

KOREA

대한민국 특허청(KR)

Int. Cl.⁸
H 01 L 39/12

특허공보(B₁)

제 2256 호

공고일자 서기 1991. 4. 11

공고번호 91 2312

출원일자 서기 1988. 2. 10

출원번호 88 1230

우선권주장 1987. 3. 11 미국(US)
1987-024653

심사관 안 내

발명자 로버트 브루스 베이어즈

미합중국, 캘리포니아 95120, 산호세, 렛지우드 코트 767

에드워드 마틴 앵글리

미합중국, 캘리포니아 95123, 산호세, 커리 드라이브 467

폴 마이클 그랜트

미합중국, 캘리포니아 95037, 모간 힐, 앨몬트 라인 209

그레이스 수 림

미합중국, 캘리포니아 95148, 산호세, 디렘 드라이브 3696

스티븐 스티븐 랑워스 파킨

미합중국, 캘리포니아 95123, 산호세, 로열 오크 코트 6264

출원인 인터내셔널 비즈니스 머신즈 코퍼레이션 대표자 하워드 지. 피저로아
미합중국, 뉴욕 10504, 아몬크

대리인 변리사 이 병 호

(전 3면)

초전도체 화합물 및 그 제조 방법

발명의 상세한 설명

본 발명은 77°K 이상의 온도에서 유용한 전기적 초전도성 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

Z. phys. B, 64, 189(1986)에 기술된 베드노르츠와 물리의 기술적 약진은 지난 십년동안 초전도 성이 도에 있어서의 가장 주요한 개선이었다. 물질은 공칭 화합물 $La_{2-x}M_xCuO_y$ 로서, 여기서 M은 Ca, Ba 나 Sr, x는 일반적으로 0 이상 0.3 이하이며, y는 준비 상태에 따라 변화된다. 초전도성은 M 도우핑의 초기 높은 영역에 걸쳐서만 나타난다. 최고의 초전도 전이(Tc)는 Sr 도우핑에 대해 얻어지며, x는 phys. Rev. Letters, 58, 408(1987)에 카바동에 의해 기술된 바와같이, 약 40K의 Tc를 갖는 약 0.15 내지 0.20과 일치한다. 연이어, 1987년 5월 추동에 의해 phys. Rev. Letters, 58, 405(1987)에 약 90K에 있어서의 초전도 성의 개시를 표시한 $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_y$ 가 발표되었다. $La_{2-x}M_xCuO_y$ 에 관한 초기 작업과 비교하여, 상기 고온 초전도체는 몇몇 공지된 단계의 혼합물과 실제적으로 초전도성인 물질의 소부분으로만 준비되어 진다. 우리 기체 및 다른 연구 그룹에 의한 실험에서, 초전도성은 상기 종류의 물질에서 일반적 현상이 아님이 나타났기. 합성물 변화 또는 동전자원자 대체일지라도, 초전도성을 나타내지 않을 것이다. 예를들면, $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_y$ 에서 Ba에 대한 Sr 또는 Ca 대체는 초전도성을 초래하지 않는다.

x가 일반적으로 0과 0.5 사이이며, y가 원자가 수요를 만족시키는데 충분한 식 $A_{1 \pm x}M_{2 \pm x}CuO_y$ 을 갖는 화합물이 액체 질화물의 온도 이상의 온도 즉 77°K에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 것이 현재 믿겨져 있다. 상기 화합물은 회타탄석형 결정 구조를 가지며, 금속 산화물 또는 탄소나 수산화물과 같은 이온성

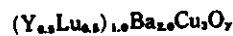
화물의 선구물질의 형태로 혼합시키므로써 만들어진다. 혼합물의 가열은 산소 상태에서 약 800°C와 1100°C 사이의 온도에서 행해지며 양호한 온도는 약 900 내지 1000°C이다. 가열은 약 10 내지 40시간동안 수행된다. 일반적으로, 온도가 낮을수록 더 긴 가열시간이 요구된다. 가열에 이어, 화합물이 적어도 4시간의 주기에 걸쳐 산소상태에서 실내 온도로 천천히 냉각되는 것은 본 발명의 또다른 특징이다. 양호한 화합물은 A가 Y이거나, Y, La, Lu, Sc 또는 Yb의 결합이고, M이 Ba이거나 Ba, Sr 또는 Ca의 결합이며, y가 균형 요구를 만족 시키기에 충분한 $A_1M_2Cu_3O_7$ 와 매우 유사한 식을 갖는다. 가장 양호한 화합물은 A가 Y이며 M이 Ba인 식이다. 가장 양호한 화합물은 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도성을 나타낸다. 그것은 최터탄석형 결정 구조를 가지며, 1원자의 이트륨, 2원자의 바리움 및 3원자의 동을 갖는 금속 성분과 산소의 비 금속 성분으로 구성된다.

