

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490544 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.04.09(22) Дата подачи заявки  
2022.08.25(51) Int. Cl. *H01L 39/12* (2006.01)  
*H01L 39/24* (2006.01)  
*C04B 35/447* (2006.01)  
*C04B 35/547* (2006.01)  
*C23C 14/06* (2006.01)  
*C23C 16/30* (2006.01)

## (54) СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА, ОБЛАДАЮЩАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬЮ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, И СПОСОБЫ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА

(31) 10-2022-0106812; 10-2022-0106845

(32) 2021.08.25; 2022.08.25

(33) KR

(86) PCT/KR2022/012774

(87) WO 2023/027537 2023.03.02

(71) Заявитель:

КВАНТУМ ЭНЕРДЖИ РИСЕРЧ  
СЕНТР (Кью-СЕНТР) (KR)

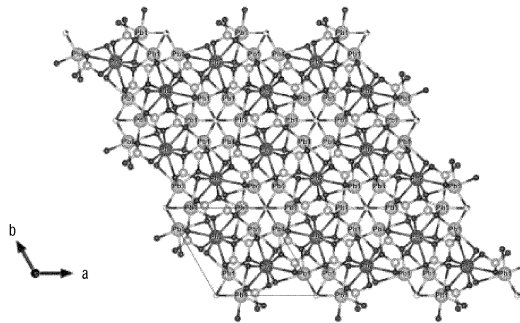
(72) Изобретатель:

Ли Сук-Бае, Ким Дзи Хоон, Квон  
Йоунг-Ван (KR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к сверхпроводящей керамике, обладающей сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды, и способам ее производства. Сверхпроводящая керамика описывается формулой 1:  $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$ , где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0. Сверхпроводящая керамика обладает сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды. Описанные способы пригодны для производства сверхпроводящей керамики.



A1

202490544

202490544

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580708EA/071

### СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА, ОБЛАДАЮЩАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬЮ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, И СПОСОБЫ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к сверхпроводящей керамике, функционирующей при комнатной температуре и давлении окружающей среды, и способам ее производства. Более конкретно, изобретение относится к сверхпроводящей керамике, обладающей сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды, и способам ее производства.

#### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Научно-технические достижения в области изучения и использования свойств электронов настолько значительны, что современный мир называют веком электричества и электроники. В основе современных технологических достижений, конечно же, лежит бесперебойное энергоснабжение, базирующееся на производстве, передаче и распределении электроэнергии. Потребность в достаточном запасе энергии привела к созданию первичных и вторичных батарей для хранения энергии, а также технологии беспроводной передачи и приема энергии, и поэтому считается движущей силой впечатляющего прогресса.

Использование материалов с низким сопротивлением, таких как медь и золото, является одной из альтернативных возможностей решения недавно возникших экологических проблем и проблем в сфере энергетики и принципиальным решением проблем (например, низкой эффективности), возникающих в полупроводниках с высокой степенью интеграции/высокой плотностью. Таким образом, существует потребность в новых материалах, которые могут заменить материалы с низким сопротивлением, позволяя при этом преодолеть трудности известного уровня техники.

Недавно в качестве возможной замены материалов с низким сопротивлением внимание привлекли высокотемпературные сверхпроводники.

Публикация данных о новом классе сверхпроводниковых материалов, критическая температура ( $T_c$ ) которых превышает верхний предел критической температуры, предсказанный Bednorz и Muller в рамках классической теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) в 1986 г. (Bednorz et al., ZPhys B 64, 189 (1986)), удивила сообщество ученых в области физики твердого тела.

Эти материалы являются керамическими и состоят из слоев оксида меди, разделенных буферными катионами. В исходном материале (LBCO), полученном Bednorz и Muller, буферными катионами были ионы лантана и бария. Работа этих ученых вдохновила Paul Chu на синтез аналогичного материала, содержащего в качестве буферных ионов ионы иттрия и бария.

Этот материал, YBCO, стал первым сверхпроводником,  $T_c$  которого превышает

температуру кипения жидкого азота (77 К) (Wu et al., Phys Rev Lett 58, 908 (1987)).

В соответствии с работой, также являющейся ключевым достижением, сероводород характеризуется наивысшей критической температурой, равной 203,5 К при давлении 155 ГПа (обычная сверхпроводимость при 203 К при высоких давлениях в системе, содержащей гидрид серы, Nature 525, 73 (2015)).

После этого были проведены соответствующие исследования с использованием аналогичных материалов. Сообщается, что критическая температура новейших сверхпроводящих материалов постоянно повышается. Например, сверхпроводящий материал, о котором сообщалось в 2020 г., характеризуется критической температурой 15°C, близкой к комнатной, однако при очень высоком давлении, 267 ГПа. В результате упорных усилий по снижению необходимого давления в 2021 г. был получен материал, обладающий сверхпроводимостью при, примерно, -5°C и приложенном давлении 186 ГПа. Однако такие условия температуры и давления затрудняют применение материала в повседневной жизни ([https://en.Wikipedia.org/wiki/Room-temperature\\_superconductor](https://en.Wikipedia.org/wiki/Room-temperature_superconductor)).

Несмотря на тот факт, что результаты экспериментов со сверхпроводящими сероводородом и супергидридом иттрия порождают в академическом сообществе большие надежды на создание сверхпроводников комнатной температуры, такое высокое давление, как 267 ГПа и 186 ГПа, примерно в 200000 раз превышает атмосферное (1 атм), из-за чего сверхпроводящие материалы, по существу, невозможно применять в промышленности. В частности, 267 ГПа можно выразить как 2700 тонн, действующих на площадь 1 см<sup>2</sup>.

Таким образом, имеется потребность в разработке сверхпроводящих материалов, которые могут использоваться не только при комнатной температуре, но и при давлении окружающей среды. Считается, что сверхпроводящие материалы, отличные от материалов на основе сероводорода и супергидрида иттрия, не требующие приложения высокого давления, могут найти широкое применение во всех отраслях промышленности.

Материал, содержащий небольшое количество сверхпроводника, обладающего сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды, с критической температурой 313 К описан в патентной заявке, поданной автором настоящего изобретения. Присутствие сверхпроводника было установлено посредством анализа магнитных свойств материала и МАММА, однако этого количества сверхпроводника в материале недостаточно для установления электрических свойств, присущих только сверхпроводникам.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### Задачи изобретения

Первой задачей настоящего изобретения является обеспечение сверхпроводящей керамики, обладающей сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды.

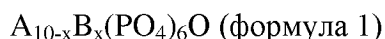
Второй задачей настоящего изобретения является обеспечение способа производства сверхпроводящей керамики, обладающей сверхпроводимостью при

комнатной температуре и давлении окружающей среды.

Третьей задачей настоящего изобретения является обеспечение твердофазного способа производства сверхпроводящей керамики, обладающей сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды.

Средства решения поставленных задач

В одном из аспектов настоящим изобретением обеспечивается сверхпроводящая керамика, описываемая формулой 1:



где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения в формуле 1 В может замещать А.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения В может замещать А в других положениях.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения кристаллическая структура керамического материала может быть модифицирована путем замещения В.

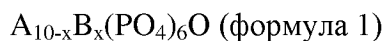
В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения между А и  $(PO_4)_6$  могут образовываться сверхпроводящие квантовые ямы (superconducting quantum well, SQW).

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводящие квантовые ямы (SQW) могут образовываться с интервалами от 3,7 до 6,5 Å.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения между сверхпроводящими квантовыми ямами (SQW) может возникать туннельный эффект.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения замещение В может способствовать повышению прочности и жесткости керамического материала и, благодаря этому, уменьшению изменения теплоемкости.

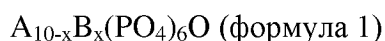
В другом аспекте изобретением обеспечивается способ производства сверхпроводящей керамики, описываемой формулой 1:



где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0, при этом способ включает осаждение исходных материалов.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, осаждение может быть выполнено при температуре реакции от 550 до 2000°C.

В другом аспекте изобретением обеспечивается способ производства сверхпроводящей керамики, описываемой формулой 1:



где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0, при этом способ включает проведение реакции между

ланаркитом ( $L$ ,  $Pb_2SO_5=PbO \cdot PbSO_4$ ) и фосфидом меди ( $Cu_3P$ ).

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, реакция может быть проведена при температуре от 600 до 1000°C.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения ланаркит может быть получен путем отвешивания  $PbO$  и  $PbSO_4$  в отношении, соответствующем его составу, смешивания отвешенных исходных материалов и нагревания смеси.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения  $Cu_3P$  может быть синтезирован путем отвешивания  $Cu$  и  $P$  в отношении, соответствующем его составу, смешивания отвешенных исходных материалов и нагревания смеси.

В другом аспекте настоящим изобретением обеспечивается сверхпроводящая керамика, произведенная одним из описанных способов.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения диамагнетизм керамического материала может быть определен по зависимости магнитной восприимчивости керамического материала от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения диамагнетизм или ферромагнетизм керамического материала может быть определен по зависимости магнитной восприимчивости керамического материала от магнитного поля.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения зависящие от температуры вольт-амперные характеристики керамического материала могут не подчиняться закону Ома ( $V=I \times R$ , где  $V$ : напряжение,  $I$ : ток,  $R$ : сопротивление).

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения вольт-амперные характеристики керамического материала могут в некоторых случаях зависеть от магнитного поля ( $V=I \times R$  или  $V \neq I \times R$ ).

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения температурные характеристики сопротивления керамического материала могут подчиняться закону Ома при температуре, превышающей температуру перехода керамического материала.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения теплоемкость керамического материала может не подчиняться закону изменения теплоемкости по модели Дебая.

#### Эффект изобретения

Сверхпроводящая керамика настоящего изобретения обладает сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды. Сверхпроводящая керамика может быть произведена способами настоящего изобретения.

#### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 и 2 представлены структурные модели керамического материала настоящего изобретения; на них  $A$  и  $B$  означают  $Pb$  и  $Cu$ , соответственно. А именно, на фиг. 1 показана структурная модель и элементарные ячейки керамического материала настоящего изобретения на виде вдоль оси с перпендикулярно плоскости  $a$ - $b$  в

прямоугольной системе координат, описывающей трехмерное пространство; на фиг. 2 на виде вдоль оси с перпендикулярно плоскости a-b показана структурная модель одной элементарной ячейки фиг. 1, заключенная в пространство, очерченное сплошной линией, и положения, в которых образуются сверхпроводящие квантовые ямы (SQW).

На фиг. 3 представлена структурная схема керамического материала настоящего изобретения, на которой ионы А (ионы Pb(II)) замещены ионами В (ионами Cu(II)) в центрах Pb(2) полиэдра, и показано возникновение объемной усадки и напряжения в результате замещения ионами меди.

На фиг. 4 представлена диаграмма энергетических зон, демонстрирующая сверхпроводящую квантовую яму (SQW), образующуюся между Pb(1) и атомами кислорода фосфата в результате структурных искажений, показанных на фиг. 2.

На фиг. 5 представлена фотография образца материала LK-99 серого цвета, соответствующего настоящему изобретению.

На фиг. 6 и 7 представлена зависимость измеренного напряжения от приложенного тока при температуре от 298 до 398 К для образца керамического материала, изготовленного в примере 1, и равное нулю сопротивление образца, соответственно; единица измерения по вертикальной оси на вставке составляет  $\times 10^{-9}$ .

На фиг. 8 и 9 представлена зависимость внешнего магнитного поля (H) от приложенного тока для образца, изготовленного в примере 2, и охлаждение в нулевом поле, соответственно.

На фиг. 10 и 11 показано соотношение между критическим током и критическим магнитным полем и соотношение между критическим током и критической температурой для образца, изготовленного в примере 2, соответственно.

На фиг. 12 представлены результаты XRD (X-ray diffraction, дифракционный рентгеновский анализ) образца, изготовленного в примере 2.

На фиг. 13 представлен спектр электронного парамагнитного резонанса (electron paramagnetic resonance, EPR) материала LK-99 настоящего изобретения.

На фиг. 14 представлен спектр EPR материала LK-99 после определения вольт-амперных (I-V) характеристик.

На фиг. 15 представлена температура Дебая, рассчитанная на основании теплоемкости.

На фиг. 16 приведены кривые теплоемкости материала LK-99 настоящего изобретения.

На фиг. 17 и 18 представлены ферромагнитные свойства образца, изготовленного в примере 2, измеренные при помощи SQUID-магнетометра с вибрирующим образцом (SQUID - superconducting quantum interference device, сверхпроводящий квантовый интерферометр; VSM - vibrating sample magnetometer) при 300 К.

На фиг. 19 показан эффект Мейснера (около 0 Э,  $< \pm 100$  Э), ферромагнитные ( $< \pm 500$  Э) и диамагнитные ( $> \pm 500$  Э) свойства образца, изготовленного в примере 2, полученные при измерении статического магнитного поля при 100 К.

На фиг. 20 показаны сигналы поглощения, полученные путем измерения электронного спинового резонанса образца, изготовленного в примере 2.

На фиг. 21 и 22 представлены фотографии, демонстрирующие явление магнитной левитации образца, изготовленного в примере 2. А именно, на фиг. 21 показано состояние, в котором образец LK-99 просто помещен на магнит, так как явление магнитной левитации проявляется не в полной мере, если к образцу LK-99 не подведен ток, и диамагнетизм небольшой; на фиг. 22 показано явление магнитной левитации образца вследствие увеличения числа куперовских пар, образовавшихся при подведении к образцу тока, и, следовательно, усиления диамагнетизма.

#### ВАРИАНТ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее настоящее изобретение описано подробно.

Технические термины использованы в настоящей заявке лишь для пояснения конкретных вариантов осуществления изобретения и не должны толковаться как ограничивающие объем настоящего изобретения.

