的感应随温度变化的曲线。

图 1 9 为实施例 1 2、1 3 和 1 4 制造的铋系氧化物的 X—射线衍射图。

图 2 0 为实施例 1 5 制造的铋系氧化物的 X—射线衍射图。

图 2 1 为实施例 1 6 和 1 7 制造的铋系氧化物的电阻随温度变化的曲线。

图 2 2 为比较例 4 至 8 制造的铋系氧化物的 X—射线衍射图。

本发明的铋系氧化物超导材料包含铋、锶、钙、铜和氧原子。部分铋原子可以被铅原子取代。

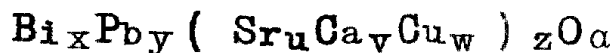
铋系氧化物所具有的不同特性取决于这些原子的组成。例如在无铅系统中，当 Bi : Sr : Ca : Cu 的原子比为 1 : 1 : 1 : 2 时，1 1 0 K 相的比例最大；当该原子比为 2 : 1 : 1 : 2 时，铋系氧化物中 8 0 K 相占优。

最好是，锶与铋的原子比为 0.8 ~ 1.2，钙与铋的原子比为 1 ~ 4，铜与铋的原子比为 1.5 ~ 5。当铋系氧化物中含有铅原子时，铅与铋的原子比为 0.1 : 0.9 ~ 0.4 : 0.6。

铋系氧化物超导材料可能包括 1 1 0 K 相、8 0 K 相和半导相。在 X—射线衍射图中，确定的 1 1 0 K 相、8 0 K 相和半导相所衍射线分别出现在 2θ 约 4.7° 、约 5.7° 和约 7.2° 。另外，作为所含杂质 Ca_2PbO_4 的衍射线出现在 2θ 约 17.8° 。在某些情

况下，由其它杂质产生的弱衍射线出现在 2θ 16.5° 。

本发明的含铅原子铋系氧化物超导材料中， 2θ 约 5.7° 和约 7.2° 的衍射线强度应为 2θ 约 4.7° 衍射线的 5% 或更少。为了达到这项要求铋系氧化物最好具有如下组成：



其中 x 为 $0.150-0.215$ ， y 为 $0.030-0.090$ ， z 为 $0.720-0.800$ ， x 、 y 和 z 的总和为 1； u 为 $0.200-0.290$ ， v 为 $0.250-0.355$ ， w 为 $0.430-0.530$ ， u 、 v 和 w 的总和为 1。为了制得不含杂质的超导材料， x 最好为 $0.185-0.210$ ， y 最好为 $0.030-0.050$ ， z 最好为 $0.750-0.770$ ， x 、 y 和 z 的总和为 1； u 最好为 $0.255-0.290$ ， v 最好为 $0.275-0.310$ ， w 最好为 $0.430-0.455$ ， u 、 v 和 w 的总和为 1； α 为 $0.8-1.3$ 。

本发明铋系氧化物超导材料的另一个特征在于该材料包括有一个在 $90-100\text{ K}$ 呈超导性的相（下文中称之为 95 K 相）。在这种情况下，衍射线可能出现在 2θ 约 5.7° 和/或约 7.2° 。另外，超导材料还可能含有杂质。由于 95 K 相在 2θ 约 4.7° 也有衍射线，因此从 x -射线衍射分析观点出发可以认为它与 110 K 相基本相同。

110 K 相具有高临界温度和很小的临界电流。因此用很小的电流就可以测量其临界温度。另外，由于在较低温度侧出现拖尾所以

测得的表观临界温度比实际的低。虽然 95 K 相的临界温度比 110 K 相更低，但前者的牵制效应 (pinning effect) 比后者要强，而且前者的临界电流 J_c 较大。

用做向铋系氧化物提供上述原子的原材料可以是任意的无机化合物，如氢氧化物，氧化物、碳酸盐和硝酸盐，以及有机酸盐如草酸盐和醋酸盐、只要这些化合物加热时可转化成相应的氧化物。至少铜要优选其硝酸盐，更优选所有原料都选用硝酸盐，在使用碳酸盐或氧化物时，可以将它们溶解在硝酸中。

将原料用任何普通方法均匀混合。例如，在玛瑙研钵中或球磨机中进行研磨和混合。将原料溶解或分散在水中，对其加热直至干燥，同时搅拌。由于硝酸铋难溶于纯水，因此最好用硝酸将水酸化。然后将原料的溶液或分散液喷雾干燥并混合。另外，也可以喷射成组成均匀的薄膜。

虽然按上述方法制备的原料混合物不必进行预烧结也可以烧结，但在烧结之前进行了预烧结。在约 800 °C 对除氧化物之外的化合物的混合物进行预烧结，例如 800—840 °C，空气、氧气或氧气和惰性气体 (如氮、氦、氩、) 混合物气氛。对于氧化物混合物或氧化物薄膜或溅射形成的金属不必在烧结之前进行预烧结。

然后对物料将行烧结。当原料为粉末状时，在烧结之前要进行模制。可将原料模制成任意形状和/或大小。例如，可将原料模制成圆片状、薄板或线状。烧结通常在空气中进行。氧分压为 0—0.15 个大气压，优选 0.03—0.1 个大气压。为了调整氧分压可以用惰性气体稀释空气或纯氧气。氧分压为 0 是指在烧结气氛中不含氧气，只含纯惰性气体。

烧结温度随着氧分压和或原料组成变化、一般，烧结温度从刚刚低于原料的熔点到低于熔点 50°C ，优选比熔点低 30°C 。对于铋系氧化物，原料不能在高于熔点的温度下进行反应，这是因为原料一旦熔化就没有超导特性了。各种组成的熔点如下：

当 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ 的原子比为 $1 : 1 : 1 : 2$ 时，在氧分压 0.2 个大气压条件下，熔点约为 870°C ；在氧分压为 0.03 个大气压条件下，熔点为约 850°C ；在氧分压为 0.01 个大气压条件下，熔点约为 830°C ；在氧分压为 0 时，熔点约为 810°C 。当 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ 的原子比为 $0.8 : 0.2 : 0.8 : 1 : 1.4$ 时，氧分压 0.2 个大气压条件下熔点约为 845°C 。通过降低氧分压，可以在较短时间里和较宽温度范围内制备氧化物产物。

烧结时间至少为 2 小时，优选 8 小时，更优选 12 小时。

最好将烧结的氧化物材料在氧分压高于烧结步骤氧分压的气氛中冷却。当然也可以在与烧结步骤相同的氧分压下进行冷却。通过铋系氧化物在较高氧分压气氛下冷却可以使材料通过较大的电流。另外，经过在较高氧分压下冷却，在磁化强度测定时可以清楚地分离 110 相和 95 K 相。另外，也可以将烧结的氧化物在与烧结气氛相同的氧分压下进行冷却，然后在低于烧结温度的温度加热和较高氧分压条件下进行热处理。

本发明将通过以下实施例进行更详细的说明。

实施例 1

按 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ 的原子比为 $1 : 1 : 1 : 2$ 称量 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO ，然后将其完全溶解于过量的硝酸中，

同时加热。将溶液放入铂制蒸发皿，边加热边搅拌，将水蒸发掉。在蒸发过程中，过量的硝酸也被除去。将该硝酸盐混合物装入氧化铝坩埚并进一步加热，硝酸盐分解释放出 NO_2 。继续在 800°C 进行加热直到再没有 NO_2 释放。将该混合物在玛瑙研钵中研磨，然后模制成直径 13 mm 厚的 1 mm 的圆片。

然后，将该圆片放入氧化铝舟中，置于内径 100 mm 长 600 mm 管式炉的中心位置。在氩气和氧气混合物流动气氛下（氩气与氧气体积比为 $4:1$ ，流速为 250 毫升/分钟 ），将圆片于 867°C 烧结 12 小时。将烧结的圆片研成粉末，再按照上述尺寸模制成圆片。随后在上述条件下再对圆片进行烧结 12 小时。

烧结后的圆片稍微有点弯曲。这表明烧结刚好在熔点以下完成。用该烧结试样进行，X-射线衍射分析、电阻和迈斯纳效应的测量。

按照标准四探头法测定烧结片的阻抗。将试样放在电感约为 1.7 mH 的线圈上在室温测定迈斯纳效应，并监测电感变化。测试结果分别列于图 1、图 2 和图 3。

在图 1 中， 110 K 相的 (002) 面的衍射线出现在约 2θ 4.7° ， 80 K 相的衍射线出现在约 2θ 5.7° 。在图 2 和图 3 中，在 110 K 相附近阻抗和线圈感应变化急剧地下降。这表明形成了 110 K 相。

比较例 1

按照 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ 的原子比为 $1:1:1:2$ 称量 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO ，然后将它们在玛瑙研钵中充分混合。然后在流动空气流中于 810°C 对该混合物预烧结 10 小时。随后磨碎，预烧结 3 小时的工艺重复二次。再将预烧结物料磨碎，

模制成直径为 13 mm 厚约 1 mm 的圆片。然后在实施例 1 所述条件下对圆片进行烧结。

烧结的圆片稍有弯曲，这表明烧结刚低于熔点进行。按与实施例 1 相同的方法，用该烧结试样进行 X 射线衍射分析，电阻和迈斯纳效应的测量。测试结果分别示于图 1、图 2 和图 3。

在 X 射线衍射图中，衍射线只出现在 $2\theta 5.7^\circ$ ，而标志 110 K 相的衍射线在 $2\theta 4.7^\circ$ 处没有出现。在靠近 110 K 处，阻抗和电感变化的改变都很小，这表明 110 K 相的比例较小。

实施例 2

按 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu 原子比为 0.8 : 0.2 : 0.8 : 1.0 : 1.4 称量 Bi、Pb、Sr、Ca、Cu 的硝酸盐，并将其完全溶解于经硝酸酸化的水中。将溶液盛入铂制蒸发皿，边加热边搅拌，蒸发掉水份。再把硝酸盐混合物置于氧化铝坩埚中进一步加热。硝酸盐分解释放出 NO_2 。继续在 800°C 加热直到没有 NO_2 逸出。将混合物在玛瑙研钵中研磨并模制成直径 13 mm 厚约 1 mm 的圆片。

然后，将圆片放在氧化铝舟内，把它置于内径 100 mm 长 600 mm 管式炉的中心位置。在氩气和氧气混合物流动气氛下（氩气与氧气体积比为 12 : 1，流速为 250 毫升/分钟），将圆片于 828°C 烧结 12 小时。将烧结的圆片研成粉末，再按照上述尺寸模制成圆片。随后在上述条件下对圆片进行烧结 108 小时。

烧结后的圆片稍有弯曲，这表明烧结刚低于熔点进行的。按与实施例 1 相同的方法，用该烧结试样进行 X 射线衍射分析，电阻和迈斯纳效应的测量。测试结果分别示于图 4、图 5 和图 6。在 X 射线衍射图中，有标志 110 K 相的 $2\theta 4.7^\circ$ 衍射线出现，没有 2θ

5. 7° 衍射线。在靠近110 K处的阻抗和线圈感应变化的改变相当强烈。这表明该烧结圆片中大部分是110 K相。

据现有技术报导，295. 7° 衍射线至多为294. 7° 衍射线的15%。因此，衍射线的强度从基底线到峰线有一段距离。目前还没有有关合成没有295. 7° 衍射线的铋系氧化物的报导。从X射线衍射分析探测极限约为1%的观点考虑，我们认为所制造的铋系氧化物超导材料只含有110 K相。