가장 양호한 화합물을 제공하기 위한 가장 양호한 방법의 한예로써 다음의 공정이 제공된다.

Y, Ba 및 Cu의 산화물 또는 탄산염은 완전하게 혼합되거나, 교대적으로 그것의 용해성 질산염 또는 염화물 합성물은 그것의 수산화물 또는 탄산염으로써 상호침전된다. 혼합된 파우더는 10-40시간동안 산소나 공기 800-1100°C에서의 오븐내에서 가열되며, 산소 사용이 더 양호한 결과를 가져온다. 가열 시간이 길수록 초기 합성물의 더 균일한 제철성을 보장한다. 더 긴 제철성 시간은 낮은 온도에서 필요하다. 전고한 샘플을 준비하기 위하여, 초기 가열 공정으로부터의 파우더는 펠렛으로 압축되거나, 증합체의 바인더로 결합되고 다시 유사한 상태하에서 가열된다. 실내 온도로의 오븐을 가열 및 완속 냉각시킬때, 산소의 사용은 가장 정교하고 최고의 초전도 전이 및 더우기, 벌크 초전도체를 이루는데 중요하다. 일반적으로, 오븐은 약 5시간에 걸쳐 900-1000°C로부터 실내 온도로 냉각된다.

상기 공정에 의해 얻어진 화합물은 최종 가열냉각 및 냉각 단계에 따라 가변 산소 함유량을 가질수 있는 최터탄석형 구조를 갖는다. 예를들어 불활성 상태로 가열시키거나 대기를 감소시킴에 의한 산소의 제거는 초전도성을 억제시킨다. 더 높은 산소 함유량은 개선되고 더 높은 초전도 특성을 유도한다. 전술한 바와같이, 가열 단계에 이어, 화합물을 천천히 냉각시키는 것은 중요하다. 이러한 완속 냉각은 물질이 천천히 냉각되므로 필요하다. 그것은 급격히 냉각되었을때 보다 약간 더 많은 산소를 보유한다.

다음의 물질은 77K 이상의 온도에서 모두 증명된 벌크 초전도성을 가지며, 일반식 $A_{1-x}M_xCu_3O_7$ 내에서 모두 단일단계 최터탄석형 결정 구조를 갖는다. 상기 물질은 아래와 같다.



상기 모든 샘플들은 AC 자기 자화율 테스트 방법과 전기 저항 측정에 의해 초전도성이 확인된다.

현재까지, 아래의 물질들이 상술한 공정에 따라 공식화되고 검사되었을때, 77K 이상의 벌크 단일 단계 초전도체임이 발견되어지지 않았다.



아마도, 이트륨이 A성분의 대부분이거나, A성분과 관련된 돌 또는 그 이상의 결합이 대략적으로 이트륨의 크기와 동일한 평균 원자 크기를 갖는 것은 필수적이다.

화합물의 영역은 결정 구조가 상기 금속들의 결원상태를 수용할 수 있으며, 고온도 초전도성에 대해 필요한 구조를 보유하므로, A와 M의 원자 비율을 전체수로써 정확하게 한정시키지 못한다. 상기 경우, 다른 경우와 마찬가지로, 산소는 균형 요구를 만족시키는 양만큼 존재한다.

액체 헬륨 온도에서 현재의 광범한 초전도체의 이용은 더욱 값싸질 것이며, 액체 질소 온도에서 이용하는 데 더 편리할 것이다. 박막 및 세라믹 처리기술의 이용은 극소전자공학, 고 필드 자석, 에너지 전송 및 전기 기적 장치에 상기 물질들을 응용함이 가능하게 할것이다. 특히 상기 물질들은 컴퓨터내의 논리 장치(예를들어, 조셉슨 논리 장치)에 유용하며, 속도를 개선시키고 밀도를 패키징하는 수단으로써 칩간을 야금으로 상호 연결시키는데 유용하다.