Если не указано иное, использованные технические термины могут иметь то же значение, в котором они обычно используются специалистами в области техники, к которой относится настоящее изобретения, и не должны интерпретироваться в слишком всеобъемлющем или слишком узком смысле. Если технический термин, используемый в настоящем документе, является ошибочным и не может четко выразить идею настоящего изобретения, он должен быть заменен техническим термином, который может быть правильно понят специалистом в данной области. Кроме этого, использованные в настоящем документе общие термины следует интерпретировать в соответствии с определениями, приводимыми в словарях, или в соответствии с контекстом (предшествующим или последующим) и не следует толковать в чрезмерно узком значении. В настоящем документе (*на английском языке*) формы единственного числа «a», «an» и «the» подразумевают также включение значения множественного числа, если контекст явно не указывает на иное. Термины «содержит», «содержащий», «включает» и/или «включающий» в контексте настоящего документа не должны рассматриваться как обязательно охватывающие все раскрываемые элементы или стадии, напротив, должны рассматриваться как не включающие некоторые элементы или стадии или как дополнительно включающие другие элементы или стадии. При описании настоящего изобретения подробное рассмотрение предшествующего уровня техники не приводится в тех случаях, когда оно может слишком затруднить понимание сущности изобретения.

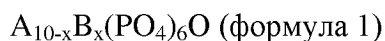
В настоящей заявке раскрывается кристаллическая структура сверхпроводящего материала, присутствующего в небольшом количестве, не раскрытая в ранее поданной заявке на патент.

Авторами настоящего изобретения обнаружен способ увеличения количества сверхпроводящего материала в форме тонкой пленки путем парофазного осаждения (vapour deposition, VD). Авторами настоящего изобретения посредством дополнительного анализа также выявлены механизм реакции и кристаллическая структура сверхпроводящего

материала. На основании этих результатов авторам изобретения удалось путем обычной реакции в твердой фазе синтезировать сверхпроводящий материал в форме слитка или порошка.

Процесс осаждения может представлять собой химическое осаждение из паровой фазы с использованием тепла в качестве источника энергии, однако этим не ограничивается. Для осаждения исходных материалов может быть использован любой процесс осаждения без ограничения. Примерами пригодных процессов осаждения являются атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition, ALD), напыление, термовакуумное испарение, электронно-лучевое напыление, эпитаксия молекулярным пучком (molecular beam epitaxy, MBE) и импульсное лазерное осаждение (pulsed laser deposition, PLD).

Сверхпроводящий керамический материал настоящего изобретения описывается формулой 1.



где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; х составляет от 0,1 до 2,0.

Керамический материал формулы 1 и апатит имеют разные физические свойства и характеристики. Структура керамического материала формулы 1 далее именуется «LK-99».

Апатит является минералом, в котором атомы металла связаны с фосфатными группами. Апатит уже давно и повсеместно используется в качестве красителя. Он является электрическим изолятором с широкой запрещенной зоной, тогда как LK99 выступает в роли электрического проводника (в частности, сверхпроводника), так как содержит заместители или допирующие атомы и дефекты, способные создавать новый энергетический уровень.

Более конкретно, А в формуле 1 это Са, Ва, Sr, Sn или Pb со свойствами металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce как элемент группы лантаноидов или их сочетание.

В в формуле 1 означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag со свойствами металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание. В в формуле 1 - это элемент, имеющий d-орбитали и выполняющий роль заместителя или допирующего атома, обеспечивающего превращение изолятора в проводник или сверхпроводник.

х в формуле 1 составляет, предпочтительно, от 0,1 до 2,0. Если х меньше 0,1, структура керамического материала может быть пространственно искажена, либо искажение может вызывать ничтожно малое межзеренное напряжение, которого недостаточно для образования сверхпроводящих квантовых ям (SQW). При этом, если х больше 2,0, либо невозможно получить заданный материал, либо образуется неустойчивая решетка или решетка другой формы.

На фиг. 1 и 2 представлены структурные модели керамического материала настоящего изобретения; на них А и В означают Pb и Cu, соответственно. А именно, на



фиг. 1 показана структурная модель и элементарные ячейки керамического материала настоящего изобретения на виде вдоль оси с перпендикулярно плоскости a-b в прямоугольной системе координат, описывающей трехмерное пространство; на фиг. 2 на виде вдоль оси с перпендикулярно плоскости a-b показана структурная модель одной элементарной ячейки фиг. 1, заключенная в пространство, очерченное сплошной линией, и положения, в которых образуются сверхпроводящие квантовые ямы (SQW).

На фиг. 3 представлена структурная схема керамического материала настоящего изобретения, на которой ионы А (ионы Pb(II)) замещены ионами В (ионами Cu(II)) в центрах Pb(2) полиэдра, и показано возникновение объемной усадки и напряжения в результате замещения ионами меди. На фиг. 4 представлена диаграмма энергетических зон, демонстрирующая сверхпроводящую квантовую яму (SQW), образующуюся между Pb(1) и атомами кислорода фосфата в результате структурных искажений, показанных на фиг. 2.

В соответствии с формулой 1 шесть ионов А (ионов Pb(1)) и атом канального кислорода (О) образуют полиэдр. То есть, три иона А образуют треугольник на плоскости, а три других иона А в форме треугольника находятся в плоскости выше или ниже первой, при этом два треугольника расположены со смещением и не перекрывают друг друга; вблизи каждого А расположен фосфат ((PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>).

Например, когда А представляет собой Pb, полиэдральная структура состоит из асимметричных полиэдральных компонентов, состоящих из шести Pb(1) и О, идущих друг за другом вверх и вниз в единичной ячейке, с образованием многоугольного или цилиндрического столба цельной твердотельной структуры.

Более конкретно, шесть ионов Pb(1) сгруппированы по три и образуют два слоя вокруг четырех центров, где может находиться канальный кислород (О), расположенный в центре треугольников, состоящих из Pb(1).

Когда единичные ячейки непрерывно следуют друг за другом, канальный кислород (О) произвольно занимает один из четырех центров. Слои Pb(1)-О единичной ячейки соединены в направлении оси с с образованием цилиндрического столба, окруженного трехмерной структурой, образованной из Pb(2)-О-Р.

Таким образом, LK-99 настоящего изобретения имеет в целом трехмерную сетчатую структуру, представляющую собой цилиндрический столб, окруженный изолирующей структурой из тетраэдров PO<sub>4</sub>. Асимметричные полиэдральные компоненты Pb(1)-О находятся в окруженном ею цилиндрическом столбе. Асимметричные полиэдральные компоненты из шести Pb(1)-О образованы двумя находящимися друг над другом треугольниками (каждый из трех ионов Pb(1)), расположенными со смещением.

В (Cu) замещает А. Более конкретно, ион В (Cu) замещает четыре иона А (Pb(2)), находящихся в оболочке многоугольного или цилиндрического столба, а не ион А (Pb(1)), образующий полиэдр. Pb(2) отличается от Pb(1), образующего внутреннюю столбчатую структуру.

То есть, в материале LK-99 четыре полиэдральных иона Pb(2) находятся в

изолирующей сетчатой структуре из тетраэдров  $\text{PO}_4$ , и приблизительно один из четырех ионов  $\text{Pb}(2)$  замещен одним ионом меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ). В результате этого положение  $\text{Pb}(1)$  немного смещено относительно исходного (до замещения ионами меди). Аналогично показанному на фиг. 3, замещение ионами меди вызывает в изолирующей сетчатой структуре из тетраэдров  $\text{PO}_4$  объемную усадку и напряжение. Из-за этого расположение ионов  $\text{Pb}(1)$  во внутреннем многоугольном или цилиндрическом столбе искажается, что приводит, в свою очередь, к искажению границы раздела между изолирующей сетчатой структурой из тетраэдров  $\text{PO}_4$  и многоугольным или цилиндрическим столбом. Можно предположить, что это искажение вызывает образование сверхпроводящих квантовых ям (SQW).

Замещение ионами меди в LK-99 приводит к уменьшению объема на 0,48%, потому что размер ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ , 87 пм) меньше размера ионов свинца ( $\text{Pb}^{2+}$ , 133 пм). Такое уменьшение объема вызывает напряжение, в итоге выражающееся как сверхпроводимость.

Долю меди в LK-99 определяют на основании XPS (X-ray photoemission spectrum, рентгеновский фотоэмиссионный спектр) в атомных % и подтверждают при помощи модели теплоемкости Дебая, что описано более подробно ниже.

На основании XPS атомное процентное содержание может быть рассчитано путем суммирования площади пиков энергии связи соответствующего атома, деления суммы на общее число электронов, занимающих учитываемые орбитали этого атома, умножения результата на относительную чувствительность атома к XPS и определения, таким образом, количества или интенсивности данного атома. Относительное содержание меди может быть определено путем расчета относительного количества  $\text{Pb}$  и  $\text{Cu}$ . Если содержание  $\text{Pb}$ , установленное на основании измерения XPS, принять за 10, рассчитанное содержание  $\text{Cu}$  будет составлять около 0,9.

Керамический материал (LK-99) настоящего изобретения имеет серый или черный цвет (фиг. 5), в отличие от апатита, который имеет цвет слоновой кости. LK-99 является сверхпроводником, тогда как апатит - изолятором.

В соответствии с настоящим изобретением, в результате замещения В изменяется расположение А, следствием чего является повышение прочности и твердости керамического материала и, благодаря этому, уменьшение изменения теплоемкости. Дело в том, что размер и объем А ( $\text{Pb}^{2+}$ ) меньше, чем у его заместителя В ( $\text{Cu}^{2+}$ ), что приводит к объемной усадке.

То есть, суть замещения В состоит в такой модификации молекулярной структуры, которая ограничивает обычное трехмерное колебательное движение, поэтому изменение теплоемкости уменьшается.

Если электроны вследствие туннельного эффекта перемещаются между сверхпроводящими квантовыми ямами (SQW) керамического материала настоящего изобретения, сопротивление равно нулю. Это явление подобно хорошо известному эффекту Джозефсона, состоящему в том, что туннелирование приводит к протеканию тока

между сверхпроводниками, даже если между ними находится изолятор.

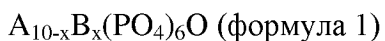
Между сверхпроводящими квантовыми ямами (SQW) возможно туннелирование, поскольку ожидается, что в LK-99 SQW образуются с интервалами от 3,7 до 6,5 Å. Туннелирование становится возможным, когда электроны с противоположно заряженными спинами объединяются, образуя куперовскую пару. Кулоновское притяжение электронов куперовской пары к ядрам соседних атомов значительно меньше, поэтому они с легкостью могут преодолевать барьеры. Кроме этого, сумма кинетической энергии, необходимой для туннелирования, кинетической энергии межэлектронного взаимодействия между куперовскими парами и кинетической энергии двух электронов куперовской пары, по-видимому, выступает в роли источника энергии, обладающего потенциалом туннелирования между SQW.

Поскольку в материале LK-99 настоящего изобретения SQW находятся между Pb(1) внутреннего столба и наружной изолирующей сетчатой структурой из тетраэдров PO<sub>4</sub>, приложенный ток вероятно протекает через SQW цилиндрического столба посредством туннельного эффекта. Оказалось, что SQW частично заполнены, и переносимые электроны претерпевают спаривание (куперовское спаривание), конденсацию и т.п.

LK-99 настоящего изобретения обладает сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды, поскольку напряжение, возникающее в результате замещения В (Cu<sup>2+</sup>), полностью передается на границу раздела цилиндрического столба.

Другими словами, атомы Pb(1) на поверхности раздела многоугольного (или цилиндрического) столба занимают структурно ограниченное пространство. Находящиеся на поверхности раздела атомы испытывают напряжение и деформации, возникшие в результате замещения В, например, ионами меди (Cu<sup>2+</sup>). Поскольку искажение может сохраняться даже при комнатной температуре и давлении окружающей среды, могут образовываться SQW (без релаксации со снятием деформации и возвращением материала в исходное состояние), что проявляется как сверхпроводимость.

Настоящим изобретением также обеспечивается способ производства керамического материала, описываемого формулой 1:



где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; х составляет от 0,1 до 2,0, при этом способ включает осаждение исходных материалов.

Керамический материал, описываемый формулой 1, может быть синтезирован путем отвешивания исходных материалов, входящих в A<sub>10-x</sub>B<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O (формула 1), в заданном молярном отношении и создания условий для реакции исходных материалов в вакуумно-управляемом реакционном резервуаре при температуре от 550 до 2000°C в течение от 1 до 100 часов с целью парофазного осаждения.

Для обеспечения эффективного, плотного и равномерного парофазного осаждения исходные материалы могут быть подвергнуты предварительной обработке.

Предварительная обработка заключается в том, что исходные материалы для  $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$  (формула 1) отвешивают в заданном молярном отношении и создают условия для реакции исходных материалов в вакуумно-управляемом реакционном резервуаре при температуре от 550 до 1100°C в течение от 10 до 100 часов. Образующийся керамический прекурсор может быть использован в качестве исходного материала для осаждения.

В соответствии с настоящим изобретением, процесс осаждения может представлять собой осаждение термическим испарением (thermal vapor deposition, TVD), являющееся одним из вариантов физического осаждения из паровой фазы (physical vapor deposition, PVD). В этом случае температуру и время технологической обработки устанавливают равными (1) 550-1100°C и 10-100 часов для синтеза керамического прекурсора и (2) 550-2000°C и 0,001-100 часов для последующего парофазного осаждения.

Эти условия выбраны исходя из того, что условия стабильной реакции (включая относительно низкую температуру (550-1100°C)) устанавливают, главным образом, в зависимости от заданного состава так, чтобы реакция проходила в хорошо перемешанном твердом растворе, а образовавшийся керамический прекурсор используют в качестве исходного материала для последующего парофазного осаждения.

Если температура нагревания при синтезе керамического прекурсора ниже 550°C, может не происходить достаточного перемешивания, в результате чего заданная реакция проходит не полностью. С другой стороны, если температура нагревания превышает 1100°C, может изменяться состав, и могут идти другие реакции, препятствуя получению заданного состава и приводя к непроизводительному расходованию энергии. Если время нагревания меньше 10 часов, заданная реакция проходит не полностью, как и при низкой температуре нагревания. С другой стороны, если время нагревания превышает 100 часов, может расходоваться слишком много энергии.