实施例3—5

在表1所列条件下，按照实施例2的方法制造铋系氧化物，并变化表1中的条件。X射线衍射分析图示于图7

很明显，本发明可以在828℃这样比较低的温度下和36小时这样较短的时间里制造出基本上由110 K相组成的超导材料。

表1

实施例	烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	烧结小时 (小时)	氧分压	衍射线的强度比率 ^{*1}	
				5. 7°	7. 2°
3	842	36	0.2	1.3	1.3
4	828	36	0.077	0.0	0.0
5	842	84	0.077	0.0	0.0

注^{*1}：该比率是与294. 7° 衍射线强度比。

实施例 6

按照与比较例 1 相同的方法，制备直径 1.3 mm 厚约 1 mm 的铋系氧化物圆片。

然后，用实施例 1 中的方法烧结该圆片，但加热温度为 861℃，氩气和氧气混合物的流速为 250 毫升/分钟，氩气与氧气的体积比为 1.2 : 1 (相应的氧分压为 0.077 个大气压)。将烧结的圆片磨碎，再按相同的尺寸模制成圆片。

烧结后的圆片稍有弯曲，这表明烧结刚低于熔点进行。按与实施例 1 相同的方法用该烧结试样测量阻抗和迈斯纳效应。测试结果示于图 8 和图 9。在 110 K 附近出现阻抗和电感变化的急剧改变。这表明形成了 110 K 相。

实施例 7

按照实施例 1 的方法制造烧结的铋系氧化物圆片，但其中圆片的烧结温度为 830℃，流动氩气和氧气混合气体中氩气与氧气的体积比为 9.9 : 1 (相应的氧分压为 0.01 大气压)。

烧结后的圆片稍有弯曲，这表明烧结刚低于熔点进行的。按实施例 1 的方法用该烧结试样测量其阻抗。测试结果示于图 8。在接近 110 K 附近出现急剧的阻抗变化。这表明形成了 110 K 相。

按照本发明，110 K 相可以在用传统方法不能形成 110 K 相的温度下形成。

实施例 8

按照实施例 6 的方法制造铋系氧化物烧结圆片，但其中圆片的烧结温度为 816℃，流动氩气和氧气混合气体中的氩气与氧气的体积比为 9.9 : 1 (相应的氧分压为 0.01 大气压)。

由于烧结温度比熔点低 15°C ，所以烧结的圆片没有变形。该试样的阻抗和线圈感应变化示于图 8 和图 9。在 110 K 附近可以观察到阻抗和线圈感应变化急剧地降低。很明显，按照本发明 110 K 相在相对较低的 816°C 烧结温度下形成。

实施例 9

按照实施例 6 的方法制造烧结的铋系氧化物圆片，但其中按 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ 的原子比为 $0.8 : 0.2 : 0.8 : 1.0 : 2.0$ 称量 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO ，铋系氧化物圆片在 842°C 烧结 80 小时。

烧结的圆片稍有弯曲，这表明烧结温度刚好低于熔点。按照实施例 1 的方法进行该试样的 X—射线衍射分析、测定其阻抗和线圈感应变化。测试结果示于图 10、图 11 和图 12。

在图 12 的 X—射线衍射图中有标志 110 K 相的 2θ 约 4.7° 强裂衍射线，但没有标志 80 K 相的 2θ 约 5.7° 衍射线。

在约 110 K 阻抗急剧降低，在 107 K 降到 0。在同一温度范围内，线圈感应变化相应地也急剧地降低。

比较例 2

按与实施例 6 相同的方法制造铋系氧化物烧结片，但其中铋系氧化物圆片的烧结温度为 887°C ，流过的气体为纯氧气（相应的氧分压为 1 大气压）。

烧结后的圆片稍有弯曲，这表明烧结温度刚好低于熔点。按照实施例 1 的方法测定试样的阻抗和线圈感应变化。测试结果示于图 8 和图 9。在 110 K 附近阻抗和线圈感应变化没有降低。从这个结果可以知道，在高氧分压条件下几乎没有 110 K 相形成。

比较例 3

按与实施例 6 相同的方法制造铋系氧化物烧结片，但其中铋系氧化物片的烧结温度为 870°C ，氩气和氧气混合气流的氩气与氧气的体积比为 $4:1$ （相应的氧分压为 0.2 大气压）。

烧结后的圆片稍有弯曲。这表明烧结温度刚好低于熔点。按照与实施例 1 相同的方法测量该试样的阻抗和线圈感应变化。测试结果示于图 8 和图 9。在 110 K 附近观察到阻抗和线圈感应变化略为降低。从这个结果来看，尽管烧结温度高达 870°C ，但却只有少量的 110 K 相生成。

实施例 10

按 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ 的原子比为 $0.8 : 0.15 : 0.86 : 0.86 : 1.33$ 称量 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO ，相当于化学式 $\text{Bi}_{0.2} \text{Pb}_{0.038} (\text{Sr}_{0.281} \text{Ca}_{0.281} \text{Cu}_{0.438})_{0.763} \text{O}_x$ ，将它们完全溶解在过量的硝酸中同时加热。将溶液盛入铂制蒸发皿，边加热边搅拌将其水份蒸发掉。在该蒸发过程中，过量的硝酸也被除去。将该硝酸盐混合物放在氧化铝坩埚中进一步加热，硝酸盐分解释放出 NO_2 。在 800°C 持续加热直到没有 NO_2 逸出。在玛瑙研钵中研磨该混合物，然后模制成直径 13 mm 厚约 1 mm 的圆片。

然后，将该圆片装入氧化铝舟，置于内径 100 mm 长 600 mm 的管式炉的中心位置。在氩气和氧气混合气流下（氩气与氧气体积比为 $12:1$ ，流速为 250 毫升/分钟）于 835°C 烧结 12 小时。将烧结后的圆片冷却到室温、磨碎、再模制成上述尺寸的圆片。然后按上述条件将圆片烧结 72 小时。烧结之后，以约每分钟 2°C 的速度冷

却圆片。当温度冷却到 750°C 时，将气氛换成纯氧气，然后将圆片冷却至室温。

测定该试样的 X 射线衍射图，及其阻抗和磁极化率随温度的变化。测试结果示于图 1 3、图 1 4 和图 1 5。

正如图 1 3 所示，衍射线出现在约 $2\theta 4.7^{\circ}$ ，在约 $2\theta 5.7^{\circ}$ 或 7.2° 没有衍射线。正如图 1 4 所示，电阻率的变化证明只有 110 K 相存在。图 1 5 的迈斯纳效应曲线图中有两个信号，相应于 110 K 相和 95 K 相。这两种相的体积比为 $1:1$ ，约占总体积的 92% 。从这些结果可以断定该实施例所制的试样是由两种超导材料的 $1:1$ 混合物组成的，其中它们都具有相同的结构，也就是三 $\text{Cu}-\text{O}$ 层结构。

应该注意到图 1 5 中的屏蔽效应曲线。根据这一结果，由屏蔽效应引起的磁化率的变化比起迈斯纳效应所引起的要大 3 倍。这种现象可以在 90 K 或更低的温度下明确地观察到。这种现象意味着 95 K 相具有更大的屏蔽效应。这表明 95 K 相对全磁通量子束的牵制效应远远大于 110 K 相，这意味着临界电流更大。

实施例 1 1

按照 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ 的原子比为 $0.8:0.2:0.8:1.0:2.0$ 称量 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO ，相应的化学式为

$\text{Bi}_{0.167}\text{Pb}_{0.042}(\text{Sr}_{0.211}\text{Ca}_{0.263}\text{Cu}_{0.526})_{0.792}\text{O}_x$ ，把它们放在玛瑙研钵中充分混合，将该混合物在 810°C 预烧结 10 小时。然后磨碎，预烧结 3 小时的工艺重复二次。再将预烧结的混合物磨碎，模制成直径 13 mm 厚约 1 mm 的圆片。然后按实施例 1 的方式

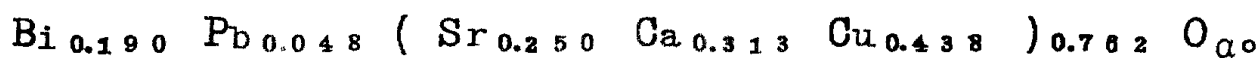
烧结该圆片，但其中加热温度为 842°C ，时间为 80 小时，流过的氩气和氧气混合气流中的氩气与氧气的体积比为 $12:1$ ，流速为 250 毫升/分钟。烧结好的圆片在 $1/13$ 个大气压的氧分压下逐步冷却到室温，冷却速率约为 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。

烧结后的圆片稍有弯曲。这表明烧结刚低于熔点进行。按以上文相同的方法测定该试样的 X—射线衍射图、阻抗和线圈感应变化。测试结果示于图 16、图 17 和图 18。

正如图 16 所示，在 2θ 约 4.7° 出现衍射线，但在 2θ 约 5.7° 或 7.2° 没有衍射线，也就是 2θ 5.7° 或 7.2° 的衍射线强度与 2θ 4.7° 的强度比为 0。电阻从 110 K 急剧下降，在 107 K 降为 0。在同一温度范围内电感变化也相应地急剧下降。这些结果表明，该实施例所制造的铋系氧化物超导材料具有大比例 110 K 相。

实施例 12—14

按照 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ 的原子比为 $0.8 : 0.2 : 0.8 : 1.0 : 1.4$ 称量 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、和 CuO ，相应的化学式为



在玛瑙研钵中对原料进行充分混合。按与实施例 10 相同的方法烧结该混合物，但要按表 2 调整烧结温度，烧结时间和氧分压，并在冷却期间保持相同的氧分压。

实施例 12—14 所制试样的 X—射线衍射图示于图 19。在 2θ 约 4.7° 出现衍射线，在 2θ 约 5.7° 或 7.2° 几乎没有微弱的衍射线出现。这表明在每个试样中 110 K 相或 95 K 相所占比例

很大。

表 2

实施例	烧结温度 (°C)	烧结时间 (小时)	氧分压	衍射线的强度比 *1	
				5. 7°	7. 2°
1 2	8 4 2	3 6	0. 2	. 3	1. 3
1 3	8 2 8	3 6	0. 077	0. 0	0. 0
1 4	8 4 2	8 4	0. 077	0. 0	0. 0

*1 注 : 该比率是指与 2 θ 4. 7° 的衍射线强度的比。

实施例 1 :

按照 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu 的原子比为 0. 8 : 0. 15 : 0. 83 : 0. 89 1. 33 称量 Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃ 和 CuO, 相当于:

Bi_{0.2} Pb_{0.375} (Sr_{0.272} Ca_{0.292} Cu_{0.436})_{0.7625} O_α。

在玛瑙研钵中将它们充分混合。按与实施例 1 0 相同的方法烧结该混合物, 在冷却期间保持相同的氧分压。

该试样的 X—射线衍射图示于图 2 0。在 2 θ 约 4. 7° 有强烈的衍射线, 但在 2 θ 约 5. 7° 或 7. 2° 没有衍射线。即 2 θ 约 5. 7° 或 7. 2° 与 2 θ 约 4. 7° 的衍射线强度比为 0。在实施例 1 2—1 4 中, 于 2 θ 1 7° —1 8° 有较弱的衍射线, 这表示试样含有杂质。在本实施中在 2 θ、1 7. 8°、1 6. 5° 或 2 9. 9° 没有衍射线(这些衍射线标志杂质存在)。这表明该实施例试样是一

