

中华人民共和国专利局

[11] 审定号 CN 1006666B



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 88100571

[51] Int.Cl⁵
H01B 12/00

[44] 审定公告日 1990年1月31日

[22] 申请日 88.2.10

[30] 优先权

[32] 87.3.11 [33] US [31] 024653

[71] 申请人 国际商用机器公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 罗伯特·布鲁斯·拜尔斯

爱德华·马丁·恩格勒

保罗·迈克尔·格兰特

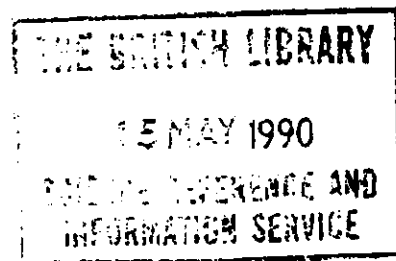
格雷斯·萨·利姆

斯图尔特·斯蒂芬帕普沃思·帕金

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 赵 越



说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 电超导体的组合物

[57] 摘要

在77K以上被发现为体内电超导体的组合物, 具有公式 $A_1 \pm XM_2 \pm XCU_3O_y$, 其中A是Y或Y, La, Lu, Sc或Yb的结合物; M是Ba, 或Ba, Sr或Ca的结合物而 y 是充分满足价键的要求。组合物是单相类钙钛矿晶体结构。它们被制成是包括以适当的克分子浓度比密切混合金属氧化物或它们的原粒, 在有氧存在时把混合物加热到温度约为800℃和1100℃之间并将混合物在有氧存在时, 其时间超过周期至少为4小时的情况下缓慢冷却到室温。

1. 一个在高于 77°K 时为单相体的电超导体组合物，其特征在于所述组合物具有类钙钛矿结晶结构并有公式 $A_1 \pm X M_2 \pm X Cu_3 O Y$ 其中 A 是 Y，或 Y，La，Lu，Sc 或 Yb 的结合物；M 是 Ba，或 Ba，Sr 或 Ca 的结合物；X 是在 $0.5 \geq X \geq 0$ 之间，而 Y 是充分满足价键的要求。

2. 一个组分在高于 77°K 时为单相体的电超导体，其特征在于所述组分具有类钙钛矿结晶并有公式 $A_1 M_2 Cu_3 O Y$ ，其中 A 是 Y 或 Y，La，Lu，Sc 或 Yb 的结合物；M 是 Ba，或 Ba，Sr 或 Ca 的结合物，而 Y 是充分满足价键的要求。

3. 一个组分在高于 77°K 时为单相体的电超导体其特征在于所述组合物具有类钙钛矿结晶结构并基本上是由一个原子钇，两个原子钡和三个铜原子的金属成分以及一氧的非金属成分组成。

电超导体的组合物

本发明涉及在77°K以上所使用的电超导体的组合物及该组合物的制备方法。

Bednorz和Muller, Z. Phys. B, 64189 (1986)的技术上的突破是过去十年内在超导转变温度方面的首次主要的提高, 材料名义上的组合物是 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_y$, 这里M=Ca, Ba或Sr, x的典型值为0.3 > x > 0而y取决于制备条件是可变化的。被发现的超导电性掺M的量仅是在这种狭的范围内。Cava等人, Phys. Rev. Letters, 58 408 (1987), 用Sr掺杂及x约等于0.15~0.20时得到了最高的超导转变温度(T_c), 其 T_c 为45K的范围。紧接着, 在1987年3月Chu等人在Phys. Rev. Letters, 58, 405 (1987)报导了 $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 显示出超导性的起始点是在95K的范围。与早些的 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_y$ 的工作相对比, 这个更高温的超导体被制备出来只是几个未知相以及仅仅是百分之几的材料的一种混合物导致了超导。通过我们自己以及其他几个研究组的实验揭示出, 超导性并不是在这一类材料中的一般现象。甚至少量的组分的变化或等电子原子的替换将不再显示超导性。例如, 用Sr或Ca替代在 $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 中的Ba就不产生超导体。

现在已经发现，具有公式为 $A_1 \pm x M_2 \pm x Cu_3 O y$ ，这里 x 典型值是在 $0.5 \geq x \geq 0$ 之间， y 是充分满足价键的要求的组分，在温度高于液氮温度即 $77^\circ K$ 时是单相体电超导体。该组分具有钙钛矿结晶结构。它们是从金属氧化物粉末或金属氧化物的原粒例如碳酸盐或氢氧化物的形成密切相混合而制成。混合物是在温度约 $800^\circ C$ 和 $1100^\circ C$ 之间在有氧的情况下进行加热。最佳的温度是约为 900 到 $1000^\circ C$ 。加热进行的每一时间周期约从 10 到 40 小时。一般温度越低，加热所需要的时间越长，本发明还有一个重要特点在于加热之后随即将组合物在有氧存在时，在超过至少 4 小时的一个周期内缓慢冷却到室温。最佳的组合物所具有的公式很接近于 $A_1 M_2 Cu_3 O y$ 其中 A 是 Y 或 Yb ， La ， Lu ， Sc 或 Yb 的结合物及 M 是 Ba 或 Ba ， Sr 或 Ca 的结合物，而 y 是能充分满足价键要求。最佳组合物其中 A 是 Y 及 M 是 Ba 。最佳组合物在温度高于 $77 K$ 时显示出单相体电超导性。它有一个类钙钛矿结晶结构以及实际上是由一个原子的钇的两个原子的钡，三个原子的铜的金属成分和一个非金属的氧化合组成的。