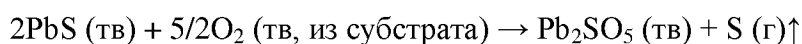
Осаждение может быть осуществлено, главным образом, двумя способами: путем физического осаждения из паровой фазы (PVD) и химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition, CVD) в зависимости от условий осаждения. Способ физического осаждения из паровой фазы включает термическое испарение при температуре от 550 до 2000°C. Если температуре осаждения меньше 550°C, элементы могут испаряться не полностью, затрудняя производство однородного продукта. С другой стороны, если температура осаждения выше 2000°C, может быть трудно получить сверхпроводящий материал. Если время нагревания меньше 0,001 часа, исходные материалы могут испаряться не полностью, из-за чего уменьшается толщина осажденной фазы. С другой стороны, если время нагревания превышает 100 часов, после завершения осаждения энергия может расходоваться впустую.

В соответствии со способом химического осаждения из паровой фазы (CVD), хорошо подготовленный образец (включая предварительно обработанный материал) помещают на нагревательный элемент в вакууме и испаряют путем нагревания при помощи источника энергии. Если температура нагревания меньше 550°C, исходный материал, который должен быть переведен в газовую фазу, почти не испаряется. С другой

стороны, если температура нагревания больше 2000°C, может чрезмерно увеличиваться температура поверхности осаждения, что затрудняет формирование заданной осажденной фазы. Если время нагревания меньше 0,001 часа, исходные материалы могут испаряться не полностью, из-за чего уменьшается толщина осажденной фазы. С другой стороны, если время нагревания превышает 100 часов, после завершения осаждения энергия может расходоваться впустую.

По-видимому, в ходе химического осаждения из паровой фазы (CVD) испарившийся PbS сначала вступает в реакцию с кислородом субстрата с образованием ланаркита следующим образом:

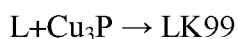
(схема реакции 1)



Затем Cu и P замещают Pb и S ланаркита, соответственно, ( $\text{Pb}_2\text{SO}_5 = \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ) с образованием сверхпроводящего керамического материала (LK-99) настоящего изобретения.

Это может быть логическим следствием следующих рассуждений: (1) сверхпроводящий материал образуется там, где присутствует ланаркит; (2) в сверхпроводящем материале обнаружены и Cu, и P; (3) Cu и P образуют  $\text{Cu}_3\text{P}$ , имеющийся в открытой базе данных по кристаллографии (crystallography open database, COD); (4) следовательно, реакция ланаркита с  $\text{Cu}_3\text{P}$  приводит к образованию LK-99 со структурой сверхпроводящего керамического материала настоящего изобретения. Эта реакция описана ниже:

(схема реакции 2)



где L означает ланаркит ( $\text{Pb}_2\text{SO}_5 = \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ).

Эта схема реакции поясняет механизм реакции образования керамического материала настоящего изобретения. Структура апатита не включает только сульфатные группы, она характеризуется либо наличием только фосфатных групп, либо и фосфатных, и сульфатных групп. Ланаркит является сульфатным соединением. Когда ланаркит вступает в реакцию с  $\text{Cu}_3\text{P}$ , некоторые или все атомы серы замещаются атомами фосфора с образованием фосфатных групп.

Реакция синтеза керамического материала настоящего изобретения является реакцией в твердой фазе. В частности, керамический материал синтезирован в соответствии со следующей методикой.

Сначала порошкообразный PbO гомогенизировали с порошкообразным  $\text{PbSO}_4$  в молярном отношении 1:1, смесь поместили в тигель из оксида алюминия и поставили в печь, реакцию с целью синтеза ланаркита проводили при 725°C в течение 24 часов. По завершении реакции ланаркит размолотили и хранили в пробирке.

Затем порошкообразную Cu гомогенизировали с порошкообразным P в заданном соотношении, смесь поместили в кварцевую реакционную трубку, реакционную трубку вакуумировали и герметизировали, реакцию получения  $\text{Cu}_3\text{P}$  проводили при 550°C 48

часов. По завершении реакции продукт реакции вынули из трубки, полученный слиток размолотили и хранили в пробирке.

Затем ланаркит гомогенизировали с  $\text{Cu}_3\text{P}$  в молярном отношении 1:1, смесь поместили в реакционную трубку, реакционную трубку вакуумировали и герметизировали, реакцию проводили при температуре от 600 до 1000°C в течение от 5 до 40 часов и получили керамический материал настоящего изобретения. Если температура реакции ниже 600°C, недостаточен подвод энергии. С другой стороны, если температура реакции превышает 1000°C, присутствующий в ланарките  $\text{SO}_4$  может разлагаться. Если время реакции меньше 5 часов, большое количество материала остается непрореагировавшим. Однако если время реакции больше 40 часов, уже не достигается никакого эффекта, так как реакция закончилась. По завершении реакции продукт реакции вынули из трубки и использовали в качестве образца. При необходимости полученный слиток может быть подвергнут обработке или размолот или подлежит хранению.

#### Пример 1. Синтез путем парофазного осаждения

Для синтеза нового керамического материала, описываемого формулой  $\text{A}_{10-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (формула 1), где А означает Pb, и В означает Cu, то есть,  $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$  (формула 2), где x составляет от 0,1 до 2,0, использовали следующую методику. Сначала Pb, Cu, P и S отвесили в заданном молярном отношении так, что их общий вес составил 3 г. Смесь поместили в кварцевую трубку. Кварцевую трубку вакуумировали до  $10^{-5}$  торр при помощи вакуумного насоса. Вакуум поддерживали 20 мин. Затем трубке дали вытянуться на общую длину 15 см, запаяли горелкой и поместили в камеру печи. Реакцию в смеси проводили при температуре 550-1100°C в течение 10-100 ч с целью синтеза керамического прекурсора. Керамический прекурсор загрузили в качестве исходного материала на субстрат, находящийся в вакуумной камере, поместили на нагревательный элемент в виде вольфрамовой лодочки, провели ожигание под вакуумом  $\leq 10^{-5}$  и при температуре нагревательного элемента ~550-900°C ~1-5 мин, нагрели до 900-2000°C и испарили с целью осаждения на поверхность пластины из стекла высокой степени чистоты, расположенной в потоке восходящего газа.

#### Пример 2. Синтез посредством реакции в твердой фазе

Порошкообразный PbO гомогенизировали с порошкообразным  $\text{PbSO}_4$  в молярном отношении 1:1, смесь поместили в тигель из оксида алюминия и поставили в печь, реакцию с целью синтеза ланаркита проводили при 725°C в течение 24 часов. По завершении реакции ланаркит размолотили. Затем порошкообразную Cu гомогенизировали с порошкообразным P в заданном соотношении, смесь поместили в кварцевую реакционную трубку, реакционную трубку вакуумировали и герметизировали, реакцию получения  $\text{Cu}_3\text{P}$  проводили при 550°C 48 часов. По завершении реакции продукт реакции вынули из трубки, полученный слиток размолотили. Затем ланаркит гомогенизировали с  $\text{Cu}_3\text{P}$  в молярном отношении 1:1, смесь поместили в реакционную трубку, реакционную трубку вакуумировали до  $10^{-5}$  торр и герметизировали, реакцию проводили при температуре 925°C 10 часов и получили керамический материал настоящего изобретения.

По завершении реакции образовавшийся слиток вынули из трубки и использовали в качестве образца. PbO, PbSO<sub>4</sub>, Cu и P, использованные для проведения реакции в твердой фазе, были приобретены у JUNSEI, KANTO, DAEJUNG и JUNSEI, соответственно. PbO и PbSO<sub>4</sub> были чистыми для анализа, Cu и P соответствовали стандарту EP.

Слиток был твердым, имел темно-серый цвет и был немного пористым из-за выделения газа во время синтеза. Размер образца колебался в зависимости от размера реакционного резервуара и количества реагентов. Слитку придали форму тонкой прямоугольной параллелепипедальной пластины для измерения сопротивления. Для проведения анализа XRD, SQUID и EPR слиток размалывали. Для анализа XPS порошок гранулировали.

#### Экспериментальный пример 1. Измерение электрических свойств

Слитку, полученному в примере 1, придали форму тонкой прямоугольной параллелепипедальной пластины и использовали в качестве образца. Электрические свойства образца измеряли четырехзондовым методом с использованием датчиков, расположенных на одинаковом расстоянии (1,2 мм). В качестве источника питания (тока/напряжения) и чувствительного цифрового вольтметра использовали KEITHLEY 228A и KEITHLEY 182, соответственно. Для точного регулирования и измерения температуры было самостоятельно разработано и использовано для нагревания нагревательное устройство с теплоизолированной алюминиевой монтажной панелью и галогенной лампой. В экспериментах также использовали программное обеспечение собственной разработки на основе LabView. Все измерительные приборы были соединены с GPIB (универсальной шиной интерфейса). Измерение температуры проводили на поверхности образца при помощи Keithley 2000 с датчиком термопары типа K FLUKE 80BKDMM.

На фиг. 6 представлена зависимость измеренного напряжения от приложенного тока при температуре от 298 до 398 К. Данные фиг. 6 получены путем измерения со сменой полярности постоянного тока через каждые 20 К роста температуры в вакууме 10<sup>-3</sup> торр. Удельное сопротивление измеряли в диапазоне от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-9</sup> Ом·см.

Вольт-амперные характеристики керамического материала настоящего изобретения не подчиняются закону Ома, когда величина приложенного внешнего магнитного поля равна 0 Гс. Кроме этого, керамический материал настоящего изобретения характеризуется меньшим изменением напряжения под действием подаваемого тока. Максимальный ток, протекающий по керамическому материалу настоящего изобретения, имеет тенденцию к снижению в зависимости от величины внешнего магнитного поля. В дальнейшем, при токе выше максимального вольт-амперные характеристики керамического материала настоящего изобретения подчиняются закону Ома.

При изменении температуры сверхпроводящая фаза керамического материала настоящего изобретения разрушается. В результате с увеличением температуры количество тока, протекающего при нулевом сопротивлении, уменьшается. В конце

концов, из-за разрушения сверхпроводящей фазы R/T характеристики керамического материала настоящего изобретения начинают подчиняться закону Ома.

На фиг. 7 показано, что сопротивление тонкой пленки LK-99 равно нулю и удовлетворяет международным стандартам нулевого сопротивления (Y. Wang, *Fundamental Elements of Applied Superconductivity in Electrical Engineering*. (Wiley, 2013), J. W. Ekin, *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements*. (Oxford University Press, New York, 2006)) для нового сверхпроводника. Как показано на фиг. 7, напряжение измерено в диапазоне 0,1 мкВ/см при увеличении и уменьшении подаваемого тока. Рассчитанное сопротивление составляло порядка  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  Ом·см. При уменьшении границы зерен остаточное сопротивление тонкой пленки также уменьшалось.

Зависящие от температуры вольт-амперные характеристики керамического материала настоящего изобретения не подчиняются закону Ома. Кроме этого, керамический материал настоящего изобретения характеризуется меньшим изменением напряжения под действием подаваемого тока. Следовательно, керамический материал настоящего изобретения обладает свойством сверхпроводимости.

#### Экспериментальный пример 2. Измерение магнитных свойств

Измерение намагниченности проводили в режиме постоянного тока с длиной сканируемого участка 30 мм, 10 сканирований за одно измерение, время сканирования 10 с, проводили при помощи сверхпроводящего квантового интерферометра (SQUID). Охлаждение в нулевом поле проводили от 400 К до 200 К без приложения внешнего магнитного поля, затем температуру увеличивали от 200 К до 400 К в магнитном поле 10 Э. Наконец, образец охлаждали от 400 К до 200 К в магнитном поле 10 Э. Для измерения использовали 45,814 мг образца, полученного в примере 2, подготовленного путем размола.

Намагниченность также измеряли в режиме вибрирующего образца от -20000 Э до +20000 Э при 300 К. Третье измерение намагниченности проводили в режиме постоянного тока с длиной сканируемого участка 30 мм, 10 сканирований за одно измерение, время сканирования 10 с.

Охлаждение в нулевом поле проводили от 300 К до 100 К без приложения внешнего магнитного поля, затем проводили измерения от 0 Гс до 3500 Э, от 3500 Э до -3500 Э и от -3500 Э до 3500 Э при 100 К.

На фиг. 8 представлена зависимость внешнего магнитного поля (H) от приложенного тока. В частности, даже при 400 К величина намагниченности в режиме постоянного тока при охлаждении в нулевом поле и охлаждении при 10 Э была отрицательной (фиг. 9). Эти результаты говорят о том, что при 100 Э сверхпроводящая фаза присутствует вплоть до 400 К.

Когда температура увеличивается и превышает критическую ( $T_c$ ), происходит переход, выражающийся в резком увеличении магнитной восприимчивости сверхпроводящего керамического материала. Измерение таким способом называют охлаждение при нулевом поле (zero-field cooling, ZFC). Измерение магнитной



восприимчивости при снижающейся температуре называют охлаждение в поле (field cooling, FC). При снижении температуры до величины менее критической ( $T_c$ ) происходит переход, выражающийся в резком уменьшении сопротивления сверхпроводящего керамического материала (теоретически - до нуля (0)). Те же данные получают, даже когда температура увеличивается от низких значений до 400 К или более.

То есть, при измерении магнитной восприимчивости керамического материала настоящего изобретения в режиме постоянного тока во время увеличения температуры от 200 К до 400 К и охлаждения от 400 К до 200 К в магнитном поле 10 Гс были получены отрицательные величины (указывающие на диамагнетизм), что является уникальным свойством сверхпроводников.

На фиг. 10 и 11 показано, что величина критического тока не равнялась нулю даже при 400 К и 3000 Э или более, сверхпроводящая фаза присутствовала при температуре вплоть до 400 К, а критическая температура составляла 400 К или более даже при токе менее 7 мА, не подтверждая переход в сверхпроводящее состояние при температуре 400 К или менее. Следовательно, можно утверждать, что критическая температура материала LK-99 настоящего изобретения превышает 400 К.