种由三Cu—O层结构组成的超导材料。

实施例 16 和 17

除了按

$\text{Bi}_{0.200} \text{Pb}_{0.037} (\text{Sr}_{0.259} \text{Ca}_{0.303} \text{Cu}_{0.438})_{0.763} \text{O}_x$ (实施例 16) 或

$\text{Bi}_{0.200} \text{Pb}_{0.037} (\text{Sr}_{0.245} \text{Ca}_{0.330} \text{Cu}_{0.425})_{0.763} \text{O}_x$ (实施例 17) 称量原料外, 按与实施例 11 相同的方法制造铋系氧化物材料。

测定这些试样的电阻与温度变化曲线。测试结果示于图 21。在 95 K 发现由于 95 K 相引起的显著的电阻下降。而在实施例 10 中没有如此的电阻下降。

2 θ 约 5.7° 和约 7.2° 的衍射线的强度相对于 2 θ 约 4.7° 衍射线强度分别为 2% 和 9%。尽管在 2 θ 约 5.7° 和约 7.2° 出现了衍射线, 但从图 21 的阻抗—温度曲线中可以看出并没有 80 K 相存在。出现这种现象的原因可能是 110 K 相和 95 K 相被连续地耦联的缘故。

比较例 4—8

除了按表 3 所列 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu 原子比的数据称量 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、和 CuO 和在冷却期间保持相同氧分压外, 按与实施例 11 相同的方法制造铋系氧化物。

试样的 X—射线衍射图示于图 22。在 2 θ 约 4.7° 出现强烈的衍射线。另外, 在 2 θ 约 5.7° 出现标志 80 K 相的衍射线以及标志杂质的衍射线。这表明该所制材料不仅仅由三 Cu—O 层结构组成。

表 3

比 较 例	在 $\text{Bi}_x \text{Pb}_y (\text{Sr}_u \text{Ca}_v \text{Cu}_w)_z \text{O}_c$ 中的							$2\theta 5.7^\circ$ 衍射线 强度比 ^{*1}
	x	y	z	u	v	w		
4	0.200	0.037	0.763	0.277	0.294	0.429		19.9
5	0.200	0.037	0.763	0.292	0.271	0.437		30.3
6	0.217	0.022	0.761	0.285	0.285	0.431		24.4
7	0.200	0.037	0.763	0.294	0.284	0.421		80.2
8	0.196	0.027	0.777	0.286	0.286	0.439		32.6

注^{*1} 指与 $2\theta 4.7^\circ$ 衍射线强度的比率。

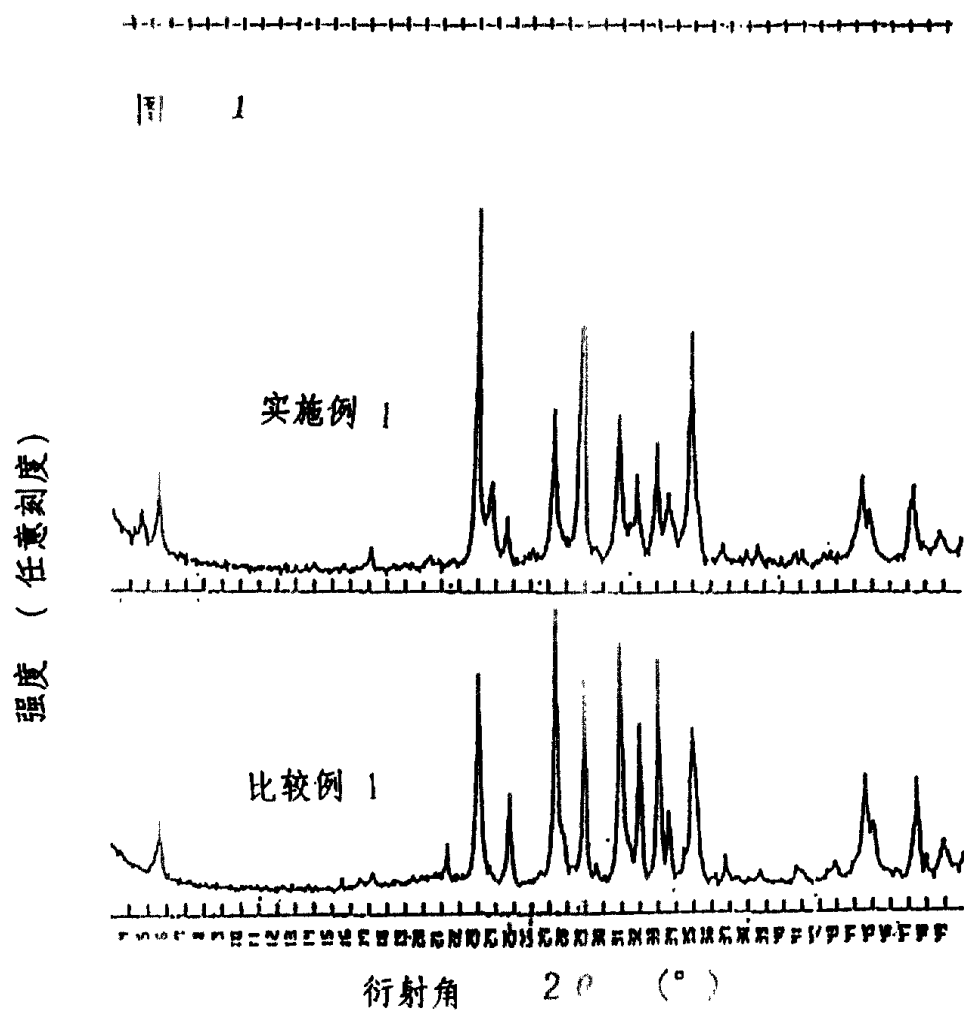


图 2

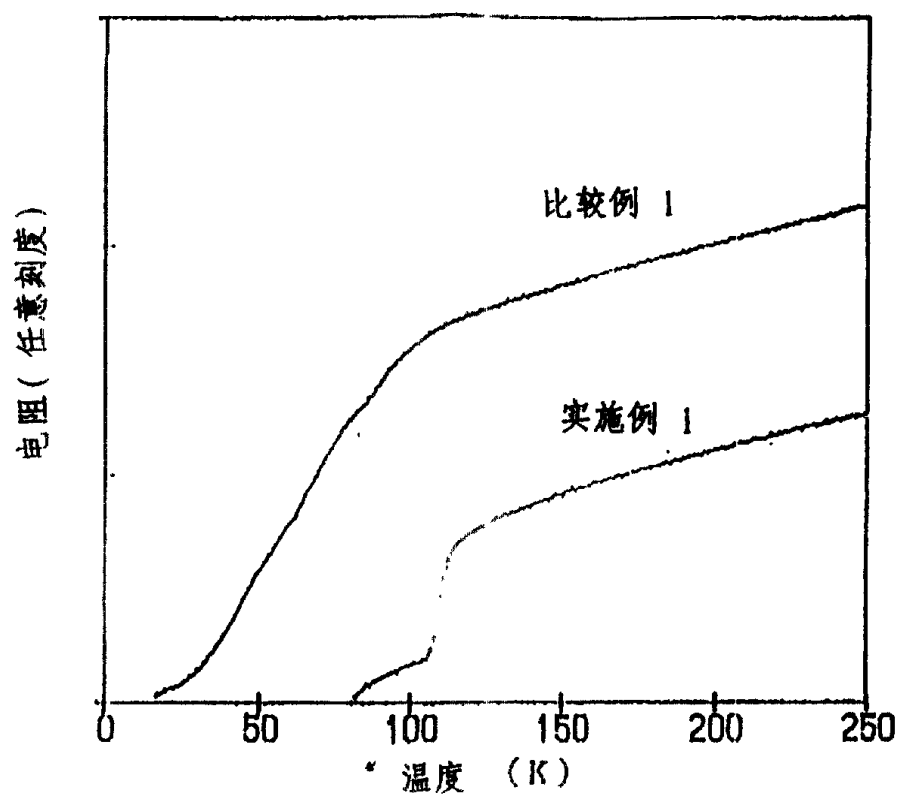
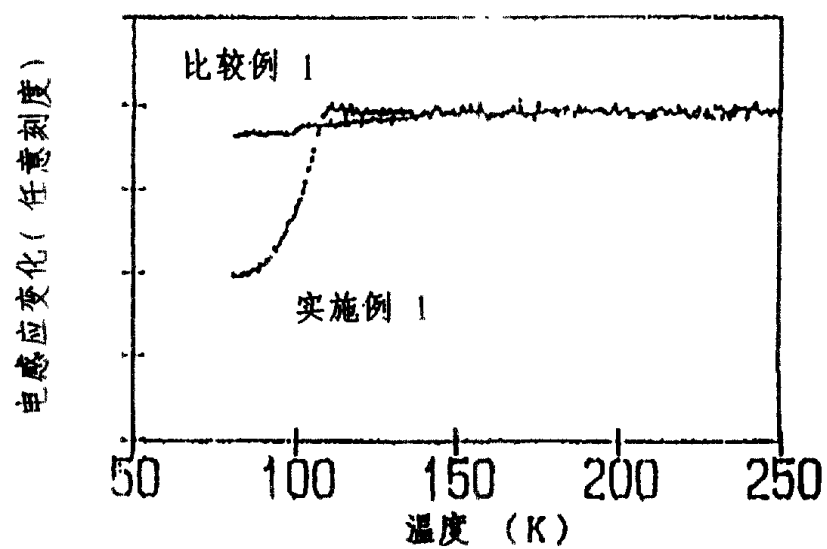


