

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-115919

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)12月13日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/45	Z A A			
C 0 1 G 1/00		S		
	Z A A			
H 0 1 B 12/00	Z A A			
			C 0 4 B 35/ 00	Z A A K
			請求項の数 2 (全 3 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願昭63-27817	(71) 出願人	99999999 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22) 出願日	昭和63年(1988)2月10日	(72) 発明者	ロバート・ビー・バイアーズ アメリカ合衆国カリフォルニア州サン・ホセ、ロツヂウッド・コート787番地
(65) 公開番号	特開昭63-230585	(72) 発明者	エドワード・エム・エングラ アメリカ合衆国カリフォルニア州サン・ホセ、キユーリイ・ドライブ487番地
(43) 公開日	昭和63年(1988)9月27日	(72) 発明者	ポール・エム・グラント アメリカ合衆国カリフォルニア州モーガン・ヒル、デル・モンテ・レーン209番地
(31) 優先権主張番号	2 4 6 5 3	(74) 復代理人	弁理士 合田 源 (外2名)
(32) 優先日	1987年8月11日	審査官	米田 健志
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超伝導物質及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ペロブスカイト状の結晶構造を有し、

式 $A_1 \pm x M_2 \pm x CusO_y$

(但し、AはY、La、Lu、ScもしくはYbの組み合わせ又はYであり、MはBa、SrもしくはCaの組み合わせ又はBaであり、 $0 \leq x \leq 0.5$ であり、且つyは原子価の要求を満足するのに十分な数)を有し、製造時に加熱ステップに続いて少なくとも4時間にわたって酸素の存在下で徐冷することによって得られた、77° K以上の温度で実質的に単一相のバルク超伝導性を示す超伝導物質。

【請求項2】組成 $A_1 \pm x M_2 \pm x CusO_y$

(但し、AはY、La、Lu、ScもしくはYbの組み合わせ又はYであり、MはBa、SrもしくはCaの組み合わせ又はBaであり、 $0 \leq x \leq 0.5$ であり、且つyは原子価の要求を満足するのに十分な数)を有する、77° K以上の温度で

2

実質的に単一相のバルク超伝導性を示す超伝導物質を製造する方法にして、

上記の金属の酸化物又はその酸化物の前駆物質を粉末の形で混合し、

酸素の存在下で約800°C乃至約1100°Cの温度に上記混合物を加熱し、

上記混合物を少なくとも4時間にわたって酸素の存在下で室温まで徐冷するステップを含む超伝導物質の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

A. 産業上の利用分野

本発明は、約77° K以上の温度で有用な超伝導物質及びそのような物質の製造方法に関する。

B. 従来技術

Bednorz及びMueller, Z. Phys. B, 64, 189 (1986) の技

術的ブレイクスルーは、最近10年間における超伝導転移温度の最初の主要な改善であつた。その物質は公称組成 $La_{2-x}M_xCuO_y$ を有し、 $M=Ca, Ba$ 又は Sr 、 x は典型的には0と0.3との間であり、 y は製造条件に依存して可変であつた。超伝導性は、 M のドーピングのこの狭い範囲上でのみ見出された。最高の超伝導転移温度 (T_c) は、 Sr ドーピングで且つ x が約0.15~0.20に等しい場合に得られる、 T_c は $40^\circ K$ 範囲の半ばであつた (Cava et al., Phys. Rev. Letters, 58, 408 (1987))。その後、1987年3月、Chu et al., Phys. Rev. Letters, 58, 405 (1987) において、 $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_y$ が $90^\circ K$ 範囲の半ばで超伝導の開始を示す事が報告された。 $La_{2-x}M_xCuO_y$ に関する初期の仕事と対照的に、この高温超伝導体は、いくつかの未知の相の混合物としてしか製造されず、且つその物質の小部分しか実際に超伝導にならなかつた。本発明の発明者及び他の研究グループによる実験は、超伝導がこのクラスの物質における一般的な現象ではない事を示した。僅かの組成の変動又は等電子原子の置換でさえも超伝導性を示さない。例えば $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_y$ 中の Ba を Sr 又は Ca で置換したものは超伝導体にならなかつた。

