(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118120356 A
(43)申请公布日 2024.05.31

(21)申请号 202280063540.7
(22)申请日 2022.08.25
(30)优先权数据
10-2022-0106812 2021.08.25 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2022/012774 2022.08.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/027537 KO 2023.03.02
(71)申请人 权荣玩
地址 韩国
(72)发明人 李石培 金芝薰 权荣玩
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 蔡胜有 牛玉霜
(51)Int.Cl.
H10N 60/85(2023.01)
H10N 60/01(2023.01)
C04B 35/447(2006.01)
C04B 35/547(2006.01)
C23C 14/06(2006.01)
C23C 16/30(2006.01)

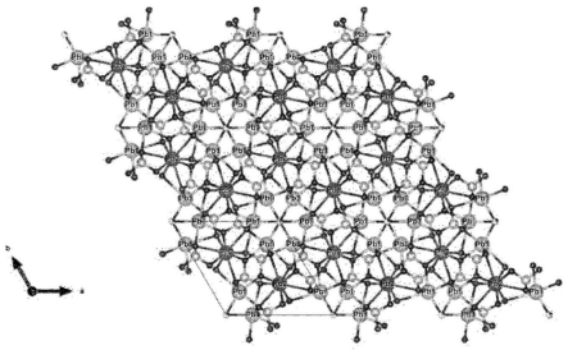
权利要求书2页 说明书14页 附图11页

(54)发明名称

室温和环境压力超导陶瓷化合物及其生产方法

(57)摘要

公开了室温和环境压力超导陶瓷化合物及其制备方法。根据本发明的室温和环境压力超导陶瓷化合物及其制备方法包含化学式1，$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$(A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb，B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag，以及x为0.1至2.0)的陶瓷化合物，并且超导陶瓷化合物在室温和环境压力下表现出超导特性。



CN 118120356 A

1.一种超导陶瓷,由式1表示:

〈式1〉

$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0。

2.根据权利要求1所述的超导陶瓷,其中,在式1中,B替代A。

3.根据权利要求2所述的超导陶瓷,其中其他A位置因B而改变。

4.根据权利要求2所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的晶格结构因B的所述替代而被调整。

5.根据权利要求2所述的超导陶瓷,其中在A与$(PO_4)_6$之间形成超导量子阱(SQW)。

6.根据权利要求5所述的超导陶瓷,其中所述超导量子阱(SQW)以3.7 Å至6.5 Å的间隔形成。

7.根据权利要求5所述的超导陶瓷,其中在所述超导量子阱(SQW)之间发生隧穿。

8.根据权利要求2所述的超导陶瓷,其中B的所述替代导致较小的热容量变化。

9.一种用于生产由式1表示的超导陶瓷的方法:

〈式1〉

$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0,所述方法包括使原材料沉积。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述沉积在550℃至2000℃的反应温度下进行。

11.一种用于生产由式1表示的超导陶瓷的方法:

〈式1〉

$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0,所述方法包括使黄铅矿(L,Pb_2SO_5=PbO·$PbSO_4$)与铜磷化物(Cu_3P)反应。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述反应在600℃至1000℃的温度下进行。

13.根据权利要求11所述的方法,其中所述黄铅矿通过称量满足其组成的PbO和$PbSO_4$,将所称量的原材料混合并加热混合物来制备。

14.根据权利要求11所述的方法,其中所述Cu_3P通过称量满足其组成的Cu和P,将所称量的原材料混合并加热混合物来合成。

15.一种通过根据权利要求9至14中任一项所述的方法生产的超导陶瓷。

16.根据权利要求15所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的抗磁性通过所述陶瓷材料的与温度有关的磁化率确定。

17.根据权利要求12所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的抗磁性或铁磁性通过所述陶瓷材料的与磁场有关的磁化率确定。

18.根据权利要求12所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的与温度有关的电流-电压特性不遵循欧姆定律(V=I×R,其中V:电压,I:电流,以及R:电阻)。