图 3



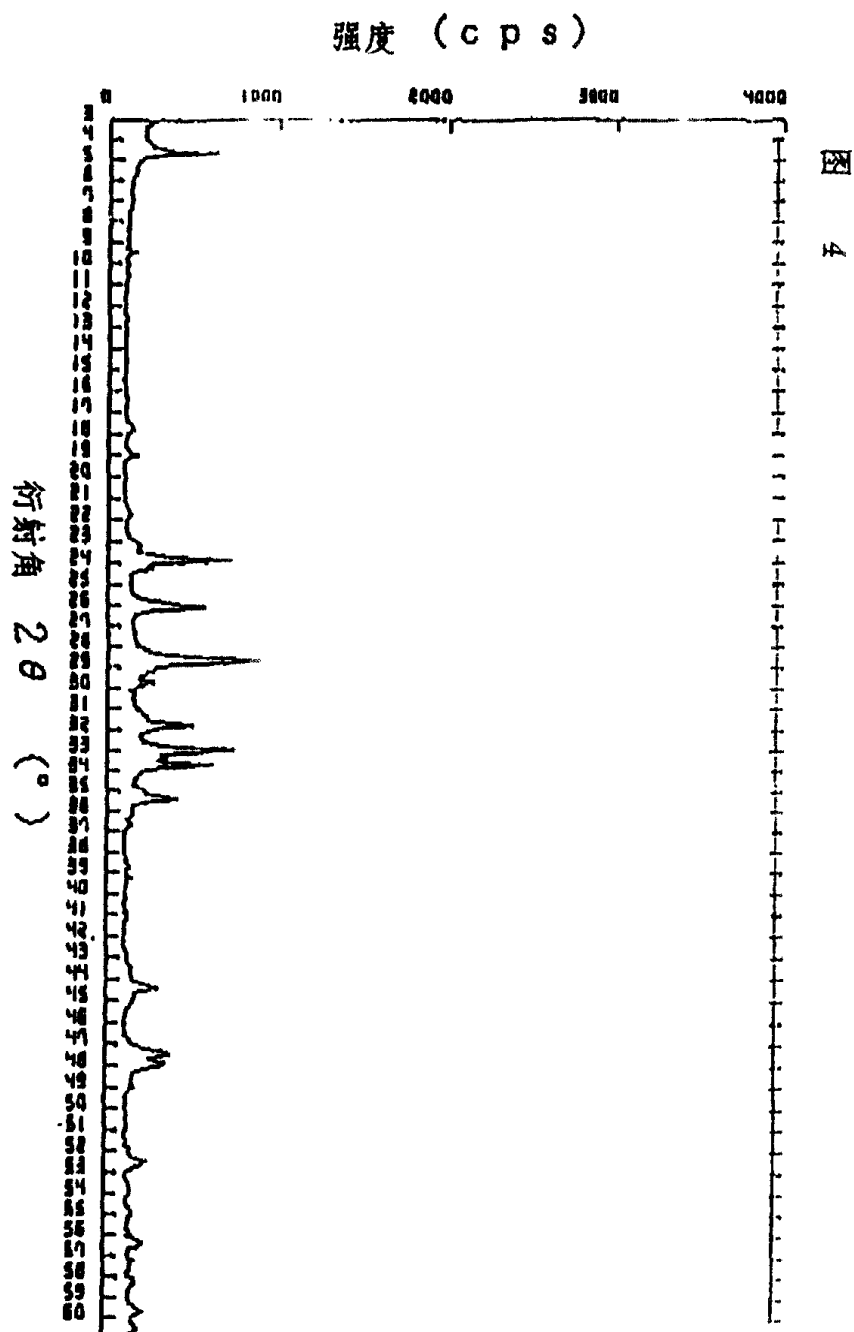
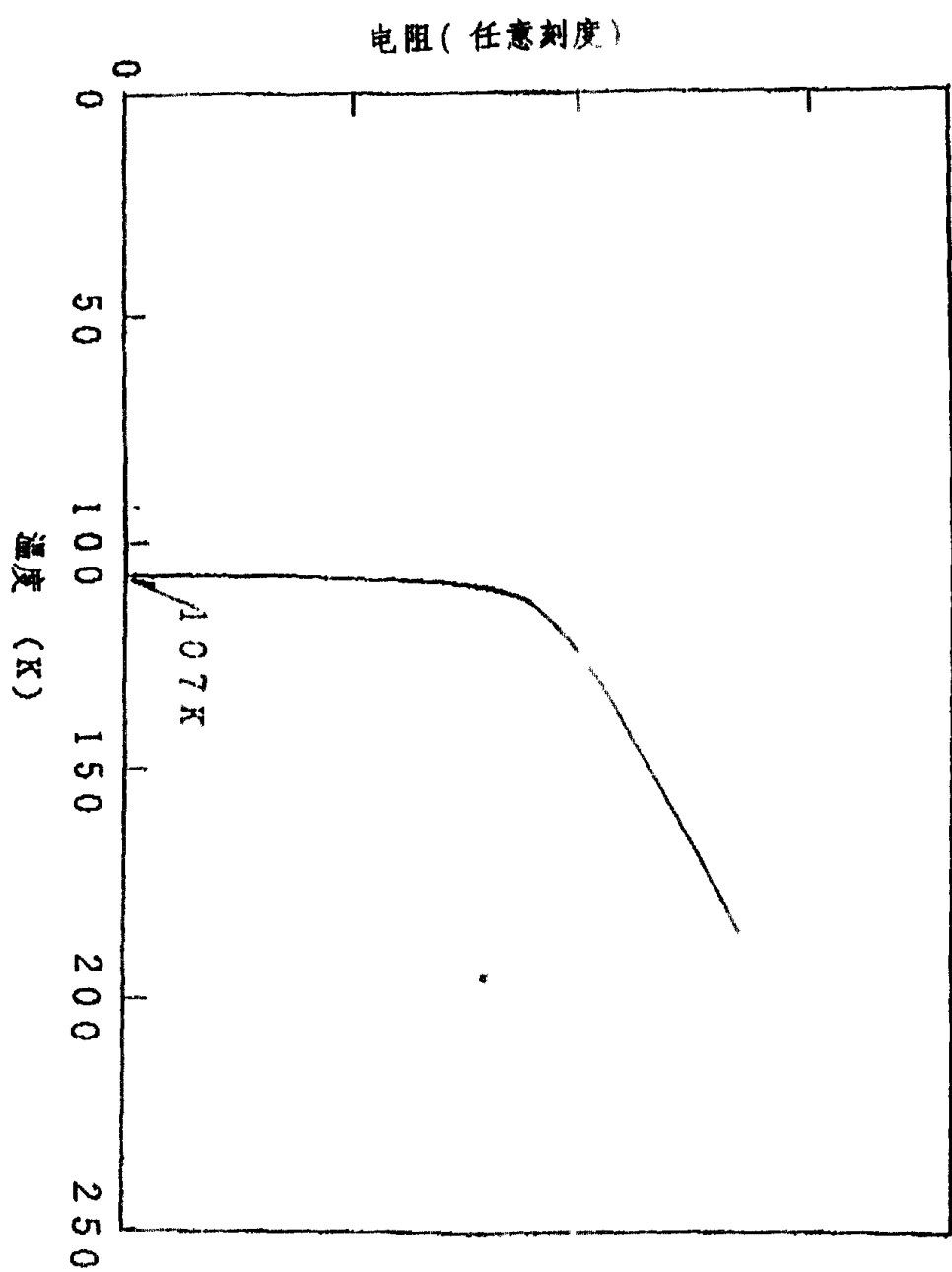
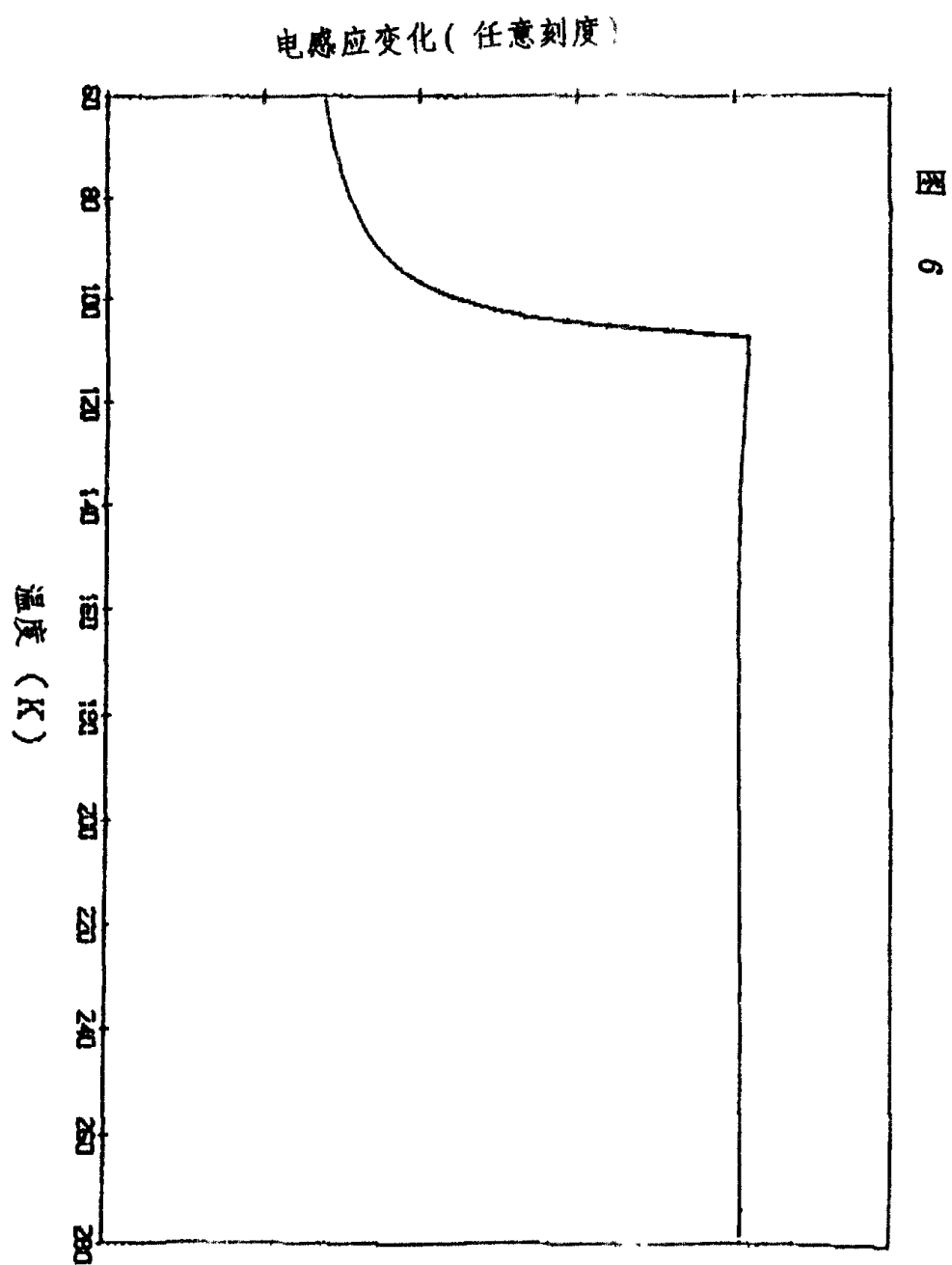
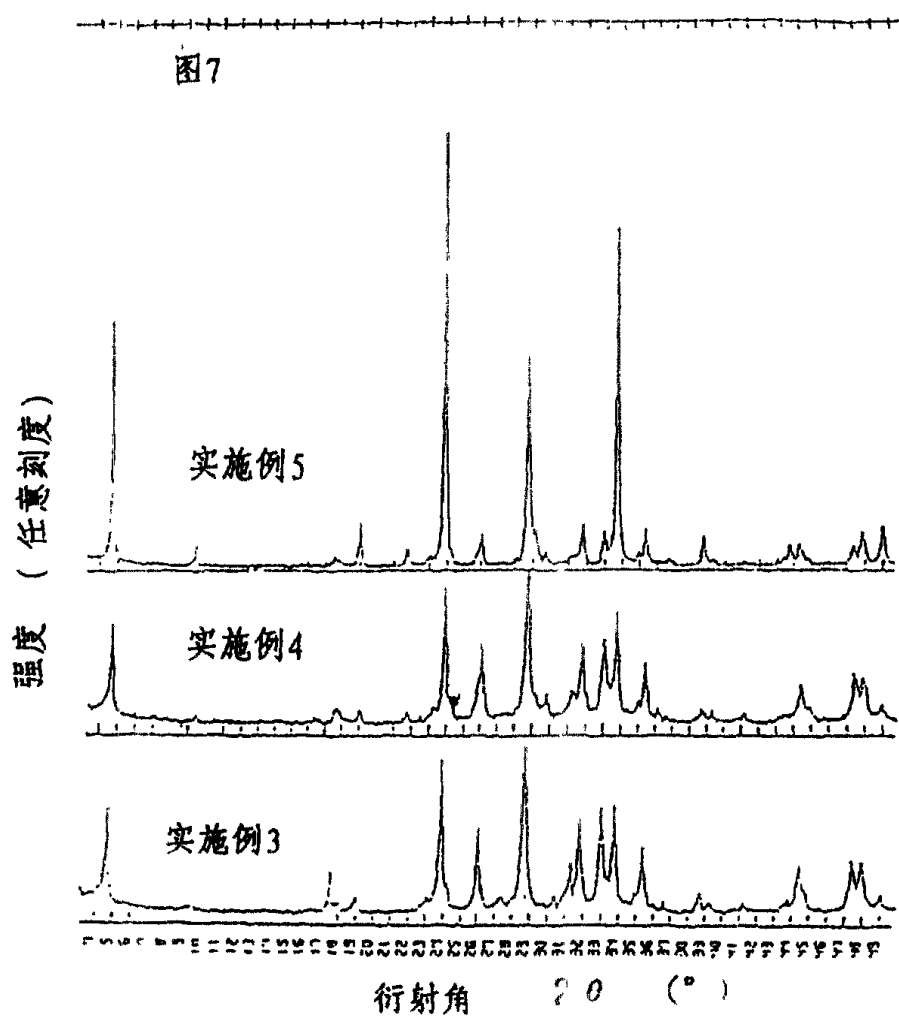


