

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87101149.2

[51]Int.Cl⁵

H01B 12/00

[45]授权公告日 1995 年 1 月 4 日

[24]颁证日 94.10.16

[21]申请号 87101149.2

[22]申请日 87.12.12

[30]优先权

[32]87.3.25 [33]JP[31]072481 / 87

[32]87.3.25 [33]JP[31]072483 / 87

[32]87.3.25 [33]JP[31]072487 / 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

代理人 杨九昌

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 超导陶瓷

[57]摘要

本发明涉及一种由稀土金属、碱土金属和铜组成的、其主要形式可由以下通式 (i) 表示的超导陶瓷材料



其中 $0.1 < X < 1$ $Y = 2.0-4.0$

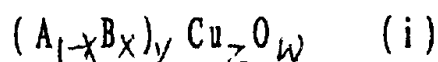
$Z = 1.0-4.0$ $W = 4.0-10.0$

A 是一种或多种稀土元素;当 A 是一种稀土元时, B 是一种以上碱土元素;而当 A 是一种以上稀土元素时, B 是一种或多种碱土元素。

本发明所提供的超导陶瓷材料采用了两种或多种稀土元素和 / 或两种或多种碱土元素,因而在形成多晶结构的同时形成若干大晶粒,由于晶粒间界面面积减少而具有较高临界温度,缺陷很少。

权 利 要 求 书

1. 一种具有以下通式的超导陶瓷,



式中: $0.1 < x < 1$

$$y = 2.0 \sim 4.0$$

$$z = 1.0 \sim 4.0$$

$$w = 4.0 \sim 10.0$$

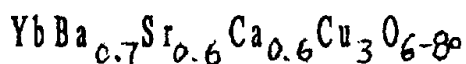
A 为一种或多种稀土元素; 当A 为一种稀土元素时, B 为一种以上的碱土元素; 当A 为一种以上的稀土元素时, B 为一种或多种碱土元素, 其中所说的超导陶瓷的一个单元晶胞包含由铜—氧原子构成的两层结构。

2. 按照权利要求1 的超导陶瓷, 其特征在于A 为一种稀土元素。

3. 按照权利要求2 的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式 $YbBaSrCu_3O_{6-\delta}$

4. 按照权利要求2 的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式 $YBaCaCu_3O_{6-\delta}$ 。

5. 按照权利要求2 的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式



6. 按照权利要求1 的超导陶瓷, 其特征在于A 为一种以上的稀土元素。

7. 按照权利要求6 的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式 $Y_{0.5}Yb_{0.5}BaSrCu_3O_{6-\delta}$ 。

8. 按照权利要求6 的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式 $Y_{0.5}Yb_{0.5}BaCaCu_3O_{6-\delta}$ 。

9. 按照权利要求1的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式 $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{6-8}$ 。

10. 按照权利要求1的超导陶瓷, 其特征在于所说的超导陶瓷具有化学计量式 $Y_{0.5}Yb_{0.5}Ba_2Cu_3O_6$ 。

11. 按照权利要求1的超导陶瓷, 其通式(ii)为

$$(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w \cdot (A_{1-x'}B'_{x'})_{y'}Cu_{z'}O_{w'} \quad (ii)$$

式中: $0.1 < x < 1$

$$0.1 < x' < 1$$

$$y = 2.0 \sim 4.0,$$

$$y' = 2.0 \sim 4.0,$$

$$z = 1.0 \sim 4.0,$$

$$z' = 1.0 \sim 4.0,$$

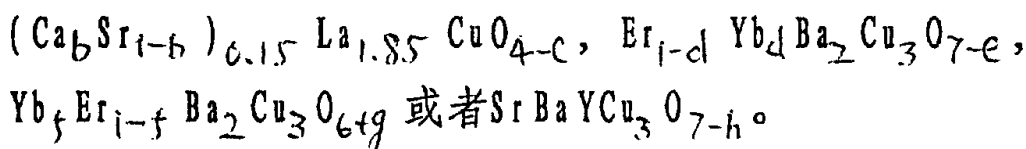
$$w = 4.0 \sim 10.0$$

$$w' = 4.0 \sim 10.0$$

A 为一种或多种稀土元素, B 和 B' 为两种或多种碱土元素。

12. 一种氧化铜超导陶瓷, 该超导陶瓷包括稀土金属原子、碱土金属原子、铜原子和氧原子并由一个层状结构形成该超导陶瓷中的一个单元晶胞包括由一种氧化铜形成的两层结构, 一种超导的载体沿着该结构流动。