19.根据权利要求12所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的电流-电压特性任选地取决于磁场(V=I×R或V≠I×R)。

20.根据权利要求12所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的电阻-温度特性在高于所述

陶瓷材料的转变温度下遵循欧姆定律。

21.根据权利要求12所述的超导陶瓷,其中所述陶瓷材料的热容量不遵循德拜模型的热容量变化的定律。

室温和环境压力超导陶瓷化合物及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及室温和环境压力超导陶瓷及其生产方法。更具体地,本发明涉及在室温和环境压力下表现出超导性的超导陶瓷以及用于生产所述超导陶瓷的方法。

背景技术

[0002] 在处理电子方面已经取得了巨大的技术进步,以至于现代世界被称为电力和电子的时代。当然,现代技术进步的根本方面在于基于电力产生、传输和分配的充足电力供应。充足的电力供应促进了作为电力存储介质的一次电池和二次电池,甚至无线电力传输和接收技术的发展,因此被认为是实现巨大的现代发展的驱动力。

[0003] 诸如铜和金的低电阻材料的使用提供了解决近来出现的环境和能源问题的替代方案,以及对半导体的高度集成/致密化中遇到的问题(例如,低效率)的基本解决方案。因此,需要找到可以替代低电阻材料同时避免现有技术问题的新材料。

[0004] 近来,高温超导体作为低电阻材料的替代品而引起关注。临界温度(Tc)高于Bednorz和Muller以及1986年经典BCS理论(Bednorz等,ZPhys B 64,189(1986))预言的临界温度上限的新一类超导材料的公开令固态物理学界感到惊讶。

[0005] 这些材料是由被缓冲阳离子分隔开的氧化铜层组成的陶瓷。在Bednorz和Muller的原始材料(LBCO)中,缓冲阳离子为镧离子和钡离子。他们的工作启发Paul Chu合成了含有钇离子和钡离子作为缓冲离子的类似材料。

[0006] 该材料为YBCO,第一个Tc超过液氮沸点(77K)的超导体(Wu等,Phys Rev Lett 58,908(1987))。

[0007] 根据标志着类似里程碑的报告,硫化氢在155GPa的压力下显示出203.5K的最高临界温度(Conventional superconductivity at 203kelvin at high pressures in the sulfur hydride system.Nature 525,73(2015))。

[0008] 甚至在此之后,还使用类似的材料进行了相关的研究。据报道,近来超导材料的临界温度持续提高。例如,2020年报道的超导材料具有接近室温的15℃的临界温度,但是需要267Gpa的非常高的压力。作为反复努力降低所需压力的结果,2021年报道了在约-5℃和186Gpa的施加压力下表现出超导性的材料。然而,该温度和压力条件似乎使该材料难以应用于日常生活(https://en.Wikipedia.org/wiki/Room-temperature_superconductor)。

[0009] 尽管事实上硫化氢和钇超氢化物超导材料的实验结果使学术界对室温超导体产生了高期望,但是非常高的压力267GPa和186GPa相当于大气压(1atm)的约200000倍,使得超导材料基本上不可能应用于工业领域。特别地,267GPa被转换成对1cm^{2}的面积施加大于2700吨。

[0010] 因此,需要开发不仅可以在室温下而且可以在环境压力下使用的超导材料。除了硫化氢或基于钇超氢化物的材料之外的不需要高压的超导材料被认为非常适用于所有行业。

[0011] 在由本申请人提交的专利申请中公开了包含少量临界温度为313K的室温和环境

压力超导体的材料。超导体的存在是通过分析材料的磁特性和MAMMA来确定的,但是材料中超导体的量不足以确定超导体特有的电特性。

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明的第一目的是提供在室温和环境压力下表现出超导性的超导陶瓷。

[0014] 本发明的第二目的是提供用于生产在室温和环境压力下表现出超导性的超导陶瓷的方法。

[0015] 本发明的第三目的是提供用于生产在室温和环境压力下表现出超导性的超导陶瓷的固相方法。

[0016] 技术方案

[0017] 本发明的一个方面提供了由式1表示的超导陶瓷:

[0018] <式1>

[0019] $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

[0020] 其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0。

[0021] 根据本发明的一个实施方案,在式1中,B可以替代A。

[0022] 根据本发明的另一个实施方案,其他A位置可以因B而改变。

[0023] 根据本发明的另一个实施方案,陶瓷材料的晶格结构可以因B的替代而被调整。

[0024] 根据本发明的另一个实施方案,在A与$(PO_4)_6$之间可以形成超导量子阱(superconducting quantum well,SQW)。

[0025] 根据本发明的另一个实施方案,超导量子阱(SQW)可以以3.7 Å至6.5 Å的间隔形成。

[0026] 根据本发明的另一个实施方案,在超导量子阱(SQW)之间可以发生隧穿。

[0027] 根据本发明的又一个实施方案,B的替代可以增加陶瓷材料的强度和硬度,导致较小的热容量变化。

[0028] 本发明的另一个方面提供了用于生产由式1表示的超导陶瓷的方法:

[0029] <式1>

[0030] $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

[0031] 其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0,该方法包括使原材料沉积。

[0032] 根据本发明的一个实施方案,沉积可以在550℃至2000℃的反应温度下进行。

[0033] 本发明的另一个方面提供了用于生产由式1表示的超导陶瓷的方法:

[0034] <式1>

[0035] $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

[0036] 其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0,该方法包括使黄铅矿(L,Pb_2SO_5=PbO·$PbSO_4$)与铜磷化物(Cu_3P)反应。

[0037] 根据本发明的一个实施方案,该反应可以在600℃至1000℃的温度下进行。

[0038] 根据本发明的另一个实施方案,黄铅矿可以通过称量满足其组成的PbO和$PbSO_4$,将所称量的原材料混合并加热混合物来制备。

[0039] 根据本发明的另一个实施方案,Cu_3P可以通过称量满足其组成的Cu和P,将所称量的原材料混合并加热混合物来合成。

[0040] 本发明的再一个方面提供了通过本文所述的方法中的任一者生产的超导陶瓷。

[0041] 根据本发明的一个实施方案,陶瓷材料的抗磁性可以通过陶瓷材料的与温度有关的磁化率确定。

[0042] 根据本发明的另一个实施方案,陶瓷材料的抗磁性或铁磁性可以通过陶瓷材料的与磁场有关的磁化率确定。

[0043] 根据本发明的另一个实施方案,陶瓷材料的与温度有关的电流-电压特性可以不遵循欧姆定律(V=I×R,其中V:电压,I:电流,R:电阻)。

[0044] 根据本发明的另一个实施方案,陶瓷材料的电流-电压特性可以任选地取决于磁场(V=I×R或V≠I×R)。

[0045] 根据本发明的另一个实施方案,陶瓷材料的电阻-温度特性可以在高于陶瓷材料的转变温度下遵循欧姆定律。

[0046] 根据本发明的又一个实施方案,陶瓷材料的热容量可以不遵循德拜模型的热容量变化的定律。

[0047] 有益效果

[0048] 本发明的超导陶瓷在室温和环境压力下表现出超导性。本发明的方法适于生产所述超导陶瓷。

附图说明

[0049] 图1和2为示意性示出根据本发明的陶瓷材料的结构的图,其中A和B分别代表Pb和Cu。具体地,图1示出了当在表示空间的笛卡尔坐标系中从正交于a-b平面的c轴方向观察时根据本发明的陶瓷材料的结构和晶胞,以及图2为示出了图1所示的晶胞中的一者沿着垂直于a-b平面的c轴的结构的图,其中陶瓷材料的单元结构由实线框表示,并且示出了其中产生超导量子阱(SQW)的位置。