图 5



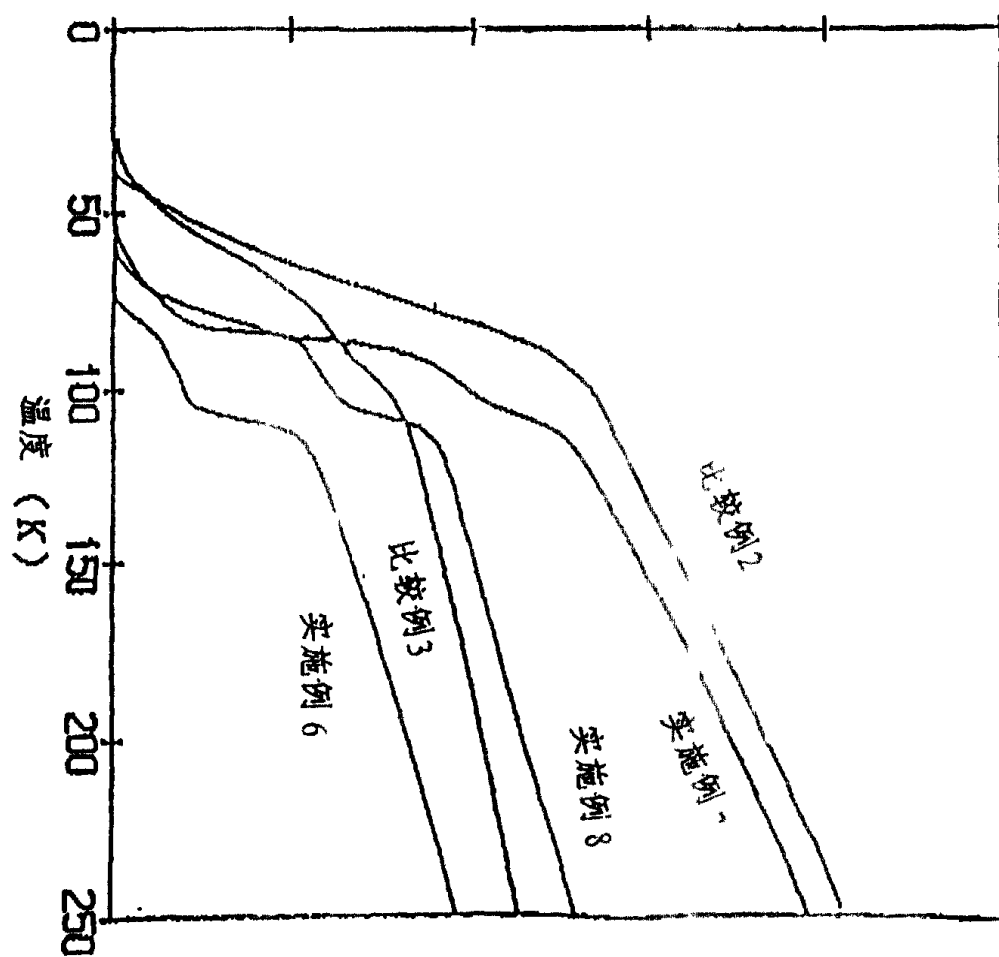




图

8

电阻 (任意刻度)



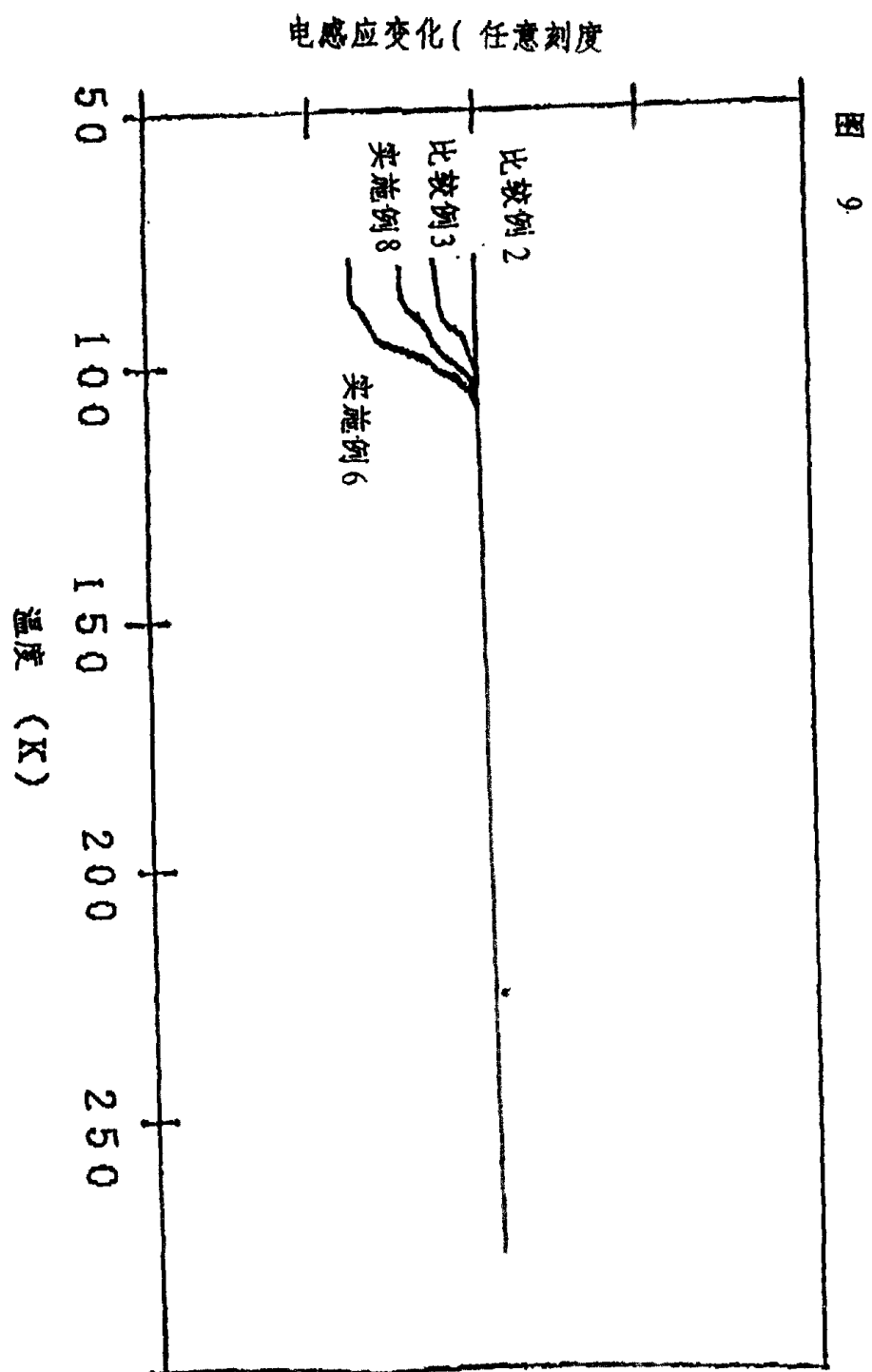
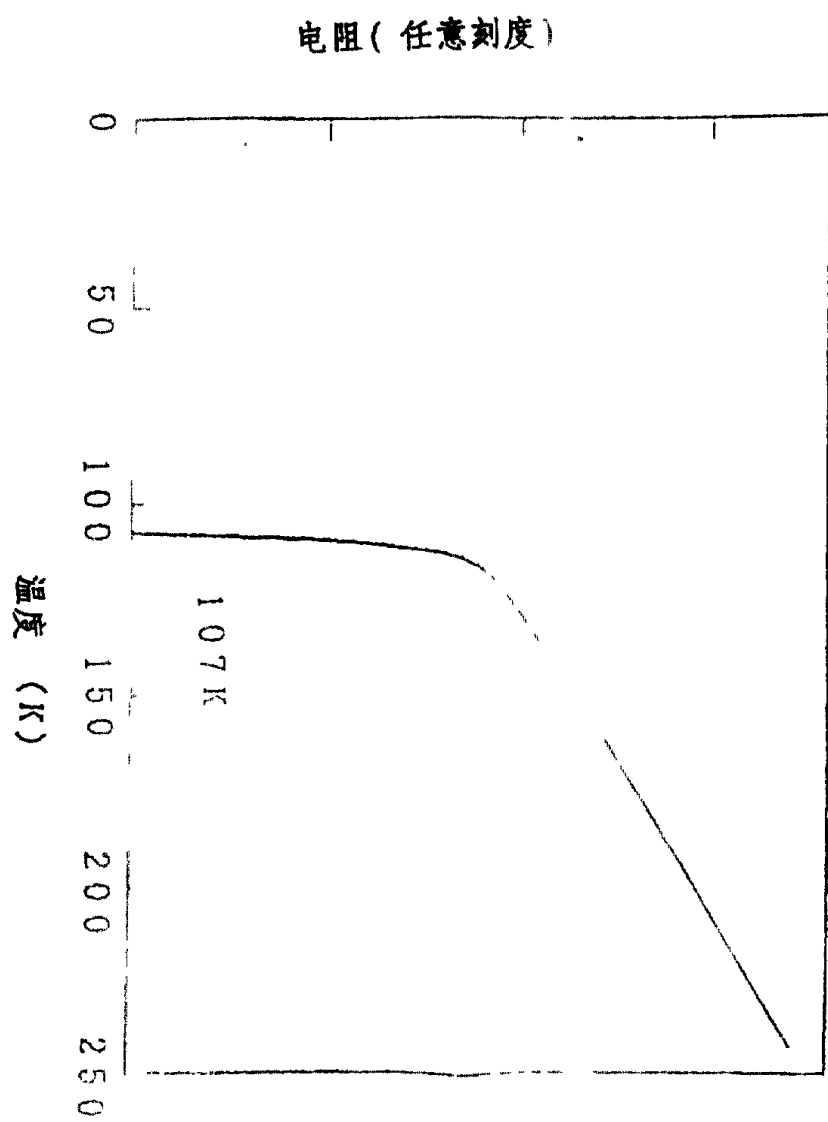


图 10



电感应变化(任意刻度)