#### Экспериментальный пример 3. Анализ методом XRD

Для проведения измерений методом XRD образец, полученный в примере 2, размолотили. Для анализа методом XRD использовали прибор производства Rigaku (SmartLab, Япония). Перед проведением измерений методом XRD порошкообразный образец гранулировали.

На фиг. 12 представлены результаты XRD анализа образца LK-99, сопоставленные с базой данных COD. Исходные данные XRD представляли собой только полосы  $K\alpha_2$  без дополнительной обработки, так как в XRD используется рентгеновское излучение не одной длины волны, а сочетание  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ , которое технически трудно разделить из-за небольшой разности энергий. То есть, пик XRD при наблюдении с высоким разрешением и с использованием надлежащего программного обеспечения делится  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  надвое, из него следует вычесть пик  $K\alpha_2$  и при обработке данных использовать только  $K\alpha_1$ , так как интенсивность  $K\alpha_2$  составляет примерно половину величины  $K\alpha_1$ .

Полученные таким образом данные были очень похожи на данные для апатита из COD.

На основании этих результатов можно утверждать, что материал LK-99 настоящего изобретения является поликристаллическим. Основные пики хорошо согласуются со структурой свинцового апатита (AP), также обнаружены некоторые примеси  $Cu_2S$ . Кристаллическая система исходного свинцового апатита является гексагональной ( $P6_3/m$ , 176) с параметрами ячейки  $a=9,865 \text{ \AA}$  и  $c=7,431 \text{ \AA}$ . Однако материал LK-99 настоящего изобретения отличается от свинцового апатита небольшой усадкой с параметрами  $a=9,843 \text{ \AA}$  и  $c=7,428 \text{ \AA}$ . Сокращение объема LK-99 составляет 0,48% и было рассчитано путем ввода значения, полученного при подстановке в формулу объема гексагональной системы:  $V=a^2c \sin(60^\circ)$  параметров элементарной ячейки материала LK-99 вместо параметров

элементарной ячейки свинцового апатита.

Чтобы установить, где в конечном счете проявляется влияние напряжения из-за уменьшения объема нового керамического материала, то есть, для определения изменения положения Pb(1), использовали одномерный расчет электронной плотности вдоль одной кристаллографической оси посредством фурье-преобразования рассчитанного структурного множителя.

Электронную плотность рассчитывали вдоль оси  $z$ ,  $\rho(z)$ , на основании интенсивности отражений  $(00l)$  XRD в соответствии со следующим уравнением:

$$\rho(z/c) = \frac{1}{c} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(00l) e^{-i\left(\frac{2\pi lz}{c}\right)} \quad (\text{уравнение 1})$$

где  $l$ ,  $F(00l)$ ,  $c$  и  $z$  означают порядок дифракционного пика  $(00l)$ , структурный множитель, параметр элементарной ячейки по оси  $c$  и атомные координаты по оси  $z$ , соответственно.

Это уравнение применили для расчета электронной плотности Pb(1) по оси  $z$  и по оси  $x$ ,  $\rho(z)$  и  $\rho(x)$ , на основании интенсивности отражений  $(00l)$  и  $(h00)$  XRD, представленных на фиг. 12.

Положение Pb(1), образующих цилиндрический столб, вследствие замещения  $\text{Cu}^{2+}$  немного смещено относительно исходного внутрь или наружу. В повторяющейся структуре цилиндрического столба из образованных Pb(1) треугольников расстояние между Pb(1) в одном слое уменьшено до 2,61815 Å, а в следующем слое увеличено до 5,23476 Å в отличие от исходного 3,03340 Å. Однако расстояние (3,7140 Å) по оси  $c$  между треугольными слоями Pb(1) материала LK-99 остается почти неизменным по сравнению со свинцовым апатитом (3,7153 Å).

В соответствии с проанализированными результатами измерения методом XPS, энергия связи (binding energy, BE) Pb(2) и фосфора не изменилась. Однако величина расщепления на  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  образующего тетраэдры фосфора немного увеличилась: с 0,68 эВ до 0,69 эВ, BE всех атомов кислорода увеличилась на 0,21 эВ, 0,33 эВ и 0,56 эВ, соответственно. Кроме этого, немного уменьшилась BE Pb(1) - на 0,03 эВ. Из приведенных выше результатов явствует, что замещение ионами  $\text{Cu}^{2+}$  привело к уменьшению объема, а напряжение вследствие уменьшения объема вызвало смещение Pb(1) и изменение энергии связи между атомами кислорода, окружающими Pb(1).

Таблица 1

	Pb 4f <sub>7/2</sub> , 4f <sub>5/2</sub>	P 2P <sub>3/2</sub> 2P <sub>1/2</sub>	O 1s	Cu 2P <sub>3/2</sub> 2P <sub>1/2</sub>
Свинец апатит	Pb(1) 137,42 эВ 142,3 эВ Pb(2) 138,07 эВ 142,95 эВ	131,61 эВ 132,3 эВ Величина расщепления: 0,69 эВ	O(4) 529,10 эВ O(1) 529,57 эВ O(2) 530,02 эВ O(3) 530,60 эВ	
LK-99	Pb(1) 137,39 эВ 142,27 эВ	131,62 эВ 132,3 эВ	O(4) 529,31 эВ O(1) 529,9 эВ	Cu(0) 932,05 эВ 951,91 эВ

	Pb(2) 138,07 эВ 142,94 эВ	Величина расщепления: 0,68 эВ	O(2) 530,58 эВ O(3) 531,49 эВ	Cu(II) 933,78 эВ 954,03 эВ
--	------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------

В таблице 1 приведены величины энергии связи свинцового апатита и LK-99.

Экспериментальный пример 4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (EPR)

Исследование методом EPR проводили в диапазоне температуры от 3,45 К до 295 К при помощи спектрометра X-диапазона JES-FA200 ESR (Jeol, Япония). Мощность падающего микроволнового излучения составляла 0,9980 мВт, усиление приемника - 100, время развертки - 1 мин. Модулированное магнитное поле при 100 кГц составляло 10 Гс, качание внешнего магнитного поля -100-9900 Э или 0 Э - 10000 Э.

Порошкообразный образец, изготовленный в примере 2, помещали в кварцевую трубку 5 мм (Wilmad LabGlass, США), вакуумировали ( $5 \times 10^{-5}$  торр) и герметизировали LK-99, после чего снимали I-V характеристики. Затем герметизированную кварцевую трубку помещали с цилиндрическую полость, оборудованную криостатной системой на жидком гелии.

Этот образец содержал несколько кусочков того образца, в отношении которого проводили измерение электрических свойств и спектра EPR, не вакуумированного и не герметизированного после изменения I-V характеристик.

На основании анализа EPR явление сверхпроводимости материала LK-99 настоящего изобретения может быть объяснено образованием сверхпроводящих квантовых ям. На фиг. 13 представлен спектр EPR материала LK-99 настоящего изобретения. На фиг. 14 представлен спектр EPR материала LK-99 после определения I-V характеристик. Далее со ссылкой на фиг. 13 и 14 описано явление сверхпроводимости LK-99.

Представленный на фиг. 13 спектр EPR такой же, как и в случае квантовой ямы гетероперехода, например, Si/SiGe, естественной ДНК в сухом состоянии и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного Mg<sup>2+</sup>. Спектр EPR интерпретировали как циклотронный резонансный сигнал двумерного электронного газа (2-DEG) квантовой ямы, что также подтверждает образование квантовых ям на границе раздела между Pb(1) и фосфатом в LK-99.

Кроме этого, EPR сигналы керамического материала настоящего изобретения на 3000 Э соответствуют замещающим ионам Cu<sup>2+</sup>, что аналогично сверхпроводимости системы 2-DEG GaAs/AlGaAs и ДНК при 0,3 К и 1 К и сверхпроводимости сверхпроводника со структурой границы раздела, подобной гетеропереходу такой системы 2-DEG, как LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>.

Следовательно, подтверждается, что вследствие искажения молекулярной структуры керамического материала настоящего изобретения между Pb(1) и атомами кислорода фосфата образуются сверхпроводящие квантовые ямы (SQW). Теоретическая диаграмма зоны SQW приведена на фиг. 2.

Сверхпроводимость LK-99 тесно связана с образованием сверхпроводящих квантовых ям (SQW). Другие электрические свойства SQW в LK-99, по-видимому,

связаны с очень малой энергией Ферми Pb(1) (-9,47 эВ) и большой шириной запрещенной зоны изолятора (5-7 эВ) и возможно вносят вклад в увеличение ВЕ кислорода, усиливая поляризацию изолирующего слоя и уменьшая ВЕ Pb(1), а также, по всей видимости, способствуют снижению энергии Ферми Pb(1).

По сравнению со спектром EPR без приложения тока (фиг. 13), в сигнале EPR с приложением тока (фиг. 14) общая интенсивность сигнала снизилась, относительно снизилась и интенсивность циклотронного резонансного сигнала.

В результате, с точки зрения SQW, можно утверждать, что LK-99 без накопителя заряда для SQW должен иметь частично заполненные SQW. Это объясняется тем, что EPR сигнал LK-99 регистрируется как сигнал циклотронного резонанса, однако при полном заполнении SQW невозможно детектировать сигнал циклотронного резонанса.

Однако при очень низкой температуре и внешнем магнитном поле менее 1000 Э происходит поглощение сигнала (R. Janes, R. S. Liu, P. P. Edwards, A. D. Stevens, M. C. R. Symons, Magnetic-Field Dependent Microwave-Absorption in High-Tc Superconducting Cuprates *J Chem Soc Faraday T87*, 1209-1215 (1991), M. Puri *et al.*, Microwave-Absorption Characterization of the Yba2cu3o7-Delta High-Temperature Superconductor Prepared by Different Sintering and Oxygen Annealing Times. *J Chem Soc Faraday T87*, 167-174 (1991)), что подтверждается в YBCO и Bi2212. Сигнал при внешнем магнитном поле менее 1000 Э может интерпретироваться как сигнал сверхпроводящих электронов.

Экспериментальный пример 5. Измерение теплоемкости

Параметры теплоемкости измеряли при температуре от 5 К до 400 К для изготовленного в примере 2 образца массой 65,26 мг при помощи системы измерения физических свойств (PPMS, Quantum Design, США). Первичные данные калибровали по стандартам теплоемкости Cu<sub>2</sub>S в массе и нанолистах, присутствующего в небольшом количестве в качестве примеси.

На фиг. 15 представлена температура Дебая, рассчитанная на основании теплоемкости; на фиг. 16 приведены кривые теплоемкости материала LK-99 настоящего изобретения.

Температуру Дебая рассчитывали на основании теплоемкости для Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O (x=1) с использованием следующего уравнения теплоемкости Дебая:

$$C_v = 9rNk \frac{T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{уравнение 2})$$

где  $C_v$  означает теплоемкость,  $r$  - число атомов в молекуле,  $N$  число молекул,  $k$  - константу Больцмана,  $T$  - температуру проведения измерения,  $\theta$  - температуру Дебая,  $x$  означает  $\theta/T$ ,  $e$  означает число Эйлера.

Как показано на фиг. 15, температура Дебая для материала LK-99 настоящего изобретения постоянно менялась от, примерно, 184 К до 1300 К. Таким образом, при помощи электрон-фононных прогностических моделей нельзя рассчитать критическую температуру ( $T_c$ ).

То есть, поскольку для оценки удельной теплоемкости кристалла в модели Дебая используются фононы, эта прогностическая модель неприменима для описания керамического материала настоящего изобретения.

Полученные параметры теплоемкости керамического материала настоящего изобретения не указывают на какое-либо изменение фазового перехода второго порядка, наблюдаемое в обычных сверхпроводниках, в диапазоне температуры от 5 К до 400 К и не подчиняются закону изменения теплоемкости по модели Дебая. Следовательно, керамический материал настоящего изобретения можно рассматривать как материал, параметры теплоемкости которого отражают изменения его внутренней структуры и характерны для материала, обладающего сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды.

На фиг. 16 голубой кривой (температура Дебая=280 К) показана расчетная теплоемкость обычного апатита, так как температура Дебая для обычного апатита равна 280 К, красной кривой показаны результаты расчета теплоемкости LK-99 на основании температуры Дебая (184,56 К) при низкой температуре (5 К), черной кривой показана теплоемкость LK-99, которая отлична от моделей Дебая, так как обычная форма колебаний ограничена из-за замещения ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в сетчатой части материала LK-99, характерной для его молекулярной структуры. Этим также подтверждается, что структура LK-99 искажена в результате замещения ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### Экспериментальный пример 6. Измерение магнитной восприимчивости

Магнитную восприимчивость измеряли в режиме VSM от -20000 Гс до +20000 Гс при температуре 300 К при помощи SQUID-магнетометра или системы измерения магнитных свойств (MPMS, Quantum Design, США). Для измерения использовали образец массой 45,814 мг. Как показано на фиг. 17 и 18, материал LK-99 настоящего изобретения обладает ферромагнитными свойствами, которые измеряли при помощи SQUID в режиме VSM при 300 К (калибровка с целью отображения молекулярного диамагнетизма, показанного на фиг. 17 дает график фиг. 18).

#### Экспериментальный пример 7. Измерение магнитной восприимчивости

Магнитную восприимчивость измеряли в режиме постоянного тока от -3500 Гс до +3500 Гс при температуре 100 К при помощи SQUID-магнетометра. Для измерения использовали образец массой 45,814 мг.

На фиг. 19 показан эффект Мейснера (около 0 Э,  $< \pm 100$  Э), ферромагнитные ( $< \pm 500$  Э) и диамагнитные ( $> \pm 500$  Э) свойства образца, полученные при измерении статического магнитного поля при 100 К.

То есть, диамагнетизм керамического материала настоящего изобретения установлен по зависящей от магнитного поля магнитной восприимчивости керамического материала в диапазоне слабого магнитного поля (0-±50 Гс). В дальнейшем, в диапазоне магнитного поля от ~±50 Гс до ±500 Гс керамический материал настоящего изобретения проявляет ферромагнитные свойства, а в диапазоне магнитного поля от ±500 Гс до ±3500 Гс - диамагнитные свойства (молекулярный диамагнетизм).