⑤특허청구의 범위

1. 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 화합물에 있어서, 상기 화합물이 희토탄석형 결정 구조를 가지며, A가 Y이거나 Y, La, Lu, Sc 또는 Yb의 결합이고, M이 Ba이거나 Ba, Sr 또는 Ca의 결합이며, x는 0과 0.5 사이이며, y는 균형 요구를 만족시키기에 충분한 식 $A_{1 \pm x}M_2 \pm xCu_3O_y$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 초전도체 화합물.

2. 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 화합물에 있어서, 상기 화합물이 희토탄석형 결정 구조를 가지며, A가 Y이거나 Y, La, Lu, Sc 또는 Yb의 결합이며, M이 Ba이거나 Ba, Sr 또는 Ca의 결합이고, y는 균형 요구를 만족시키기에 충분한 식 $A_1M_2Cu_3O_y$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 초전도체 화합물.

3. 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 화합물에 있어서, 상기 화합물이 희토탄석형 결정구조를 가지며, 1원자의 이트륨, 2원자의 바리움 및 3원자의 동을 갖는 금속 성분과 산소의 비금속 성분으로 구성되는 것을 특징으로 하는 초전도체 화합물.

현재까지, 아래의 물질들이 상술한 공정에 따라 공식화되고 검사되었을때, 77K 이상의 벌크 단일 단계 초전도체임이 발견되어지지 않았다.



아마도, 이트륨이 A성분의 대부분이거나, A성분과 관련된 돌 또는 그 이상의 결합이 대략적으로 이트륨의 크기와 동일한 평균 원자 크기를 갖는 것은 필수적이다.

화합물의 영역은 결정 구조가 상기 금속들의 결원상태를 수용할 수 있으며, 고온도 초전도성에 대해 필요한 구조를 보유하므로, A와 M의 원자 비율을 전제수로서 정확하게 한정시키지 못한다. 상기 경우, 다른 경우와 마찬가지로, 산소는 균형 요구를 만족시키는 양만큼 존재한다.

액체 헬륨 온도에서 현재의 광범한 초전도체의 이용은 더욱 값싸질 것이며, 액체 질소 온도에서 이용하는 데 더 편리할 것이다. 박막 및 세라믹 처리기술의 이용은 극소전자공학, 고 필드 자석, 에너지 전송 및 전기 기계 장치에 상기 물질들을 응용함이 가능하게 할것이다. 특히 상기 물질들은 컴퓨터내의 논리 장치(예를들어, 조셉슨 논리 장치)에 유용하며, 속도를 개선시키고 밀도를 패키징하는 수단으로써 칩간을 야금으로 상호 연결시키는데 유용하다.

㉞특허청구의 범위

1. 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 화합물에 있어서, 상기 화합물이 희토탄석형 결정 구조를 가지며, A가 Y이거나 Y, La, Lu, Sc 또는 Yb의 결합이고, M이 Ba이거나 Ba, Sr 또는 Ca의 결합이며, x는 0과 0.5 사이이며, y는 균형 요구를 만족시키기에 충분한 식 $A_{1-x}M_xCu_3O_y$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 초전도체 화합물.

2. 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 화합물에 있어서, 상기 화합물이 희토탄석형 결정 구조를 가지며, A가 Y이거나 Y, La, Lu, Sc 또는 Yb의 결합이며, M이 Ba이거나 Ba, Sr 또는 Ca의 결합이고, y는 균형 요구를 만족시키기에 충분한 식 $A_1M_xCu_3O_y$ 을 갖는 것을 특징으로 하는 초전도체 화합물.

3. 77K 이상의 온도에서 단일 단계 벌크 전기적 초전도체인 화합물에 있어서, 상기 화합물이 희토탄석형 결정구조를 가지며, 1원자의 이트륨, 2원자의 바리움 및 3원자의 동을 갖는 금속 성분과 산소의 비금속 성분으로 구성되는 것을 특징으로 하는 초전도체 화합물.