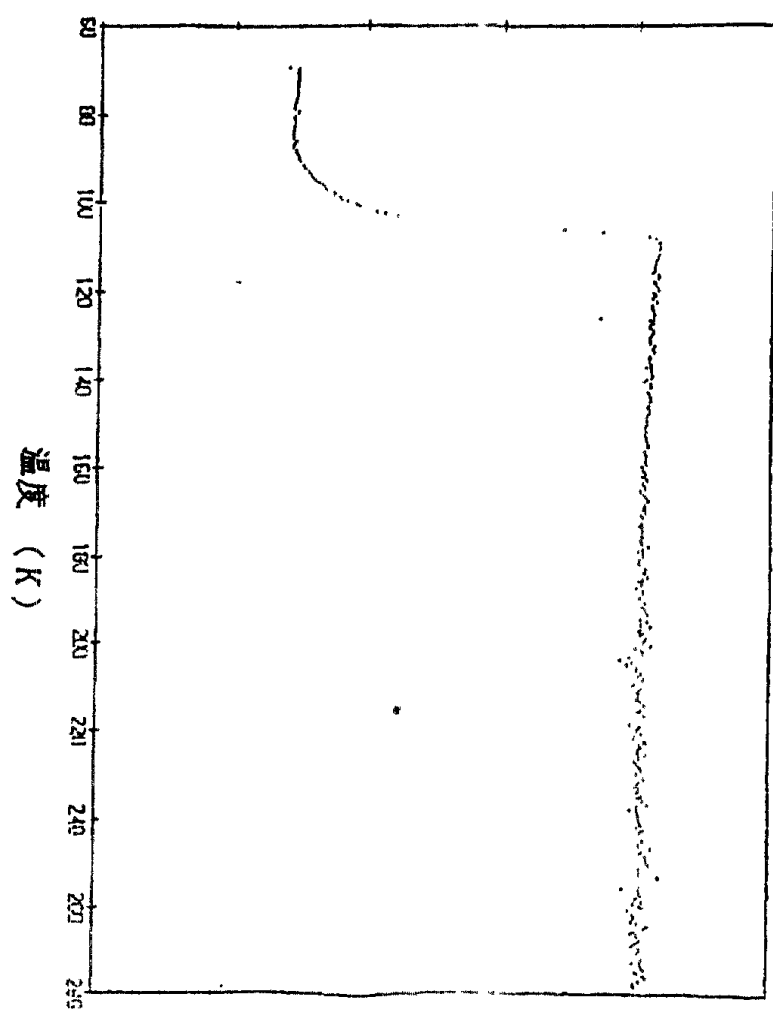
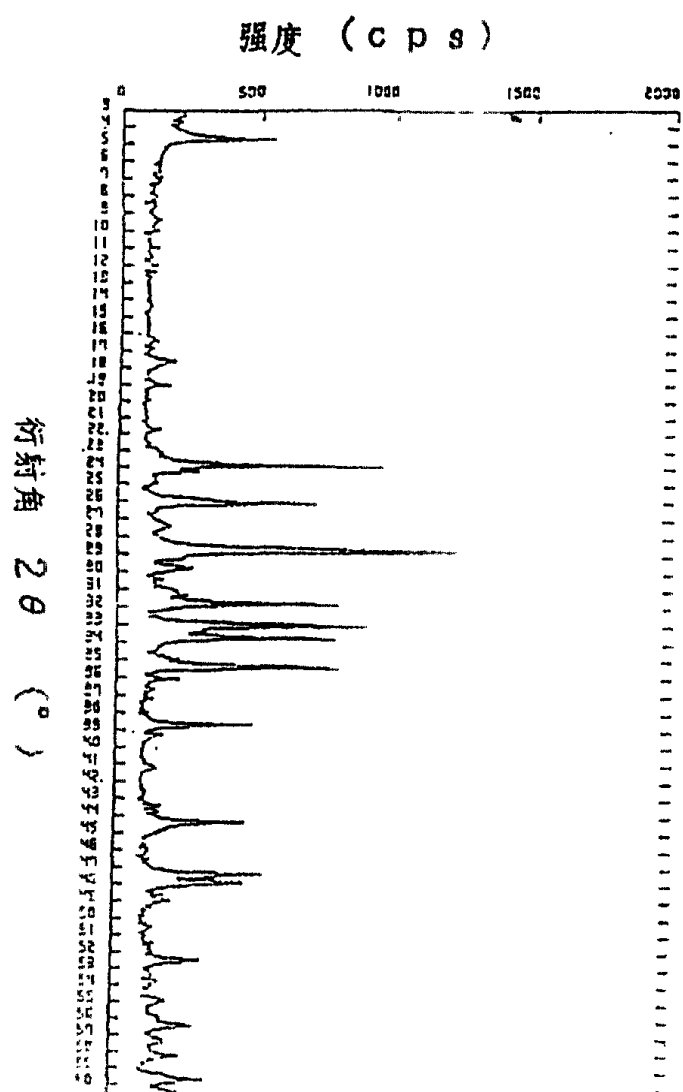


图 1.1

图 12



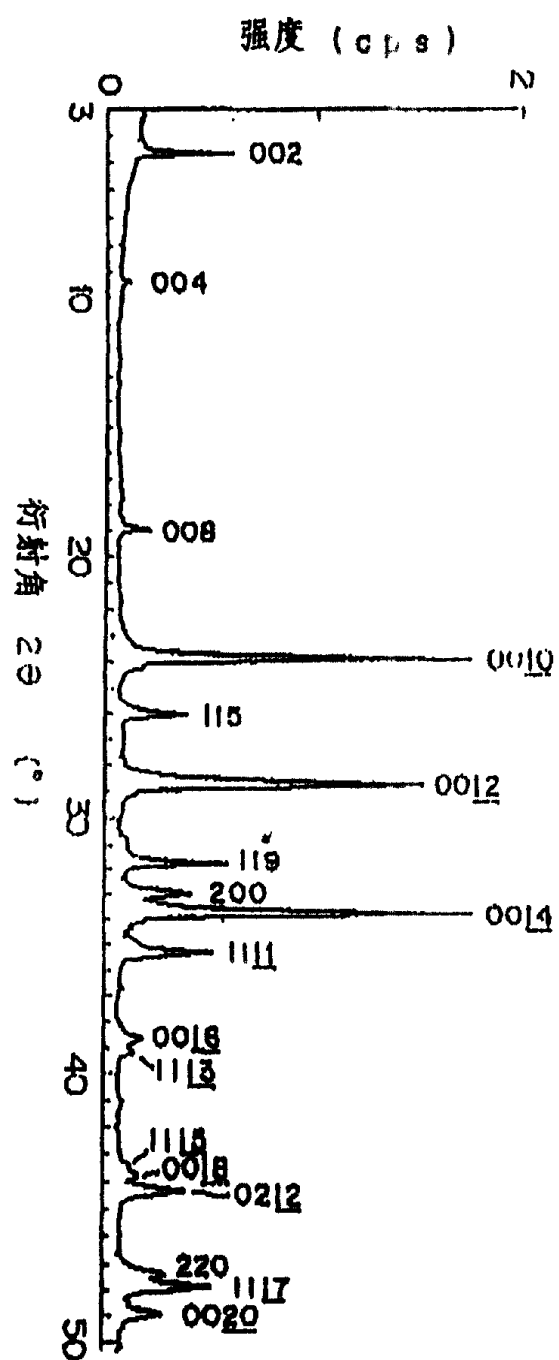
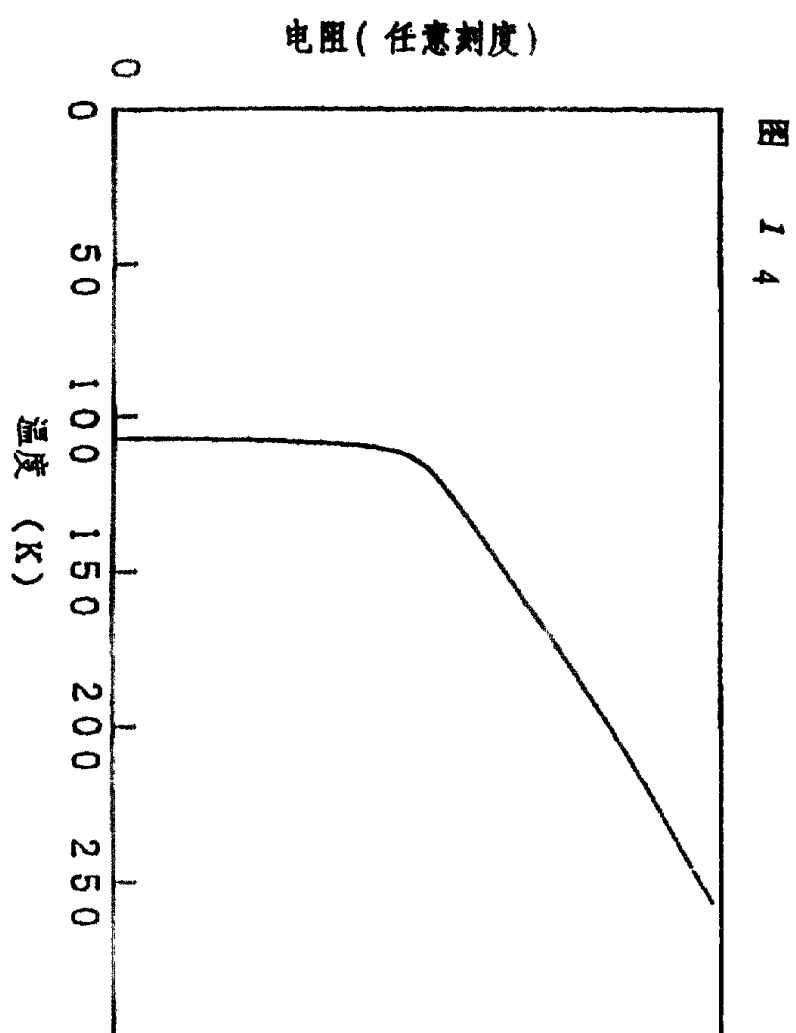
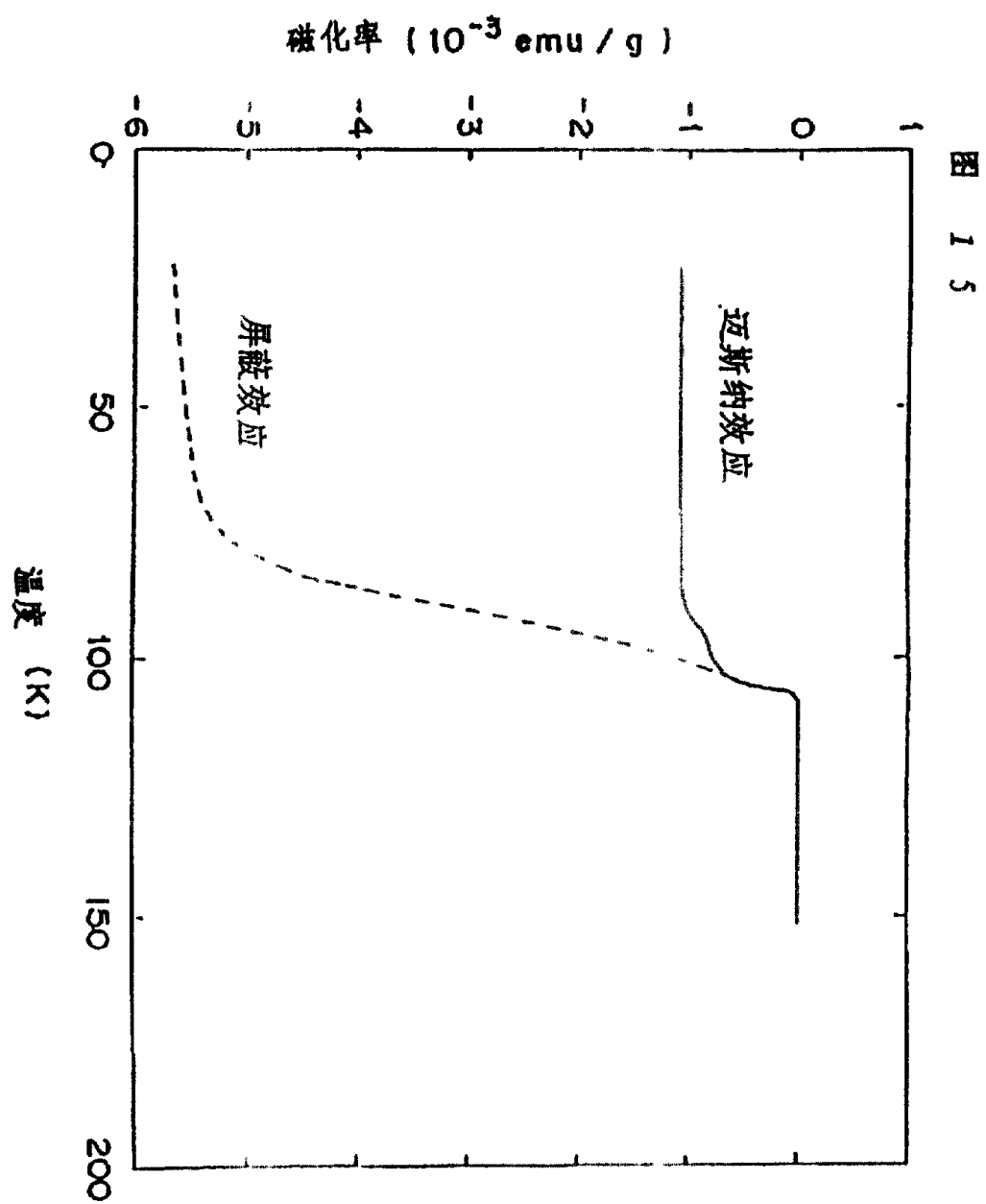