Квантовые ямы с системой 2-DEG, например, в случае  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{Mg}^{2+}$ , и естественной ДНК, проявляют антиферромагнитные или ферромагнитные свойства. Сверхпроводимость с системой 2-DEG GaAs/AlGaAs и ДНК зафиксирована при 0,3 К и 1 К. Сверхпроводник со структурой границы раздела, подобной гетеропереходу системы 2-DEG, например,  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  также характеризуется и сверхпроводимостью, и магнетизмом. Точно так же, материал LK-99 настоящего изобретения, по-видимому, является системой, обладающей и ферромагнетизмом, и сверхпроводимостью.

Экспериментальный пример 8. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (EPR)

Спектр EPR снимали при мощности микроволнового ( $\sim 9,4$  ГГц) излучения 1 мВт в модулированном магнитном поле переменного тока 100 кГц и токе через образец 200 мА - 100 мА при 0 Гс.

Сигналы поглощения регистрировали при помощи спектрометра электронного спинового резонанса при 0 Гс, увеличивая силу тока, подаваемого на LK-99; результаты показаны на фиг. 20. Чем больше сила тока, тем более интенсивны сигналы поглощения.

Известно, что поглощение микроволнового излучения при 0 Гс является характерной особенностью сверхпроводников. Большая интенсивность сигнала, зарегистрированная при постоянном магнитном поле 0 Гс, указывает на образование большего количества куперовских пар, обладающих сверхпроводимостью.

Это можно интерпретировать и как указание на то, что под действием тока, генерируемого системой сверхпроводящих квантовых ям LK-99, электроны преобразуются в сверхпроводящие электроны, поэтому поглощение усиливается.

Экспериментальный пример 9. Измерение управляемой магнитной левитации

К образцу примера 2 присоединили провода, и поместили образец на магнит; явление магнитной левитации, возникающее в отсутствие тока и при наличии тока, фиксировали в виде динамического изображения.

На фиг. 21 показано состояние, в котором образец LK-99 просто помещен на магнит, так как явление магнитной левитации проявляется не в полной мере, если к образцу LK-99 не подведен ток, и диамагнетизм небольшой. На фиг. 22 показано явление магнитной левитации образца вследствие увеличения числа куперовских пар, образовавшихся при подведении к образцу тока, и, следовательно, усиления диамагнетизма.

Таким образом, причина, по которой материал LK-99 настоящего изобретения обладает свойством сверхпроводимости при комнатной температуре и давлении окружающей среды, заключается в том, что напряжение, возникающее из-за замещения иона  $\text{Pb}(2)^{2+}$  ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , вследствие структурных особенностей LK-99 не ослабляется, напротив, оно переносится на границу раздела цилиндрического столба.

Другими словами, атомы  $\text{Pb}(1)$  на границе раздела цилиндрического столба LK-99 занимают структурно ограниченное пространство. Эти атомы в полной мере подвергаются воздействию напряжения и деформации вследствие замещения ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

Следовательно, в отсутствие релаксации при достаточно сильном искажении SQW на границе раздела могут образовываться при комнатной температуре и давлении окружающей среды.

С этой точки зрения в сверхпроводящих системах на основе CuO и Fe напряжение из-за сокращения объема под действием температуры и давления ослабляется и рассеивается, так как процесс релаксации не может быть ограничен при наличии структурной свободы. Следовательно, для формирования SQW в этих материалах требуются определенные условия по температуре и давлению, ограничивающие структурную свободу.

#### Применимость в промышленности

Сверхпроводимость керамического материала настоящего изобретения была продемонстрирована с помощью модели частично заполненных SQW. Керамический материал настоящего изобретения будет очень полезен для изучения загадок сверхпроводимости при комнатной температуре. Все экспериментальные и теоретические данные указывают на то, что LK-99 является первым материалом, обладающим сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды. Поэтому можно сказать, что LK-99 применим в самых разных областях, включая магниты, двигатели, кабели, левитационные поезда, силовые кабели, кубиты для квантовых компьютеров и терагерцевые антенны.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сверхпроводящая керамика, описываемая формулой 1:  
 $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$  (формула 1)  
 где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0.
2. Сверхпроводящая керамика по п. 1, при этом в формуле 1 В замещает А.
3. Сверхпроводящая керамика по п. 2, при этом В замещает А в других положениях.
4. Сверхпроводящая керамика по п. 2, при этом кристаллическая структура керамического материала модифицирована путем замещения В.
5. Сверхпроводящая керамика по п. 2, при этом между А и  $(PO_4)_6$  образуются сверхпроводящие квантовые ямы (SQW).
6. Сверхпроводящая керамика по п. 5, при этом сверхпроводящие квантовые ямы (SQW) образуются с интервалами от 3,7 до 6,5 Å.
7. Сверхпроводящая керамика по п. 5, при этом между сверхпроводящими квантовыми ямами (SQW) возникает туннельный эффект.
8. Сверхпроводящая керамика по п. 2, при этом замещение В способствует уменьшению изменения теплоемкости.
9. Способ производства сверхпроводящей керамики, описываемой формулой 1:  
 $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$  (формула 1)  
 где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0, при этом способ включает осаждение исходных материалов.
10. Способ по п. 9, в котором осаждение проводят при температуре реакции от 550 до 2000°C.
11. Способ производства сверхпроводящей керамики, описываемой формулой 1:  
 $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$  (формула 1)  
 где А означает Са, Ва, Sr, Sn или Pb; В означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag; x составляет от 0,1 до 2,0, при этом способ включает проведение реакции между ланаркитом ( $L, Pb_2SO_5=PbO \cdot PbSO_4$ ) и фосфидом меди ( $Cu_3P$ ).
12. Способ по п. 11, в котором реакцию проводят при температуре от 600 до 1000°C.
13. Способ по п. 11, в котором ланаркит получают путем отвешивания  $PbO$  и  $PbSO_4$  в отношении, соответствующем его составу, смешивания отвешенных исходных материалов и нагревания смеси.
14. Способ по п. 11, в котором  $Cu_3P$  синтезируют путем отвешивания  $Cu$  и  $P$  в отношении, соответствующем его составу, смешивания отвешенных исходных материалов и нагревания смеси.
15. Сверхпроводящая керамика, произведенная способом по любому из пп. 9-14.
16. Сверхпроводящая керамика по п. 15, при этом диамагнетизм керамического материала определяют по зависимости магнитной восприимчивости керамического



материала от температуры.

17. Сверхпроводящая керамика по п. 12, при этом диамагнетизм или ферромагнетизм керамического материала определяют по зависимости магнитной восприимчивости керамического материала от магнитного поля.

18. Сверхпроводящая керамика по п. 12, при этом зависящие от температуры вольт-амперные характеристики керамического материала не подчиняются закону Ома ( $V=I \times R$ , где  $V$ : напряжение,  $I$ : ток,  $R$ : сопротивление).

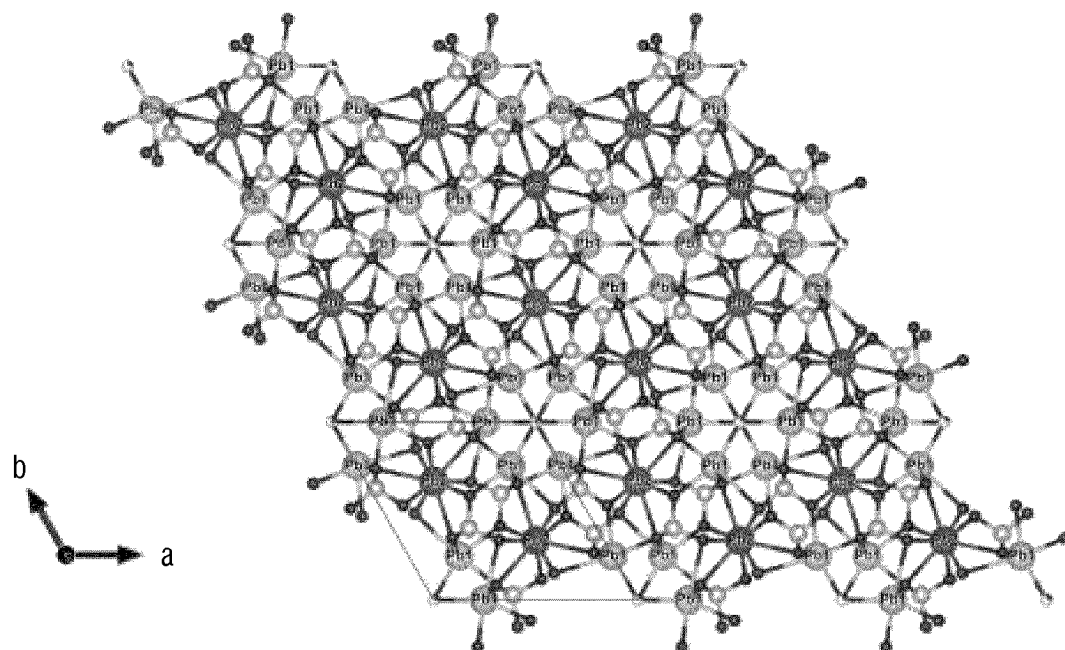
19. Сверхпроводящая керамика по п. 12, при этом вольт-амперные характеристики керамического материала в некоторых случаях зависят от магнитного поля ( $V=I \times R$  или  $V \neq I \times R$ ).

20. Сверхпроводящая керамика по п. 12, при этом температурные характеристики сопротивления керамического материала подчиняются закону Ома при температуре, превышающей температуру перехода керамического материала.

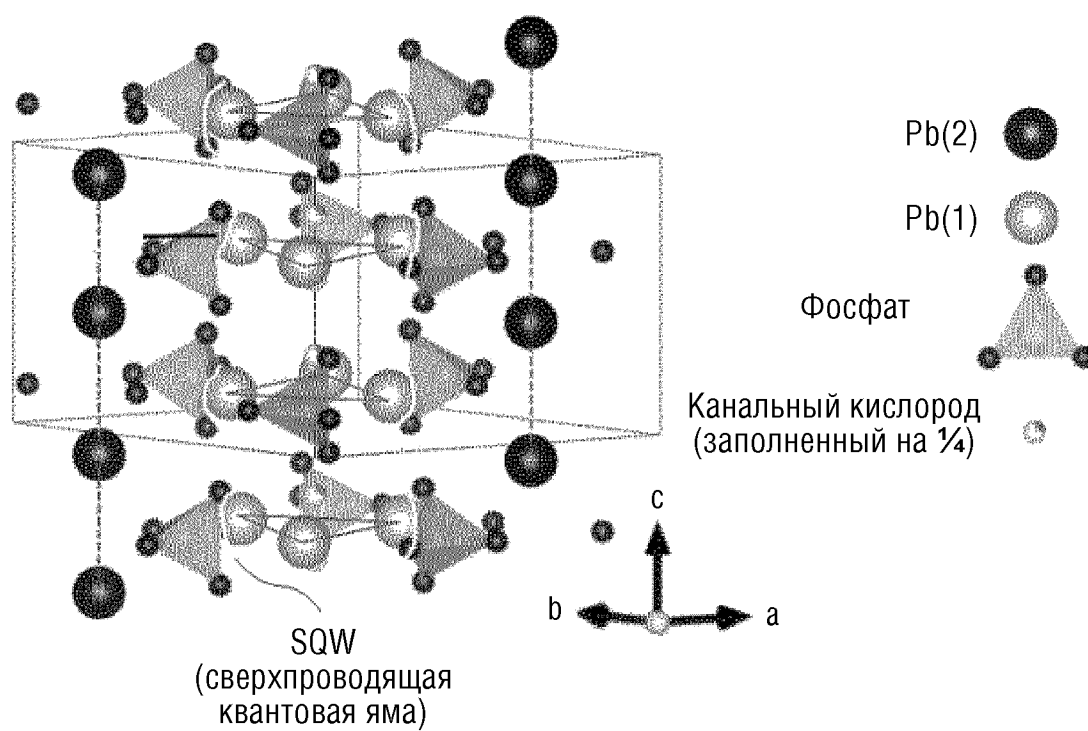
21. Сверхпроводящая керамика по п. 12, при этом теплоемкость керамического материала не подчиняется закону изменения теплоемкости по модели Дебая.