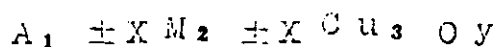
作为最佳组合物的最佳制备方法的一个举例，提供如下工艺。

Y ， Ba 和 Cu 的氧化物或碳酸盐澈底混合，或者用它们可溶解的硝酸盐或氯化物共同沉积代替它们的氢氧化物或碳酸盐。混合粉末在炉内在氧中或空气中，在 $800 - 1100^\circ C$ 的温度下加热，时间周期范围为 $10 - 40$ 小时。氧能提供更好的效果。加热时间越长保证得到初始的化合物反应得更均匀。在较低的温度情况下要求更长的反应时间。为制备坚硬的样品，起始加热工艺时混合粉末要压制成药粒或以聚合物粘结在一起并在类似的条件下再加热。当加热时，使用

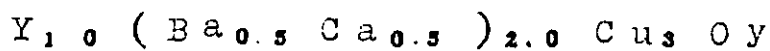
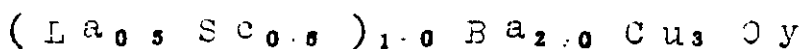
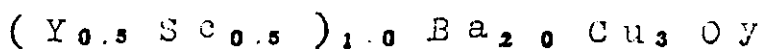
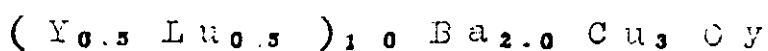
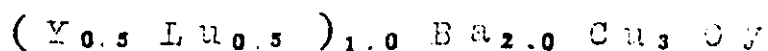
氧气氛及把炉子缓慢冷却到室温，这对于实现最尖锐和最高的超导转变以及更大的体超导性是重要的。典型地，把炉子从900—1000℃冷却到室温要超过5小时。

由以上工艺过程所得到的组合物具有类钙钛矿结构，它们的氧含量，这要取决于最后的退火和冷却步骤。例如通过在惰性气体或降压大气氛中加热，来去除氧，抑制了超导性。较高的氧含量导致了重要的和更高的超导电性。如上所述，其实质在于加热步骤之后，组合物被缓慢冷却。要相信，这种缓慢冷却是需要的，因为当材料缓慢冷却下来比当快速冷却时能保留住稍稍高的氧。

下面的材料在高于77°K时已全部显示出体超导性。它们全是单相类钙钛矿结晶结构，其中一般公式为



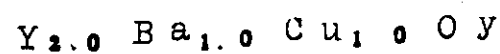
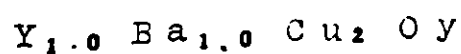
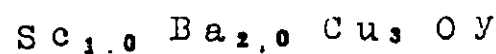
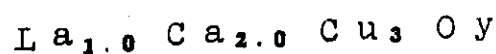
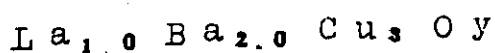
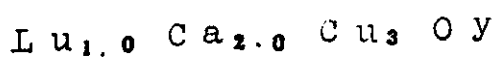
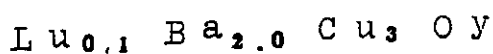
这些材料是：





通过交流磁化率试验法及由电阻率测量确认以上全部样品具有超导性。

目前当用以上所说明的工艺形成和试验时，以下的材料没有发现是77°K以上体单相超导体。



或许A组分必须首先是钇，或者是A组分所述的二个或多个元素的结合物其平均原子尺寸与钇相近。

就整个的A和M的原子数比说来，组合物的范围不是精确确定，这似乎是因为结晶结构要适应这些材料的价键，并仍然保持着必要的结构地才使其具有高温超导性。在这些情况下，象在所有其他情况下一样，氧以一定量存在以满足价键要求。

在液氮温度下的超导性在目前的使用上有广泛的变化，在液氮温度下使用将会更加便宜和更加方便。采用薄膜和陶瓷工艺技术将能使这些材料在微电子学，高强磁场，能量传输和电机设备方面找到应用。特别是，在计算机的逻辑器件（例如约瑟夫逊

Josephson 逻辑器件) 以及作为提高速度和封装密度的手段而用在片子上或片子间的中间连结金属。