13. 根据权利要求1的一种超导陶瓷, 其特征在于其通式是



超 导 陶 瓷

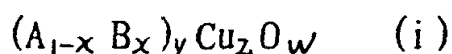
本发明涉及具有高临界温度的超导陶瓷。

先有技术曾提出过用诸如汞和铅之类的金属，和诸如NbNd、Nb₃Ge和Nb₃Ga 之类的金属间化合物，以及诸如Nb₃(Al_{0.8}Ge_{0.2}) 之类的三元材料作为超导体。美国专利US3,932,315 号介绍了另一种超导材料，即钡-铅-铋氧化物超导材料。然而，在这类传统的超导材料中，仅仅发生三维电子导电，因而这类传统超导材料的临界转变温度(T_c)不会超过25°K。

近年来，超导陶瓷已引起了广泛的兴趣，I B M 公司在苏黎士实验室的研究人员首先报导了一种新材料，即Ba-La-Cu-O型高温超导氧化物。此外，还提出了La-Sr-Cu(II)-O型超导氧化物。这种类型的超导材料看来似乎形成一种准分子晶体结构，其晶胞具有一层状结构，其中电子基本上作单维的运动。然而，这种超导材料的临界转变温度T_c低于30°K。

本发明旨在提供临界转变温度较以往更高的超导陶瓷，其缺陷很少，且其多晶结构中的界面面积较小。

本发明提供了一种超导陶瓷材料，这种材料最主要的形式可由以下通式表示：



其中： $0.1 \leq x < 1$

$$y = 2.0 \sim 4.0$$

$$z = 1.0 \sim 4.0$$

$$w = 4.0 \sim 10.0$$

A 为一种或多种稀土元素。当A 为一种稀土元素时，B 为一种以上碱土元素；而当A 为一种以上稀土元素时，B 为一种或多种碱土元素。

通式(i) 中，较为可取的是：

$$\underline{Y}=2.5\sim 3.5$$

$$\underline{Z}=1.5\sim 3.5 \text{ 和}$$

$$\underline{W}=6.0\sim 8.0 \text{ 。}$$

上述通式(i) 包括若干亚形(sub-species) 超导体陶瓷材料。其中之一可由以下通式来表示：

$$(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_w \cdot (A_{1-x'}B_{x'})_{y'}Cu_{z'}O_{w'} \quad (ii)$$

其中 $0.1 \leq \underline{X} < 1$

$$0.1 \leq \underline{X}' < 1$$

$$\underline{Y}=2.0\sim 4.0, \text{较为可取的是} 2.5 \sim 3.5,$$

$$\underline{Y}'=2.0\sim 4.0, \text{较为可取的是} 2.5 \sim 3.5,$$

$$\underline{Z}=1.0\sim 4.0, \text{较为可取的是} 1.5 \sim 3.5,$$

$$\underline{Z}'=1.0\sim 4.0, \text{较为可取的是} 1.5 \sim 3.5,$$

$$\underline{W}=4.0\sim 10.0, \text{较为可取的是} 6.0 \sim 10.0$$

$$\underline{W}'=4.0\sim 10.0, \text{较为可取的是} 6.0 \sim 8.0,$$

A 为一种或多种稀土元素。

B 和B'为两种或多种碱土元素。

通式(ii)的材料中包括其中A 为一种稀土元素，由YbBaSrCu₃O₆₋₈、YBaCaCu₃O₆₋₈和YbBa_{0.7}Sr_{0.7}Ca_{0.6}Cu₃O₆₋₈代表的材料；以及其中A 为一种以上的稀土元素、由Y_{0.5}Yb_{0.5}BaSrCu₃O₆₋₈和Y_{0.5}Yb_{0.5}BaCaCu₃O₆₋₈代表的材料。

通式(i) 的超导陶瓷材料的亚形之二可由以下通式表示：

$$(A_{1-x}(B_{1-2}B'_{\frac{2}{3}})_x)_yCu_zO_w \quad (iii)$$

式中 $0.1 \leq X < 1$

$$0 < q < 1$$

$\underline{Y} = 2.0 \sim 4.0$, 较为可取的是 $2.5 \sim 3.5$,

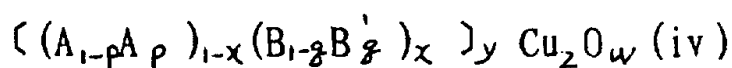
$\underline{Z} = 1.0 \sim 4.0$, 较为可取的是 $1.5 \sim 3.5$,