По доверенности

ФИГ.1



ФИГ.2



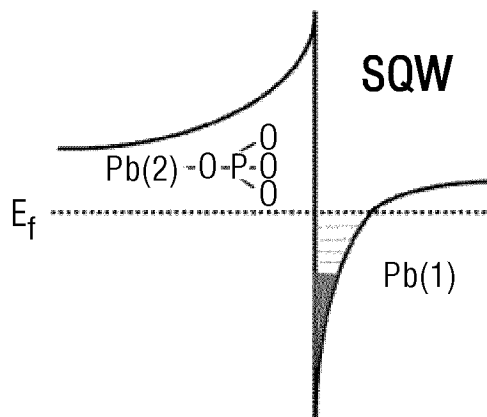
ФИГ.3

Объемная усадка и напряжение

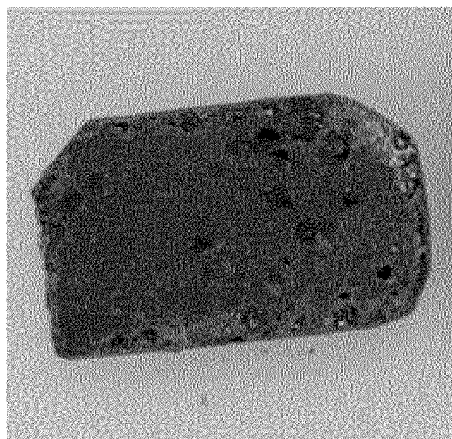


Искажение границы раздела

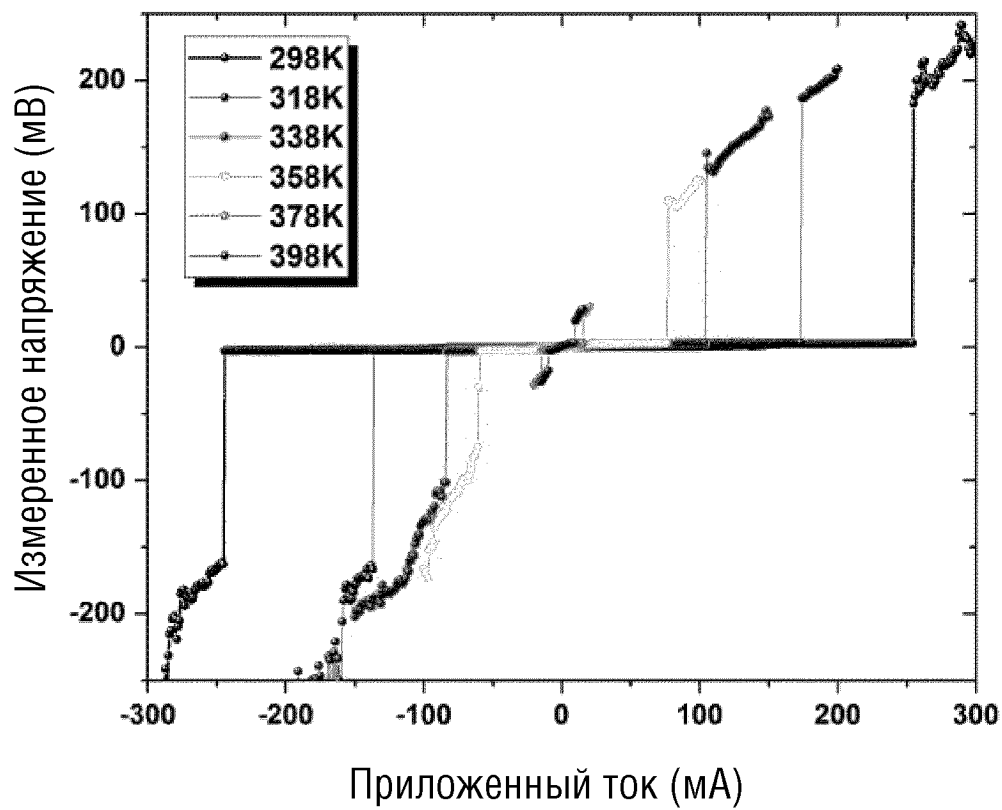
ФИГ.4



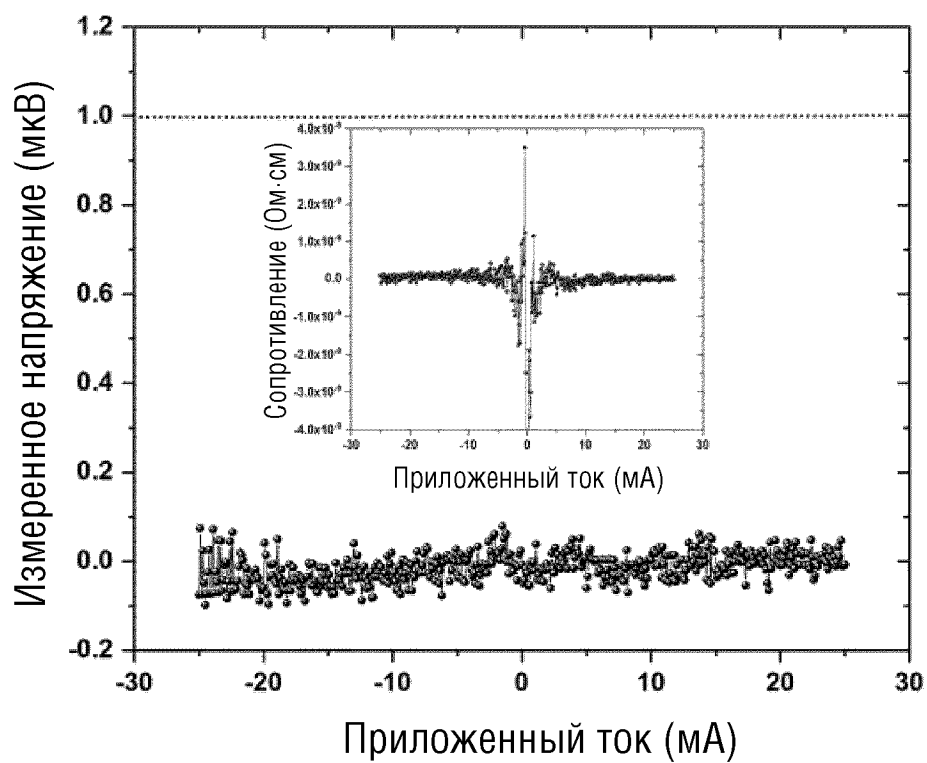
ФИГ.5



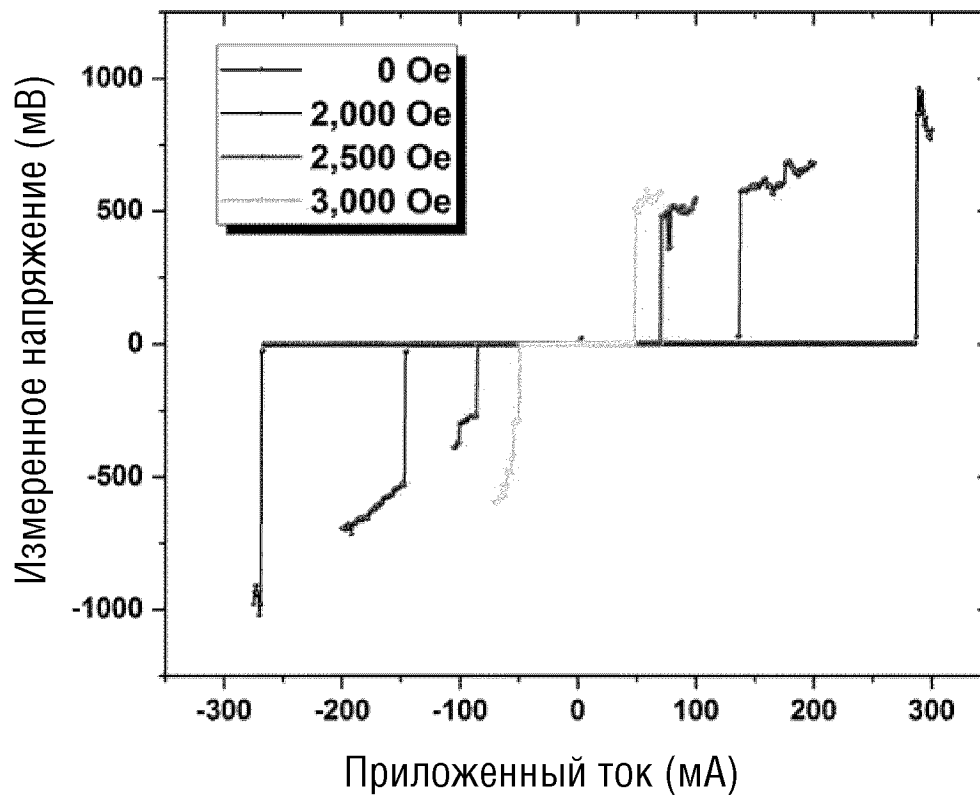
ФИГ.6