图 1 3





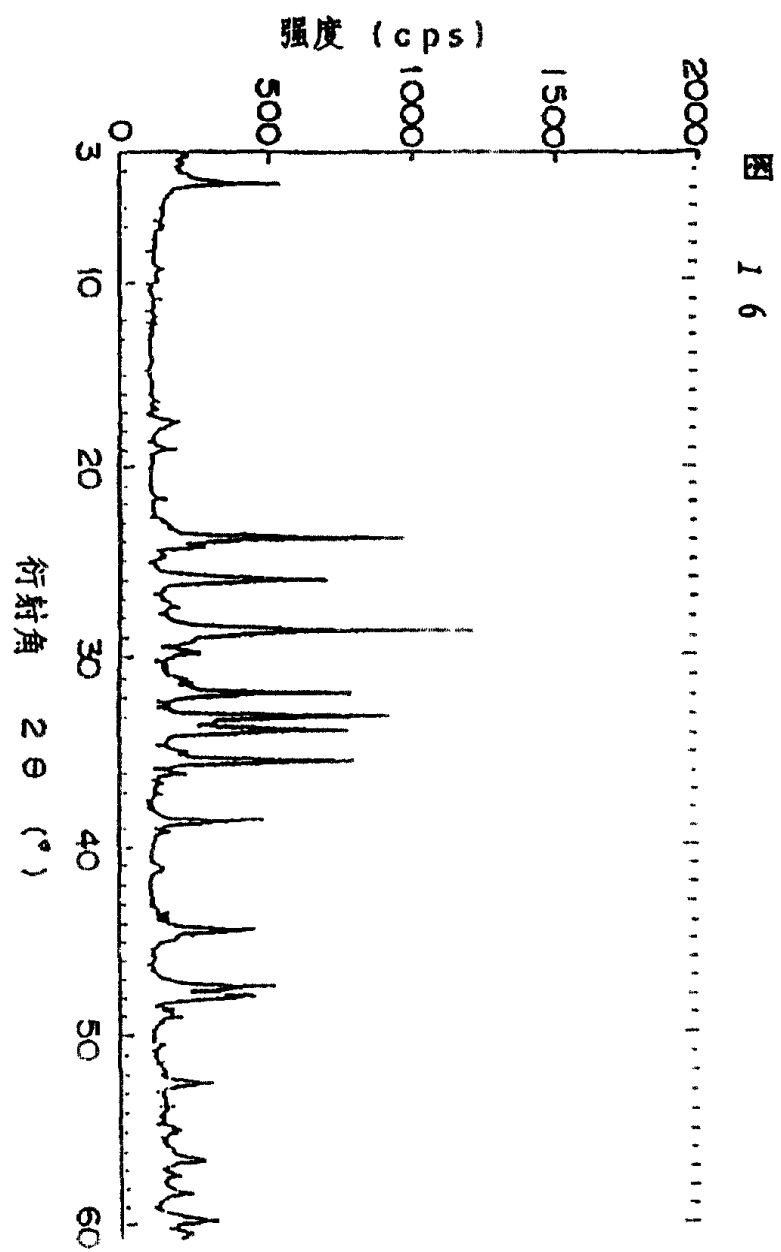


图 17

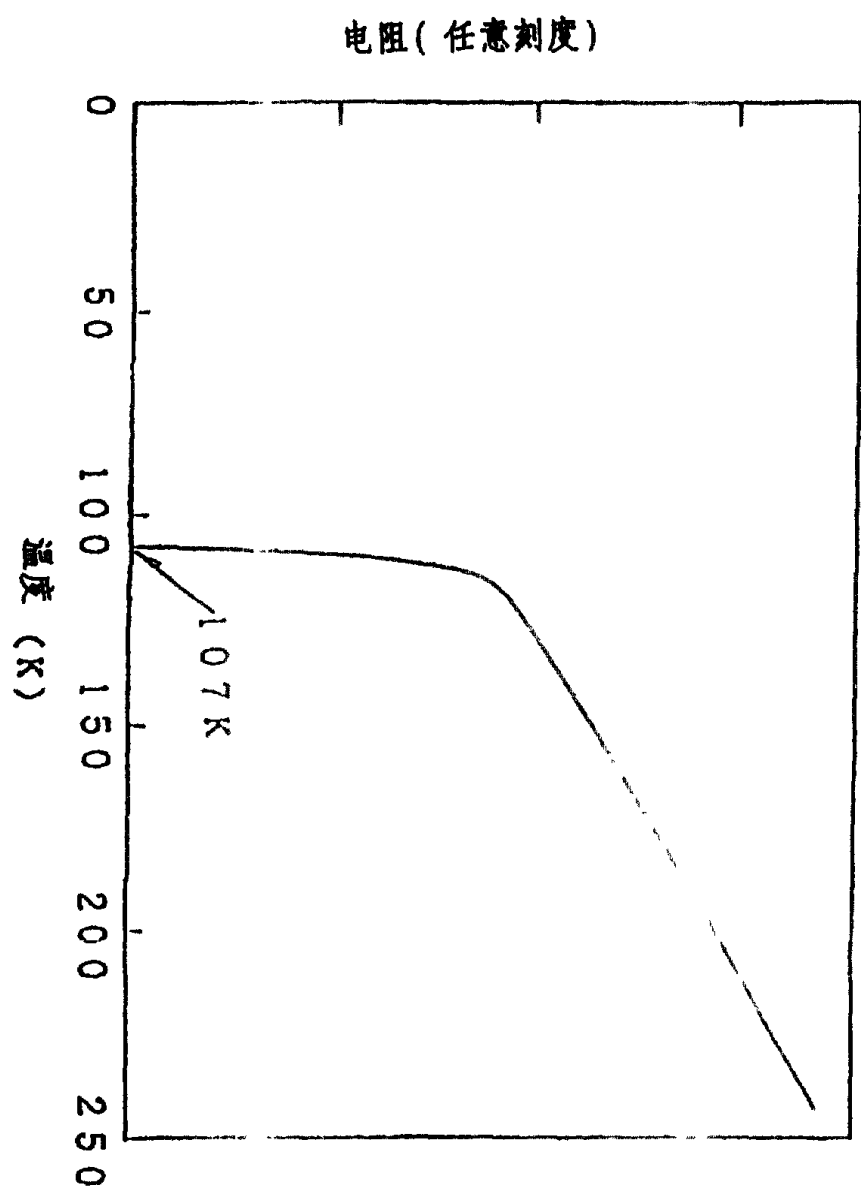


图 18

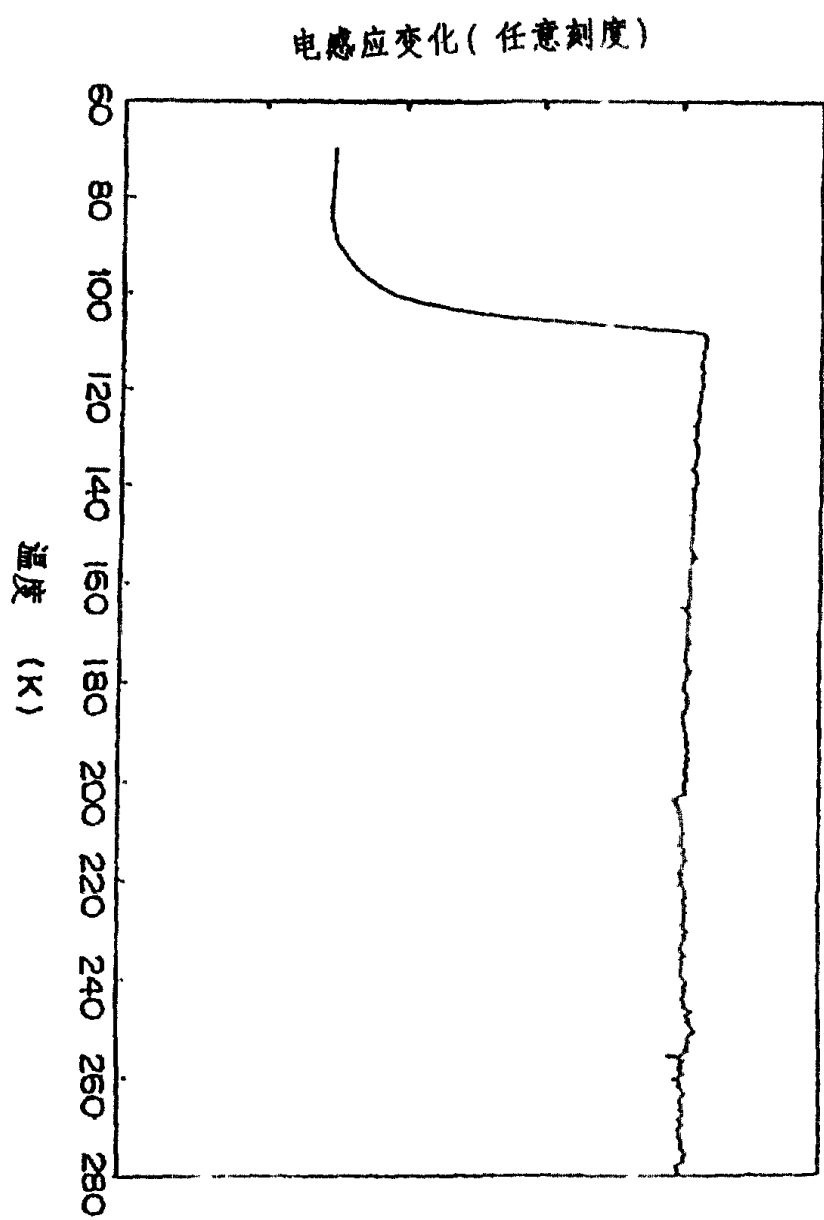