$\underline{W} = 4.0 \sim 10.0$, 较为可取的是 $6.0 \sim 8.0$

A 为稀土元素,

B 和 B' 为不同的碱土元素。

(i) 的亚形之三可由以下通式表示:



式中 $0.1 \leq X < 1$,

$$0 < p < 1,$$

$$0 < q < 1,$$

$\underline{Y} = 2.0 \sim 4.0$, 较为可取的是 $2.5 \sim 3.5$,

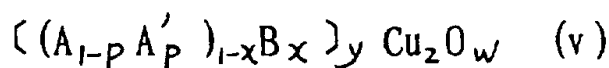
$\underline{Z} = 1.0 \sim 4.0$, 较为可取的是 $1.5 \sim 3.5$,

$\underline{W} = 4.0 \sim 10.0$, 较为可取的是 $6.0 \sim 8.0$,

A 和 A' 为不同的稀土元素,

B 和 B' 为不同的碱土元素。

(i) 的亚形之四可由以下通式表示:



式中 $0.1 \leq X < 1$,

$$0 < p < 1,$$

$\underline{Y} = 2.0 \sim 4.0$, 较为可取的是 $2.5 \sim 3.5$,

$\underline{Z} = 1.0 \sim 4.0$, 较为可取的是 $1.5 \sim 3.5$,

$\underline{W} = 4.0 \sim 10.0$, 较为可取的是 $6.0 \sim 8.0$,

A 和 A' 为不同的稀土元素,

B 为碱土元素。

通式(v)材料的例子为 $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{68}$ 和 $Y_{0.5}Yb_{0.5}Ba_2Cu_3O_{6-8}$ 。

图 1 为类钙钛矿型结构超导陶瓷的透视图。

上述通式中，除非另有合理的说明或前后关系不允许，A、A'、B 和 B' 的每一个均可共同使用，即：A 可代表任何序数的稀土元素 A_1 、 A_2 、 $A_3 \cdots A_n$ ，依次类推。

这里所用的术语“稀土元素”的含意须与“Chambers Dictionary of Science and Technology”中给出的含意相同，就是指原子序数 57 至 71 的镧系元素以及钪（原子序数 21）和钇（原子序数 39），即：La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Tm、Yb、Lu、Sc 和 Y。碱土金属是指属于周期表的 2A 族的元素，即：Be、Mg、Ca、Sr、Ba 和 Ra。

超导材料具有类钙钛矿型结构，其晶胞由附图图 1 图解说明。图 1 中，铜原子 2 和 8 分别被棱锥形排列的 5 个氧原子 5 所包围；在两个棱锥体之间，位于中心的铜原子 3 被四个氧原子（其中两个氧原子位于环绕铜原子 2 和 8 的棱锥体的锥顶）和两个空位 7 所包围。稀土元素 1 的原子位于晶胞的角上，碱土金属 4 的原子位于晶胞的棱边。图中所示的结构可表示为 $(YBa_2)Cu_3O_{7-x}$ 在这个结构中，超导电性产生于层状结构中的电子，这种结构是由环绕每个中心铜原子的四个氧原子 3 而形成的。

在本发明之前的超导陶瓷，例如在 $La_{2-x}Sr_xCuO$ 中，超导陶瓷载流子是藉碱土元素（Sr）部分取代稀土原子（La）的位置而产生的。这种载流子藉类钙钛矿结构失去一些氧原子而产生。

这种超导陶瓷的结构特征已清楚描述于图 1 中。含有铜原子 2 的上下平面提供了超导电流的通道。该陶瓷结构具有两层超导通道。而含铜原子 3 的中间平面层则提供了载流子。

本发明的超导陶瓷同先有技术的超导陶瓷一样，具有一种类钙钛矿型结构。然而，本发明的超导陶瓷中采用了两种或多种稀土元素和 / 或两种或多种碱土元素，以致在形成多晶结构的同时形成若干大晶粒，这样，由于晶粒间界面面积的减少，而提高了临界转变

温度。当然，理想的结构是单晶体。本发明制造的超导陶瓷的临界温度范围是由至少 50K 至 107K。制成这种在液氮温度表现出超导性，即临界温度高于 77K 的陶瓷是较易实现的。