C. 発明が解決しようとする課題

従つて、上記超伝導体中の、超伝導に寄与している成分を発見し、新規なバルク超伝導化合物を提供する事が望まれる。

D. 課題を解決するための手段

本発明による新規な超伝導化合物は、ペロブスカイト状の結晶構造を有し、



(但し、 A は Y, La, Lu, Sc もしくは Yb の組み合わせ又は Y であり、 M は Ba, Sr もしくは Ca の組み合わせ又は Ba であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ であり、且つ y は原子価の要求を満足するのに十分な数) を有し、製造時に加熱ステップに続いて少なくとも4時間にわたつて酸素の存在下で徐冷することによって得られ、 $77^\circ K$ 以上の温度で単一相のバルク超伝導性を示す。

本発明は更に、このような超伝導物質を製造する方法を提供する。本発明による方法は、上記式に含まれる金属の酸化物又はその酸化物の前駆物質を粉末の形で混合し、酸素の存在下で約 $800^\circ C$ 乃至約 $1100^\circ C$ の温度に上記混合物を加熱し、上記混合物を少なくとも4時間にわたつて酸素の存在下で室温まで徐冷するステップを含む。

E. 実施例



(但し x は典型的には0と0.5との間、そして y は原子価の要求を満足するのに十分な数、但し原子価の要求を満足するとは、酸素イオンの総電荷量が金属イオンの総電荷量を中和するように y が選定されている事を意味する。 y は非整数の事もある。) を有する組成は、液体窒素温度、即ち $77^\circ K$ 以上の温度で単一相のバルク超伝導体、即ち、物質の一部分ではなく、実質的にその全体が

10

20

30

40

50

超伝導性を示す超伝導体である事が発見された。この組成はペロブスカイト状の結晶構造を有する。それらは金属酸化物又は金属酸化物の前駆物質例えば炭酸塩又は水酸化物を粉末の形で良く混合して作られる。混合物の加熱は、酸素の存在下で約 $800^\circ C$ と約 $1100^\circ C$ の間の温度で行なわれる。好ましい温度は約 $900 \sim 1000^\circ C$ である。加熱は約10~約40時間の期間の間、行なわれる。一般に温度が低ければ低い程、加熱に要する時間が長くなる。加熱に続いて、少なくとも4時間の期間にわたつて酸素の存在の下で室温まで徐々に冷却する事も本発明の重要な特徴である。好ましい組成は、 $A_1 M_2 Cu_3 O_y$ に非常に近い式を有する。但し A は Y であるか、又は Y, La, Lu, Sc もしくは Yb の組み合わせであり、 M は Ba であるか又は Ba, Sr もしくは Ca の組み合わせであり、 y は原子価の要求を満足するのに十分なものである。最も良好な組成は、 A が Y そして M が Ba であるようなものである。最も良好な組成は、 $77^\circ K$ より充分に高い温度で単一相のバルクの超伝導性を示す。それはペロブスカイト状の結晶構造を有し、本質的に1原子のイットリウム、2原子のバリウム及び3原子の銅を有する金属成分並びに酸素の非金属成分から構成される。

最も良好な組成を製造する最も良好な方法の例として、次の手続きを与える。

Y, Ba 及び Ca の酸化物又は炭酸塩が完全に混合されるか、又はそれらの可溶性の硝酸塩又は塩化物化合物が水酸化物又は炭酸塩として共沈される。この混合粉末が、10~40時間の範囲の期間にわたつて酸素又は空気中で $800 \sim 1100^\circ C$ の炉中で加熱される。酸素の方がより良い結果を与える。加熱時間が長い程、出発化合物のより均一な反応が保証される。より低い温度では、より長い反応時間が必要である。固形資料を製造するには、初期の加熱手続きで得られた粉末をペレット状に圧縮成形するか又はポリマー性バインダーで結合し、再び同様の条件下で加熱する。加熱時の酸素雰囲気の使用、及び室温への炉の緩やかな冷却は、最もシャープで且つ高い超伝導転移、及びより多くのバルク超伝導を実現するために重要である。典型的には、炉は $900 \sim 1000^\circ C$ から約5時間にわたつて室温まで冷却される。

上記プロセスにより得られた組成は、最終的なアニーリング及び冷却ステップに依存して可変な酸素含有量を有し得るペロブスカイト状の構造を有する。例えば不活性又は還元性雰囲気中での加熱による酸素の除去は、超伝導性を抑圧する。酸素含有量がより高ければ、より改善された且つより高い超伝導特性が得られる。上述のように、加熱ステップに続いて、緩やかに冷却する事が本質的である。この徐冷が必要なのは、物質が徐冷される時、急冷された時よりも少し多くの酸素を保持するからであると信じられる。加熱ステップに続いて酸素の存在下で冷却する時の冷却時間を変えて行なつた実験によると、純粋な超伝導相が占める割合は、冷却時間に依存す