图19

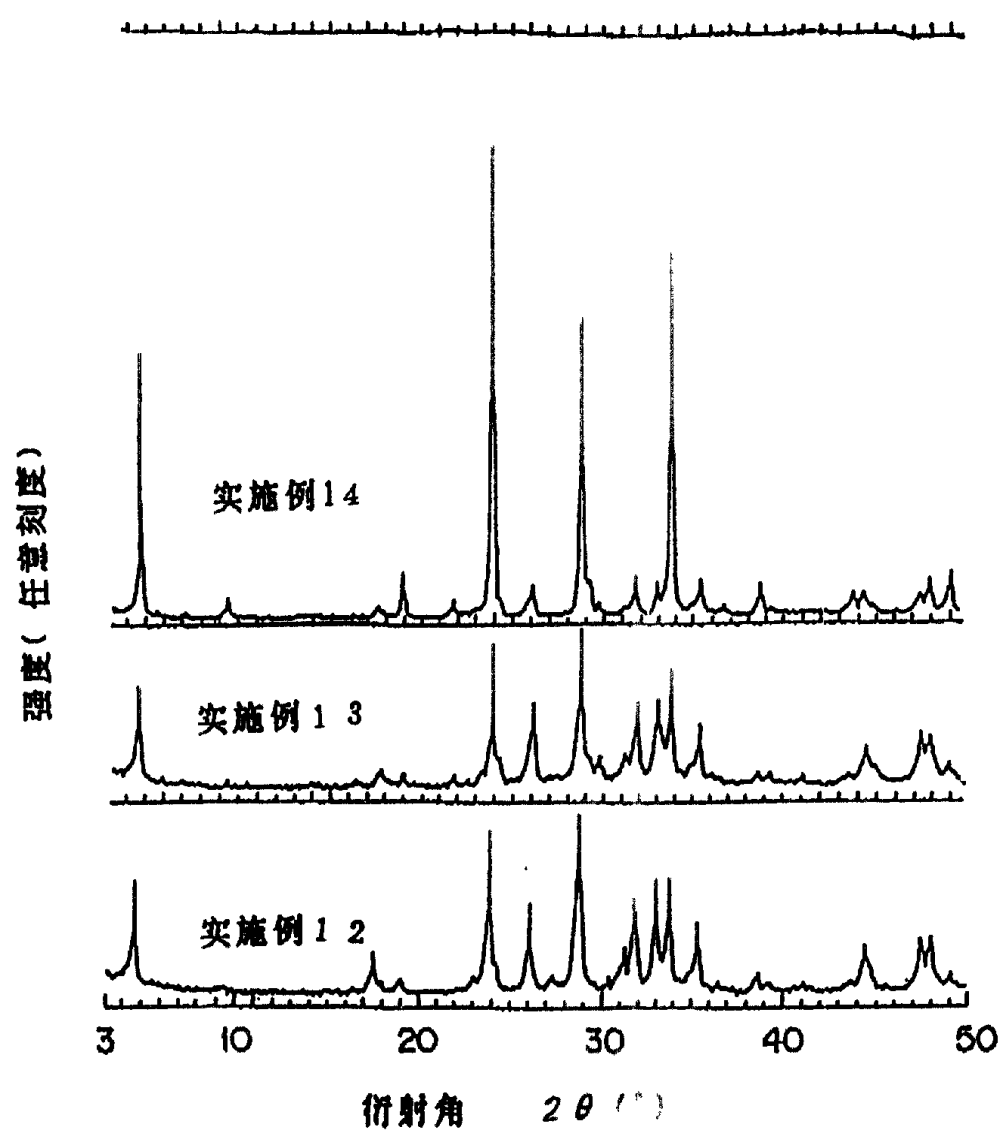


图 20

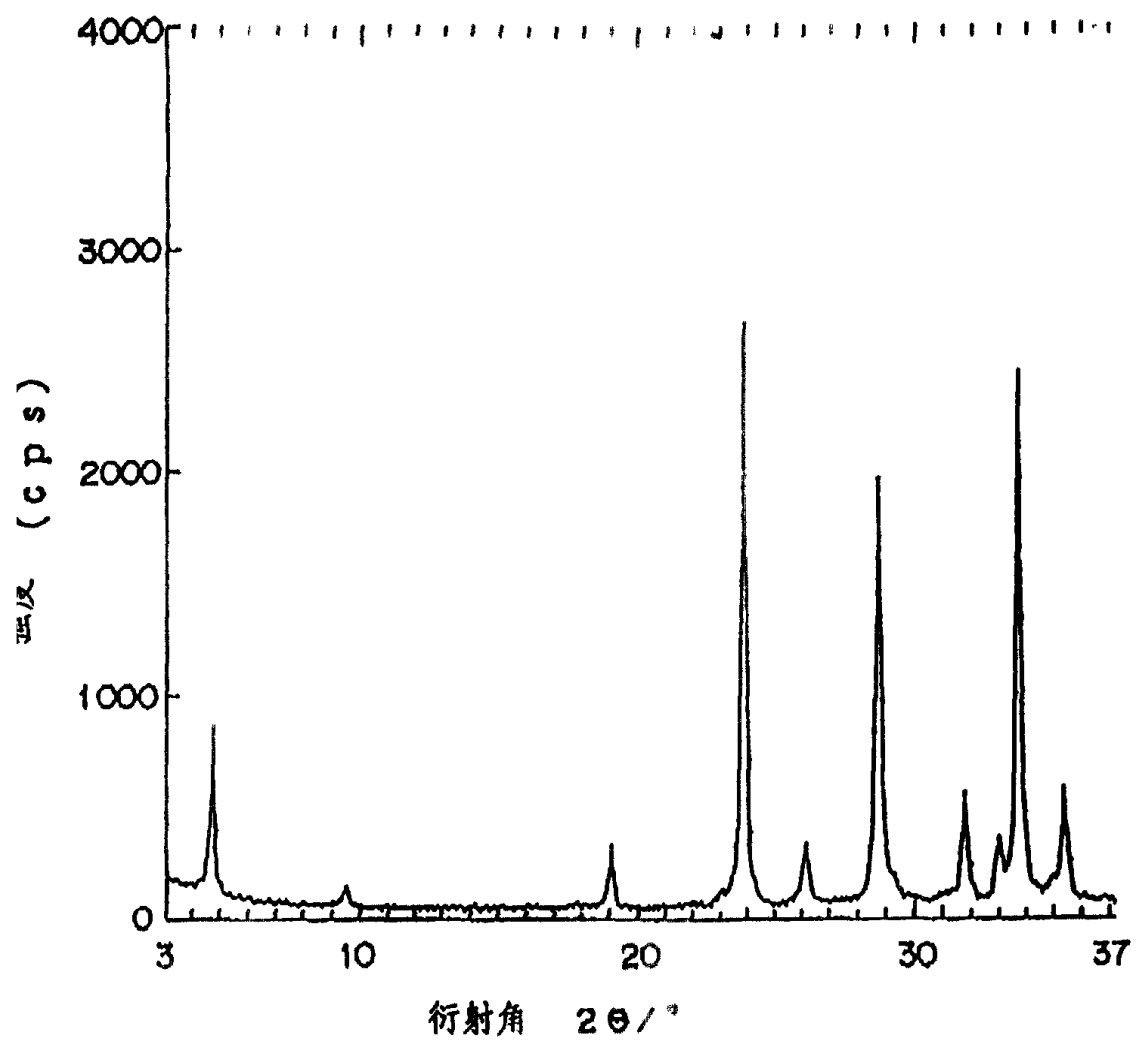


图 21

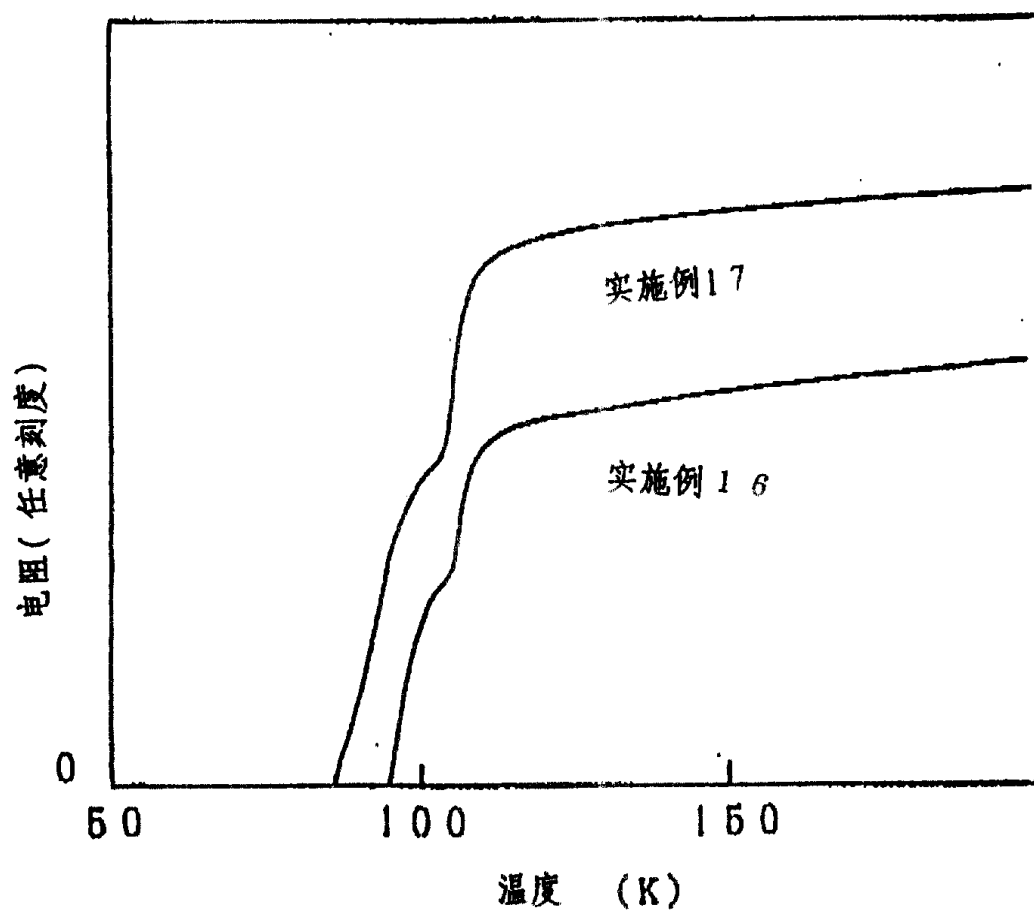


图 2 2