超导陶瓷可很方便地生产。例如，首先，在球磨机中，按照规定的化学计量，将纯度为 99.9% 或 99.99% 的氧化物和（如果需要的话）碳化物研磨成粉末，并一起混合。然后，将粉末压制成小片，接着，细磨并再次压制成小片。最后，在高温下将小片烧结。

以下实施例说明了本发明。虽然这些实施例不包括可用于生产本发明材料的所有元素组合，但是其他组合也可有效地形成改良的超导材料。

实施例 1

将全部呈细粉末状、纯度为 99.95% 或更高的 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 和 CuO 按式 (ii) 所要求的比例进行混合，这里， $X = 0.67$ ($A : B = 1 : 2$)； $X' = 0.33$ ($A : B' = 2 : 1$)； $Y = 1.0$ ； $Y' = 1.0$ ， $Z = 3.0$ ； $Z' = 3.0$ ； $W = 6$ 至 8 ； $W' = 6$ 至 8 ； A 为钇； B 为钡； B' 为钙 ($B : B' = 1 : 1$)。在研钵内将这些材料充分地混合，装进包裹，压制成直径为 10mm、厚度为 3mm 的小片。

然后，在氧化气氛下，例如在空气中，于 $500 \sim 900^\circ C$ ，例如于 $700^\circ C$ ，对小片烧固 8 小时。然后，在研钵内将小片研磨成粉末，其平均颗粒半径小于 $10\mu m$ 。再次封入包裹，并在高温时，于 $50kg/cm^2$ 的压力下，再次压制粉末成小片。在氧化气氛下，例如在空气中，于 $500 \sim 900^\circ C$ ，例如于 $900^\circ C$ 时，将小片烧固 10~50 小时，例如 15 小时。最后，于 $600 \sim 1100^\circ C$ 时，

例如于 800 °C 时，在含有少量氧气的氧气/ 氩气的混合气中，加热 3 ~ 30 小时，例如 20 小时，使小片还原。最后终于观察到一种新的结构。这种材料可由化学计量的化学式 $\text{YBaCaCu}_3\text{O}_{6.8}$ 表示。

研究了温度与这种小片状材料的电阻率之间的关系。可以看到，当温度下降至低于 104 °K (临界转变的起始温度) 时，开始出现向超导态的相变；93 °K (T_{co}) 时，观察到电阻消失。

实施例2

将全部呈细粉末状、纯度为 99.95% 或更高的 Yb_2O_3 、 BaCO_3 、 Sr_2O_3 和 CuO ，按式 (ii) 所需要的比例进行混合，这里， $\underline{X}=0.67$ ($A:B=1:2$)； $\underline{X}'=0.33$ ($A:B=2:1$)； $\underline{Y}=1.0$ ； $\underline{Y}'=1.0$ ； $\underline{Z}=3.0$ ； $\underline{Z}'=3.0$ ； $\underline{W}=6$ 至 8； $\underline{W}'=6$ 至 8，A 为钇，B 为钡，B' 为锶 ($B:B'=1:1$)。接着采用例 1 所述的步骤。生成的材料可由化学计量的化学式 $\text{YbBaSrCu}_3\text{O}_{6-8}$ 表示。

研究了温度与这种小片状材料的电阻率之间的关系。当温度降至低于 109 °K (临界转变起始温度) 时，观察到向着超导态的相变，97 °K (T_{co}) 时，观察到电阻消失。

实施例3

重复实施例 2 的步骤，但用 Ca (作为 CaCO_3 引入) 取代 30% 的 Ba 和 Sr。结果，使临界转变起始温度进一步提高了 3 ~ 5 °K。所得到的材料可由化学计量的化学式 $\text{YbBa}_{0.7}\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.6}\text{Cu}_3\text{O}_{6-8}$ 表示。

实施例4

按式 (ii) 所要求的比例，将全部呈粉末状、纯度为 99.95% 或更高的 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 和 CuO 混合，这里 $\underline{X}=0.33$ ($A:B=2:1$)； $\underline{X}'=0.66$ ($A:B=1:2$)； $\underline{Y}=1.0$ ； $\underline{Y}'=1.0$ ； $\underline{Z}=3.0$ ； $\underline{Z}'=3.0$ ； $\underline{W}=6$ 至 8； $\underline{W}'=6$ 至 8，A 为钇，A' 为镱，B 为钡，B' 为钙 ($B:B'=1:1$ ； $A:A'=1:1, 1:2$ ，或 $1:5$)。在研钵中充分地混合这些材料，将其装进包囊，压制 (3 kg/cm^2) 成直径为 10 mm、厚度为 5 mm 的小片。然后，在氧化气氛下，例如在空气中，于