[0050] 图3为示意性示出了根据本发明的陶瓷材料的结构的图,其中A离子(Pb(II)离子)在多面体的Pb(2)位点处被B离子(Cu(II)离子)替代,并且由于替代的铜离子而产生体积收缩和应力。

[0051] 图4为示出了通过图2中的结构畸变在Pb(1)与磷酸根的氧之间产生的超导量子阱(SQW)的能带图。

[0052] 图5为示出了根据本发明的灰黑色LK-99样品的照片。

[0053] 图6和7分别示出了实施例1中生产的陶瓷材料样品在298K至398K的温度下测量电压与所施加的电流、以及样品的零电阻特性,其中插图的纵轴的单位为10^{-9}($\times 10^{-9}$)。

[0054] 图8和9分别示出了实施例2中制备的样品中所施加的电流对外部磁场(H)的依赖性和零场冷却。

[0055] 图10和11分别示出了实施例2中制备的样品中临界电流与临界磁场之间的相关性以及临界电流与临界温度之间的相关性。

[0056] 图12示出了实施例2中制备的样品的XRD的结果。

[0057] 图13示出了根据本发明的LK-99的EPR信号。

[0058] 图14示出了LK-99在I-V测量之后的EPR信号。

[0059] 图15示出了由热容量数据计算的德拜温度。

[0060] 图16示出了根据本发明的LK-99的热容量曲线。

[0061] 图17和18示出了实施例2中制备的样品的在300K下用SQUID以VSM模式测量的铁磁行为。

[0062] 图19示出了实施例2中制备的样品的在100K下通过DC磁场测量确定的迈斯纳效应(约00e,<±1000e)以及铁磁行为(<±5000e)和抗磁行为(>±5000e)。

[0063] 图20示出了实施例2中制备的样品在电子自旋共振测量中的吸收信号。

[0064] 图21和22为示出了实施例2中制备的样品的磁悬浮的照片。具体地,图21示出了其中LK-99样品仅仅被置于磁体上的状态,原因是当不向LK-99样品供应电流时导致抗磁性非常小,没有很好地发生磁悬浮现象,而图22示出了由于当向样品供应电流时产生的库珀对数量增加导致抗磁性增强,样品发生磁悬浮现象。

具体实施方式

[0065] 现在将详细地描述本发明。

[0066] 本文所使用的技术术语仅用于举例说明具体实施方案,并且应理解它们不旨在限制本发明。

[0067] 除非被不同地定义,否则本文中所使用的技术术语可以具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义,并且不应以过度全面的含义或过度限制的含义来解释。如果本文中所使用的技术术语是没有清楚地表达本发明的思想的错误术语,则应该用本领域技术人员可以适当理解的技术术语来代替。此外,本文中所使用的一般术语应根据字典中的定义或根据其前后语境来解释,并且不应以过度限制的含义解释。除非上下文中另有明确指示,否则如本文中所使用的单数形式旨在也包括复数形式。如本文所使用的术语“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”和/或“包括(including)”不应被解释为必然包括本文所公开的所有要素或步骤,并且应被解释为不包括其中的一些要素或步骤,或者应被解释为进一步包括另外的要素或步骤。在本发明的说明书中,当认为相关技术的详细说明可能不必要地使本发明的本质模糊时,省略相关技术的详细说明。

[0068] 本发明旨在公开少量存在的超导材料的晶体结构,这在先前提交的专利申请中未公开。

[0069] 本发明人已发现通过气相沉积(VD)来增加薄膜形式的超导材料的量的方法。本发明人通过另外的分析还发现了超导材料的反应机理和晶体结构。基于这些发现,本发明人通过典型的固态反应成功地合成了锭或粉末形式的超导材料。

[0070] 沉积工艺可以是使用热作为能量源的化学气相沉积,并且不限于此。可以没有限制地使用用于沉积原材料的任何沉积工艺。合适的沉积工艺的实例包括原子层沉积(ALD)、溅射、热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延(MBE)和脉冲激光沉积(PLD)。