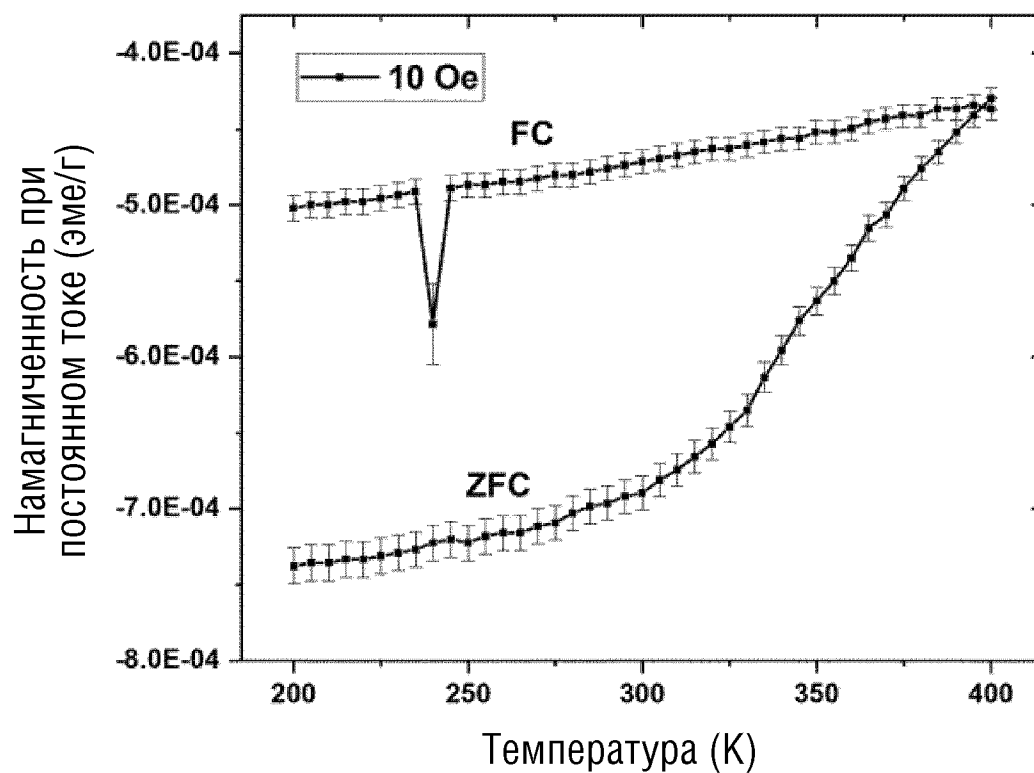
ФИГ.7



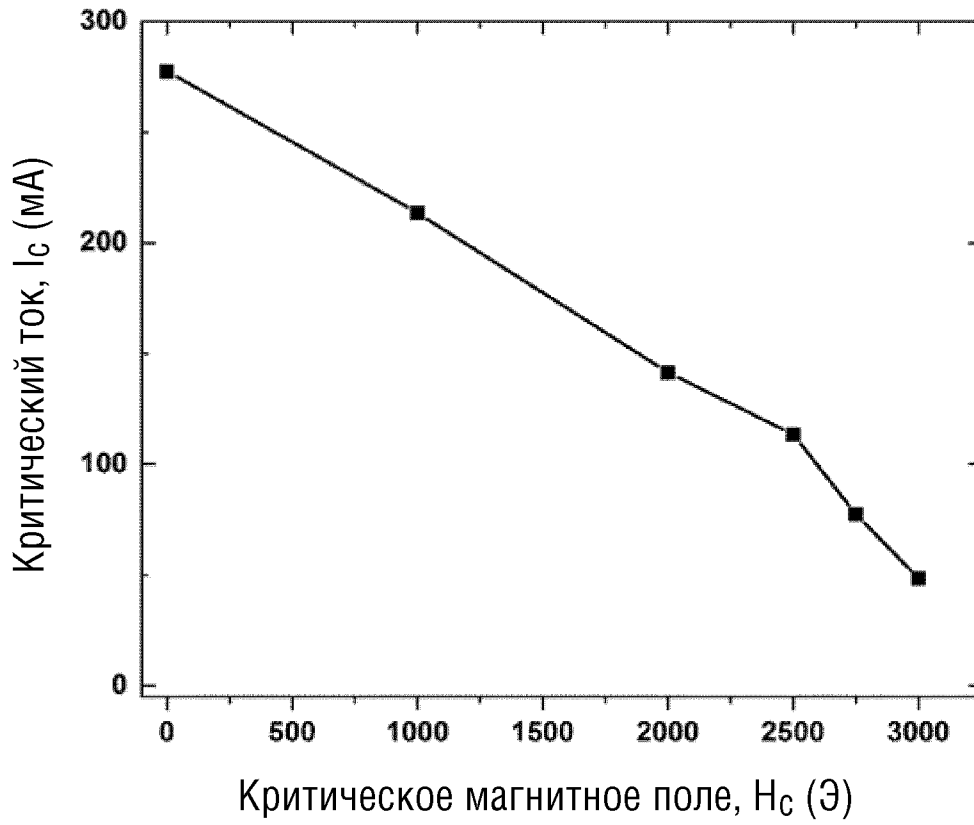
ФИГ.8



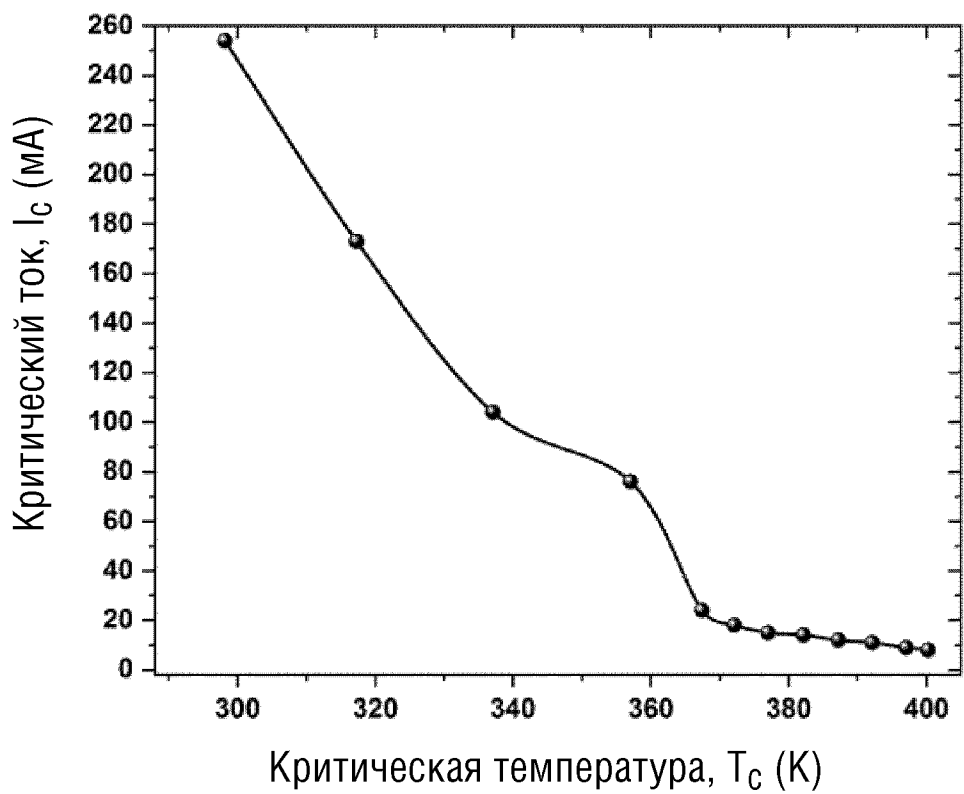
ФИГ.9



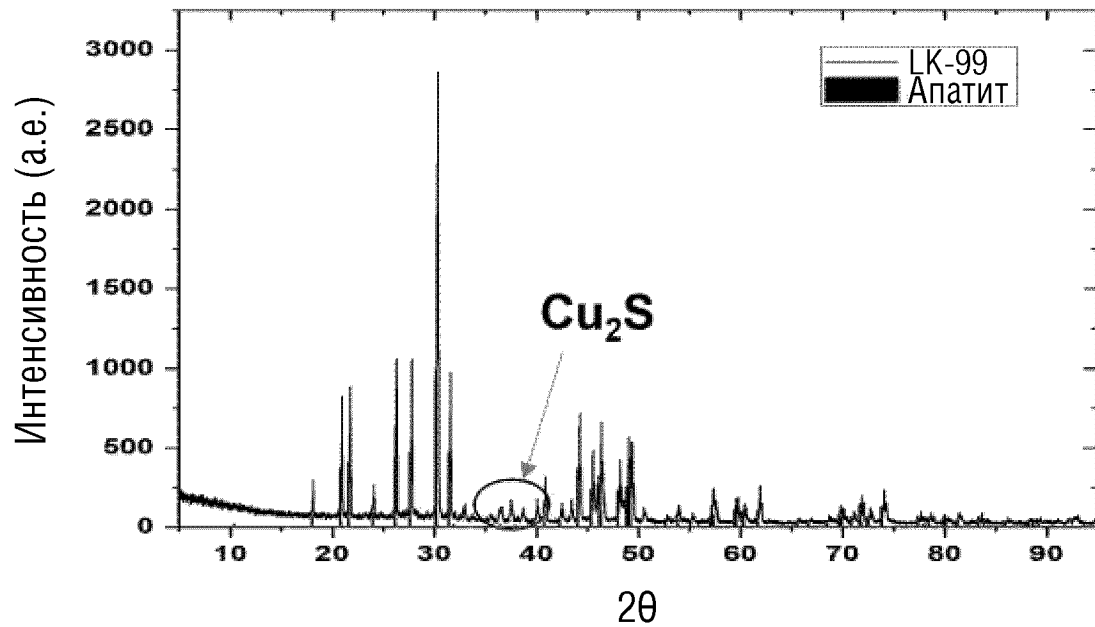
ФИГ.10



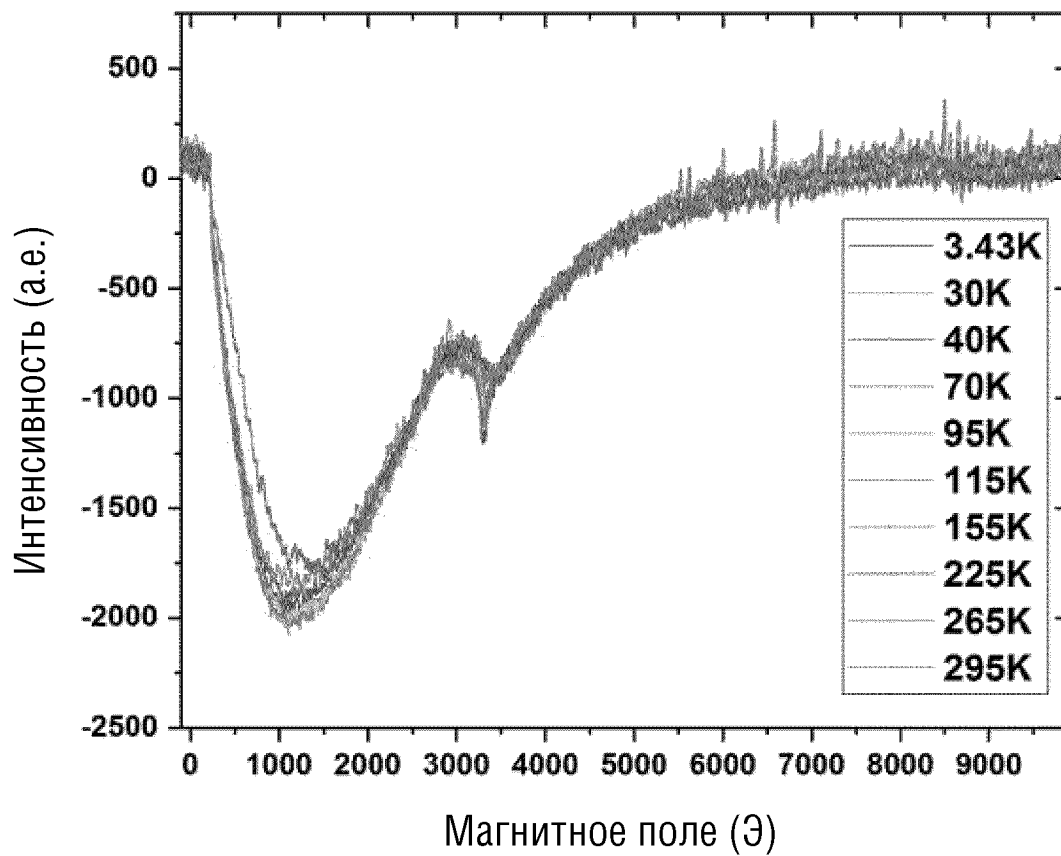
ФИГ.11



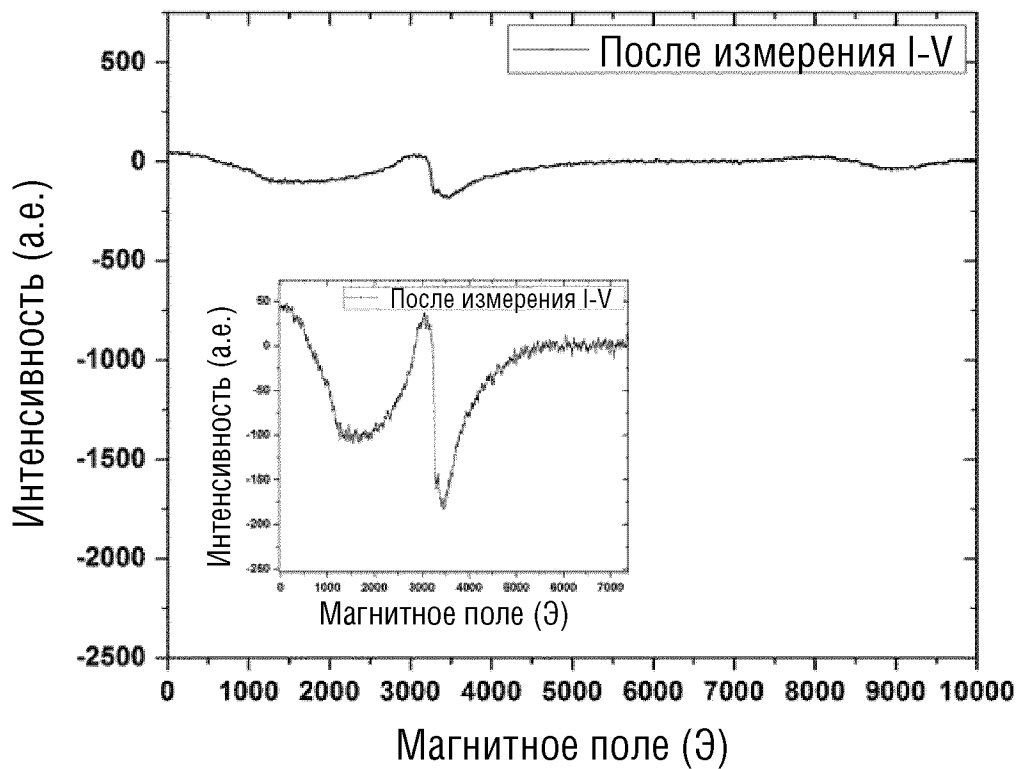
ФИГ.12



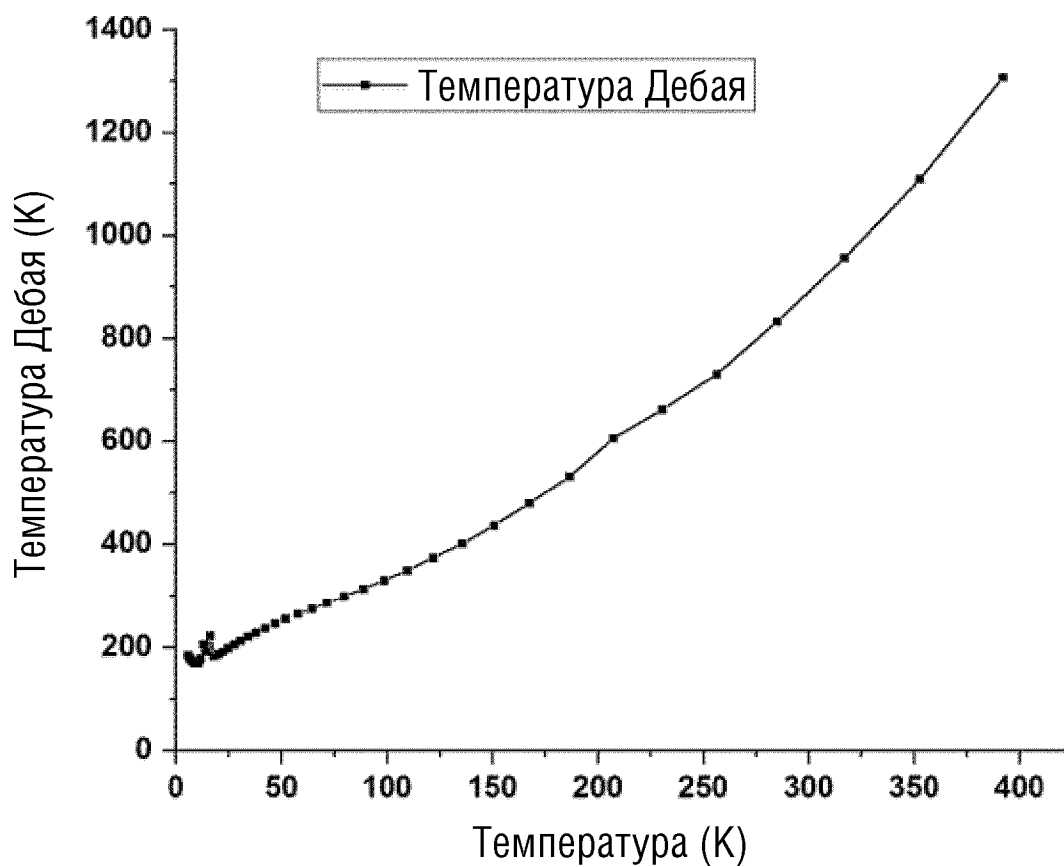