500~1000℃，例如于700℃，将小片烧固8小时。

然后，在研钵中将小片研磨成粉末，其平均颗粒半径小于 $10\mu\text{m}$ 。将粉末再封入包囊，并于300℃~800℃，在 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下，再次压制成小片。在氧化气氛下，例如在空气中，于500~900℃，例如900℃，将小片烧固10~50小时，例如15小时。在这种小片中，除了观察到具有通常的类钙钛矿型结构外，还观察到一种不同的结构。最后，在含有少量氧气的氧气/氩气混合气中，在600~1100℃，例如在800℃下，加热3~30小时，例如20小时，使小片还原。最后终于清楚地观察到一种新结构。这种材料可由化学计量的化学式 $\text{Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{BaCaCu}_3\text{O}_{6-\delta}$ 表示。

研究了温度与这种小片状材料电阻率之间的关系。当温度降至低于107°K时，观察到向着超导态的相变，101°K(T_{c0})时，观察到电阻消失。

实施例5

重复实施例4的步骤，但用钆(作为 Gd_2O_3 引入)和铈取代钇和钇，并且 $\underline{X}:\underline{X}'=1:1$, $\underline{Y}:\underline{Y}'=1:1$ 。分别在104°K和84°K时，观察到临界转变起始温度 T_c 和电阻变为零或实质为零的温度 T_{c0} 。这种材料可由化学计量式 $\text{Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{BaSrCu}_3\text{O}_{6-\delta}$ 表示。

实施例6

重复实施例4的步骤，但用Nb(作为 Nb_2O_5 引入)取代30%的Y和Yb。这样，临界转变起始温度进一步提高了3~5°K。

实施例7

按式(i)所需的比例，将纯度为99.95%或纯度更高的、全部呈细粉末状的 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 Sr_2O_3 和 CuO 混合，这里 $\underline{X}=0.67$ ($A:B=1:2$)； $\underline{Y}=1.0$ ； $\underline{Z}=3.0$ ； $\underline{W}=6$ 至8，A为钇和铈，B为钡(Y:Yb为1:1, 1:2或1:5)。在研钵中充分地混合这些材料，将其封入包囊，并压制($3\text{kg}/\text{cm}^2$)

成直径为10mm、厚度为3mm 的小片。然后，在氧化气氛下，例如在空气中，于500 ~1000℃，例如于 700℃，将小片烧固8 小时。

然后，在研钵中将小片研磨成平均颗粒半径小于10μm 的粉末。将粉末再封入包囊，并在50mg/cm² 压力下，于 300~500℃，例如于 400℃，再次压制成小片。升温有益于减少小片中的缺陷。然后，在氧化气氛中，例如在空气中，于 500~1000℃，例如于 900℃，将小片烧固10~15小时，例如15小时。最后，在含有少量氧气的氧气/ 氩气混合气中，于 600~1100℃，例如于 800℃，加热3-30小时，例如20小时，使小片还原。最后终于清楚地观察到一种新结构。这种材料可由化学计量的化学式 $Y_{0.5}Yb_{0.5}Ba_2Cu_3O_{6-8}$ 表示。

研究了温度和这种小片状材料电阻率之间的关系。当温度降至低于 105 °K (临界转变起始温度) 时，观察到向超导态的相变；89 °K (T_{c0}) 时，观察到电阻消失。

实施例8

重复实施例7 的步骤，但用钆(作为Gd₂O₃ 引入) 取代镱。分别在 95 °K 和88 °K 时，观察到临界转变起始温度T_c和电阻变为零的温度 T_{c0}。这种材料可由化学计量的化学式 $Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba_2Cu_3O_{6-8}$ 表示。

实施例9

重复实施例7 的步骤，但用Nb(作为Nb₂O₃ 引入) 取代20~30%的 Y 和Yb。临界转变起始温度进一步提高了6 ~10 °K 。

本发明不限于上面列举的材料，还可使用许多变更和改良的材料。例如，也可以将经烧固的原料粉末溶于溶剂，以溶液的形式涂覆于衬底，以形成薄膜超导陶瓷。然后，可以在氧化气氛中，对经过涂覆的衬底进行烧固，最后在还原气氛下烧固。

图 1