ることが判明した。室温まで数分で急冷した場合及び90分で冷却した場合、純粋な超伝導相が占める割合は、20%程度であり、2時間で冷却した場合でも50%程度であり、少なくとも4時間かけて徐冷すると、90%以上に飛躍的に向上することが認められた。この実験結果から、加熱ステップの後に酸素の存在下で少なくとも4時間にわたって徐冷することは、酸素の減損を防止し、単一相の超伝導物質を再現性よく形成するための重要な要素であると信じられる。

下記の物質は全て77°K以上の温度でバルク超伝導を示した。それらは全て、

一般式 $A_1 \pm x M_2 \pm x Cu_3O_7$ の範囲内の単一相のペロブスカイト状結晶構造である。

それらの物質は：

- ($Y_{0.8}Lu_{0.2}$) $1.0Ba_2.0Cu_3O_7$
- ($Y_{0.5}Lu_{0.5}$) $1.0Ba_2.0Cu_3O_7$
- ($Y_{0.5}La_{0.5}$) $1.0Ba_2.0Cu_3O_7$
- ($Y_{0.5}Sc_{0.5}$) $1.0Ba_2.0Cu_3O_7$
- ($La_{0.5}Sc_{0.5}$) $1.0Ba_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{1.0}(Ba_{0.5}Ca_{0.5})_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{1.0}(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{0.8}Ba_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{1.2}Ba_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{1.0}Ba_{1.8}Cu_3O_7$
- $Y_{1.0}Ba_{1.6}Cu_3O_7$
- $Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_7$

である。

上記資料の全ては、AC磁化率テスト法及び電気抵抗率測定によつて超伝導である事が確認された。

現在までは、下記の物質は上記の手続きにより形成しテストした時、77°K以上でバルクの単一相の超伝導体で

あるとは見い出されていない。

- $Lu_{1.0}Ba_2.0Cu_3O_7$
- $Lu_{1.0}Ca_2.0Cu_3O_7$
- $La_{1.0}Ba_2.0Cu_3O_7$
- $La_{1.0}Ca_2.0Cu_3O_7$
- $Sc_{1.0}Ba_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{1.0}Ca_2.0Cu_3O_7$
- $Y_{1.0}Ba_{1.0}Cu_{2.0}O_7$
- $Y_{2.0}Ba_{1.0}Cu_{1.0}O_7$

10 おそらく、イットリウムがA成分の大部分であるか、又は2以上の関連A成分の組み合わせがほぼイットリウムの原子サイズと同じ平均原子サイズを有する事が必要なのであろう。

組成の範囲は、A及びMの整数原子比として正確に定められない。というのは結晶構造はそれらの金属の空格子点を収容する事ができ、なお且つ高温超伝導に必要な構造を保持すると思われるからである。それらの場合、他の全ての場合と同様に、酸素は、原子価の要求を満足するような量が存在する。

20 F. 発明の効果

現在、液体ヘリウム温度において超伝導は広範囲に使われている。これは液体窒素温度で使用するとより安価且つより便利であろう。薄膜及びセラミック処理技術の使用により、これらの物質はマイクロエレクトロニクス、高磁場マグネット、エネルギー伝送、及び電気機械装置において応用を見い出す事が可能となるであろう。特に、これらの物質は計算機の論理装置（例えばジヨセフソン論理装置）において、並びにスピード及び実装密度を改善する手段としてチップ上及びチップ間の相互接続配線に有用である。

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 13/00	5 6 5 Z			
H 01 L 39/12	Z A A C			

(72)発明者 グリス・エス・リム
 アメリカ合衆国カリフォルニア州サン・ホセ、デイドラム・ドライブ3696番地
 (72)発明者 スチュート・エス・ビー・パーキン
 アメリカ合衆国カリフォルニア州サン・ホセ、ローヤル・オーク・コート6264番地

(56)参考文献 特開 昭63-248722 (JP, A)
 特表 平2-502903 (JP, A)
 Physical Review Letters Vol. 58 No. 9 P. 908 ~912