ФИГ.13



ФИГ.14

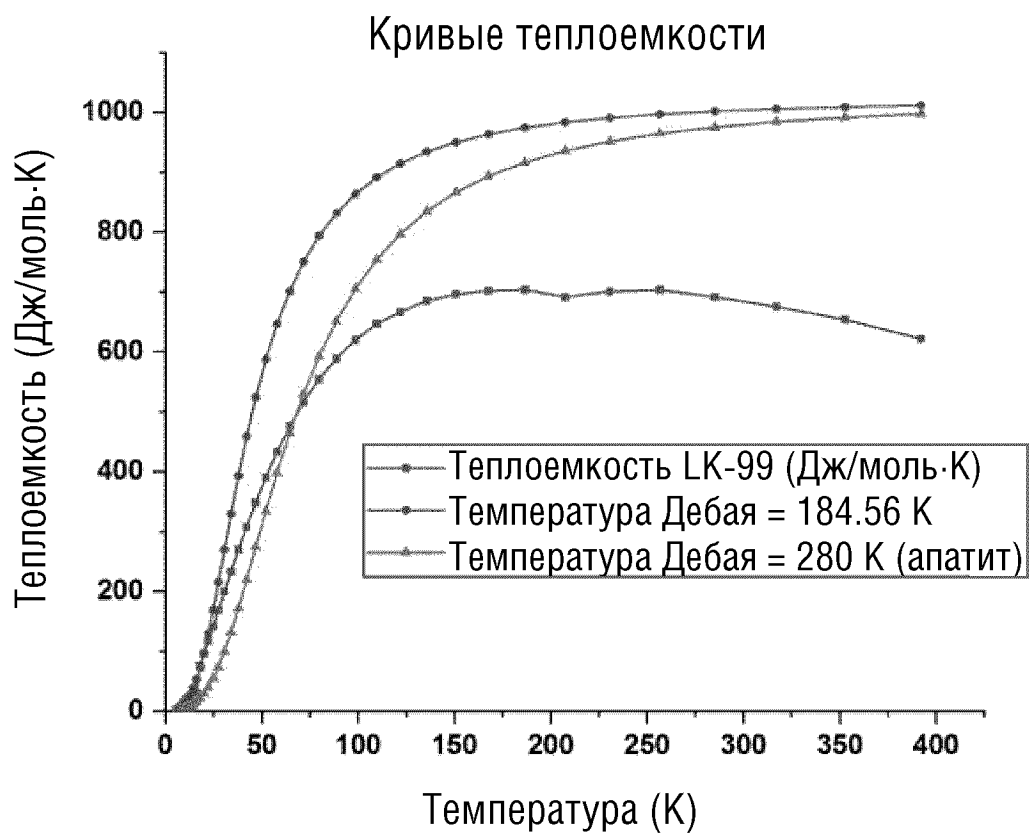


ФИГ.15

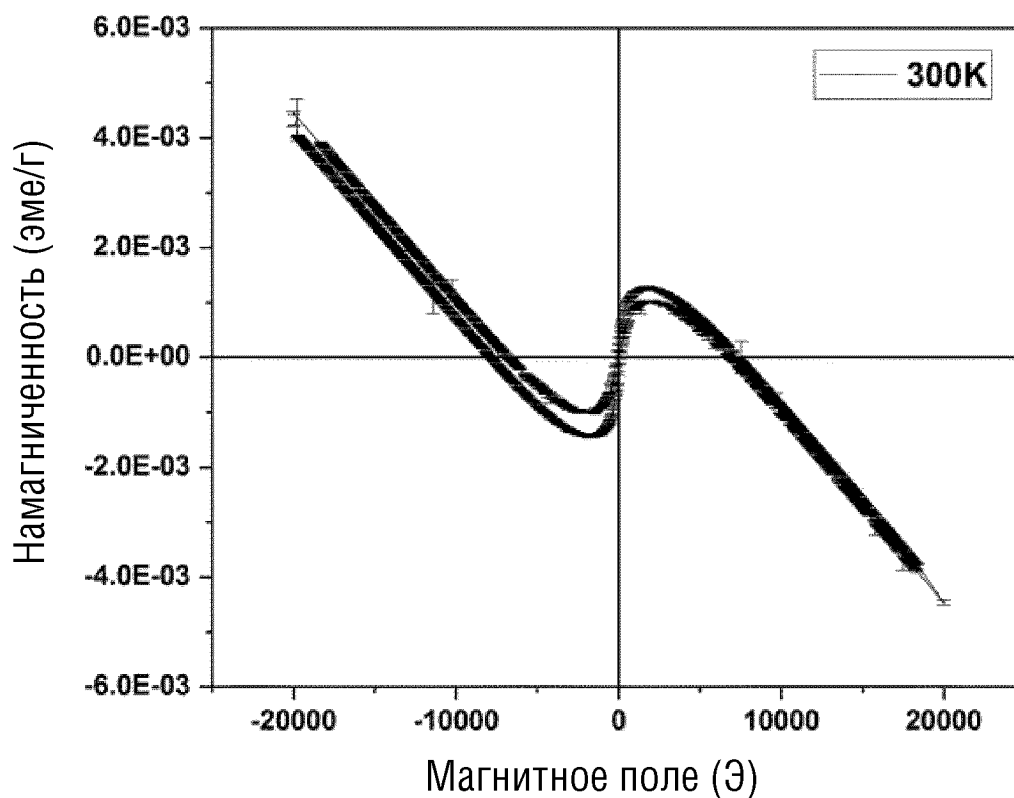




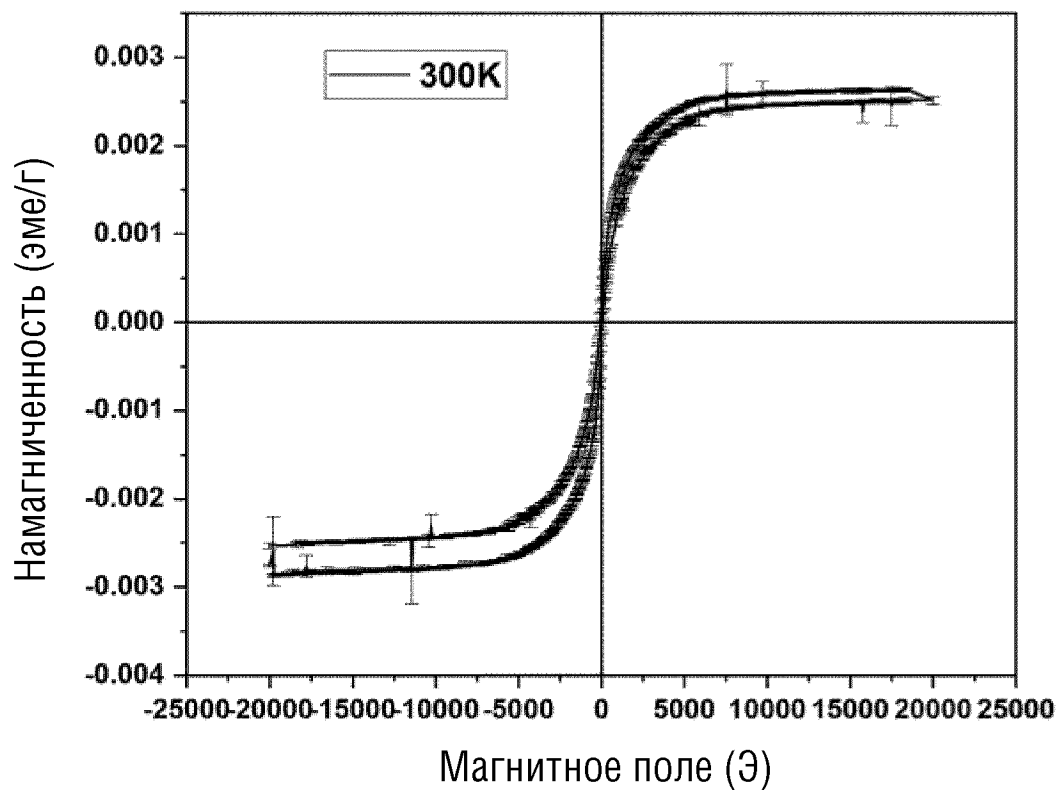
ФИГ.16



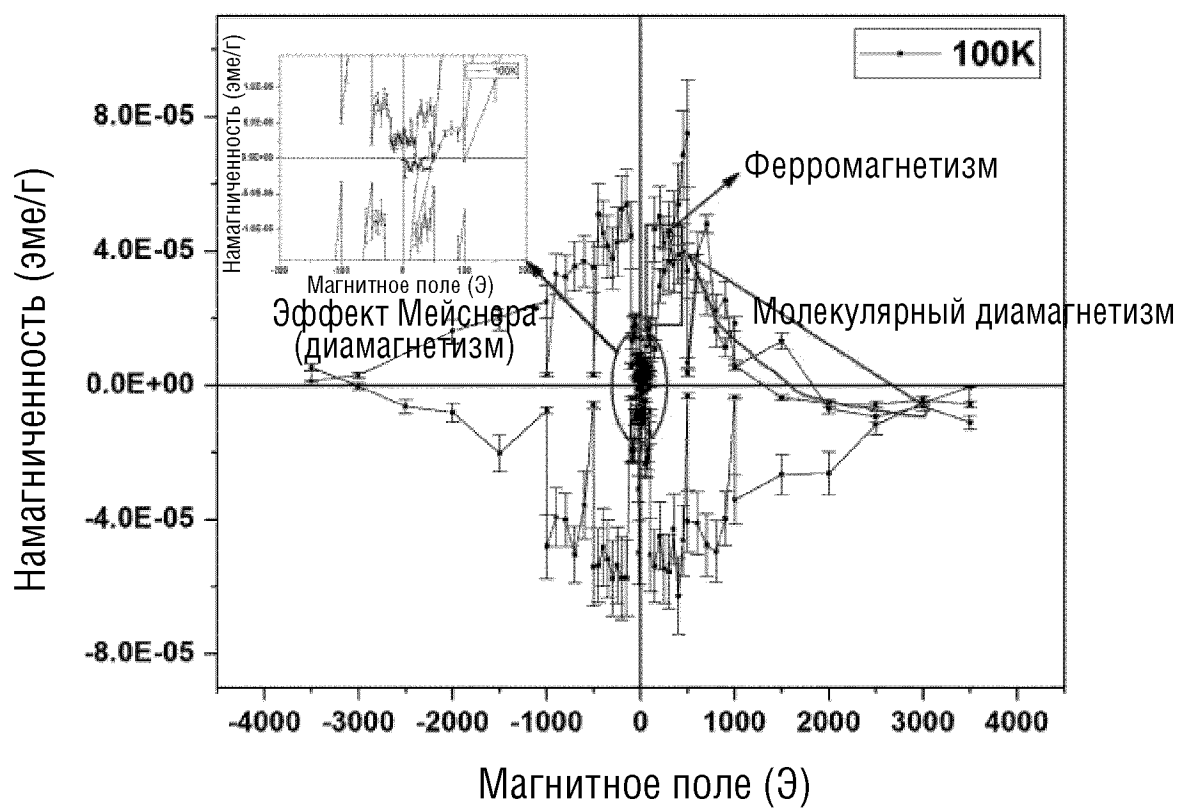
ФИГ.17



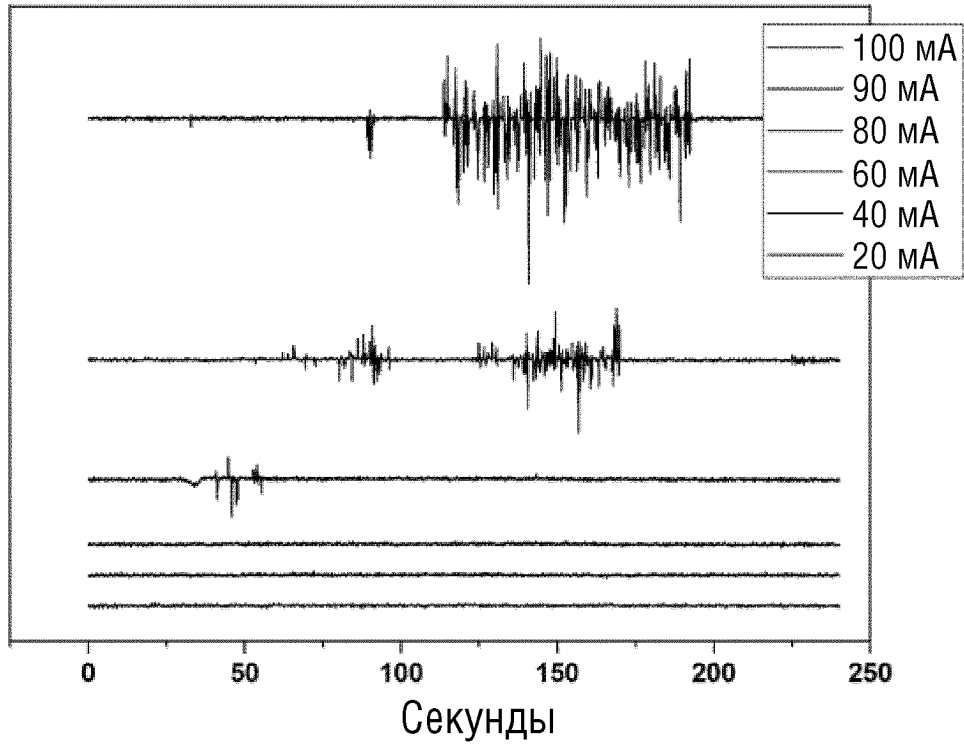
ФИГ.18



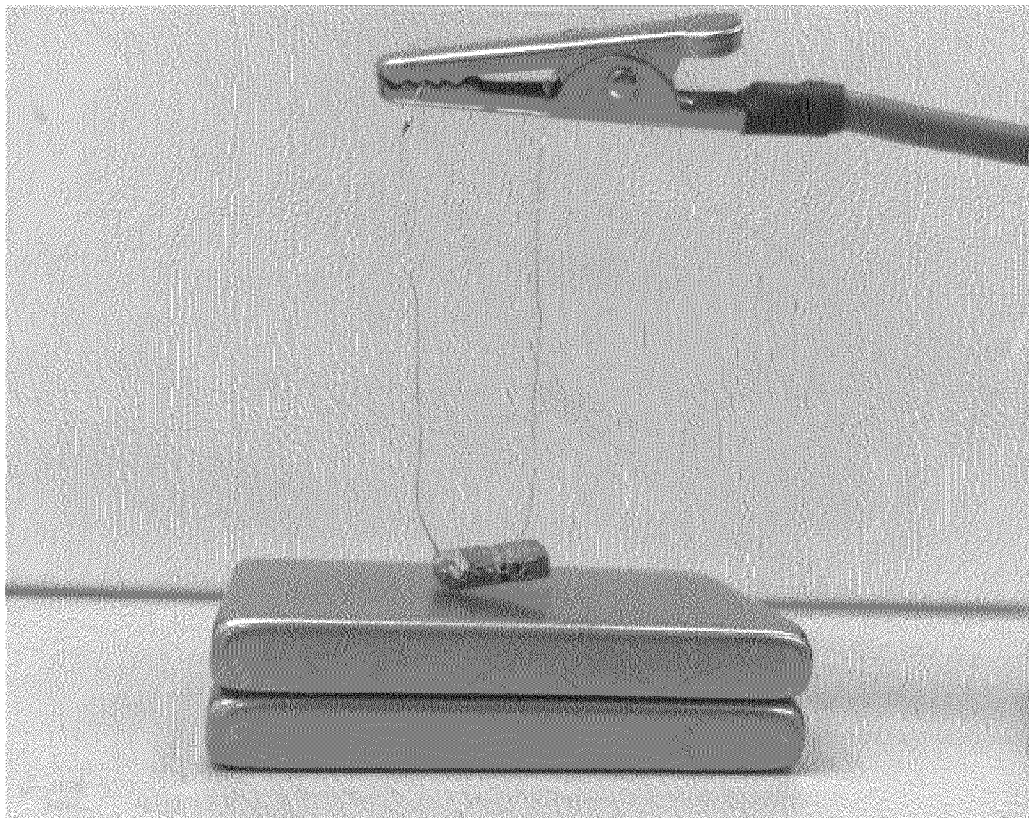
ФИГ.19



ФИГ.20



ФИГ.21



ФИГ.22