[0071] 本发明的超导陶瓷由式1表示。

[0072] <式1>

[0073] $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

[0074] 其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0。

[0075] 尽管式1的陶瓷材料和磷灰石的结构相似,但它们具有不同的物理特性和特征。式1的陶瓷材料的结构在本文中称为“LK99”。

[0076] 磷灰石为其中金属原子与磷酸根基团结合矿物。磷灰石长期以来通常被用作染料。磷灰石为具有大的能隙的电绝缘体,而LK99充当电导体(特别地超导体),因为其包含能够产生新的能级的替代物或掺杂剂和缺陷。

[0077] 更具体地,式1中的A为具有s区或p区金属特征的Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,作为镧系元素的Y、La或Ce,或其组合。

[0078] 式1中的B为具有d区金属特征的Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag或其组合。式1中的B作为一种替代物或掺杂剂为具有d轨道并且能够从绝缘体转化为导体或超导体的元素。

[0079] 式1中的x优选为0.1至2.0。如果x小于0.1,则陶瓷材料的结构可能在空间上畸变,或者畸变可能导致可忽略的晶间应力,从而无法形成超导量子阱(SQW)。同时,如果x超过2.0,可能无法获得期望的材料或者可能形成不稳定的晶格或不同形式的晶格。

[0080] 图1和2为示意性示出了根据本发明的陶瓷材料的结构的图,其中A和B分别代表Pb和Cu。具体地,图1示出了当在表示空间的笛卡尔坐标系中从正交于a-b平面的c轴方向观察时根据本发明的陶瓷材料的结构和晶胞,以及图2为示出了图1所示的晶胞中的一者沿着垂直于a-b平面的c轴的结构的图。在图2中,陶瓷材料的单元结构由实线框表示,并且示出了其中产生超导量子阱(SQW)的位置。

[0081] 图3为示意性示出了根据本发明的陶瓷材料的结构的图,其中A离子(Pb(II)离子)在多面体的Pb(2)位点处被B离子(Cu(II)离子)替代,并且由于替代的铜离子而产生体积收缩和应力,以及图4为示出了通过图2中的结构畸变在Pb(1)与磷酸根的氧之间产生的超导量子阱(SQW)的能带图。

[0082] 在式1中,六个A离子(Pb(1)离子)和通道氧(O)形成多面体结构。即,三个A离子以三角形形状平面排列,另外三个A离子以三角形形状平面堆叠在其上或其下,其中这两个三角形以交错方式而不是彼此重叠进行排列,并且磷酸根($(PO_4)_6$)与每个A相邻排列。

[0083] 例如,当A为Pb时,多面体结构由不对称多面体六个Pb(1)-O组分构成,所述不对称多面体六个Pb(1)-O组分在晶胞中上下连续排列以在整个固体结构中形成多边形柱或圆柱。

[0084] 更具体地,六个Pb(1)离子三个成一组,在可能存在位于由Pb(1)组成的三角形的中心处的通道氧(O)的四个位点周围形成总共两层。

[0085] 当晶胞连续时,通道氧(O)随机占据四个位点之一。在晶胞中形成的Pb(1)-O层在c轴方向上连接以形成由Pb(2)-O-P构成的三维结构包围的圆柱。

[0086] 总之,本发明的LK-99整体上具有三维网络结构和被绝缘四面体PO_4网络结构包围的圆柱。不对称多面体Pb(1)-O组分排列在被包围的圆柱中。不对称多面体六个Pb(1)-O组分形成两个以交错方式排列的上层和下层三角形(各三角形由三个Pb(1)离子组成)。

[0087] B(Cu)替代A。具体地,B(Cu)离子替换排列在多边形柱或圆柱的壳中的四个A(Pb(2))离子,而不是替代形成多面体的A(Pb(1))。Pb(2)不同于形成内部柱状结构的Pb(1)。

[0088] 即,多面体四个Pb(2)离子排列在LK-99的绝缘四面体PO_4网络结构中,并且四个Pb(2)离子中的约一者被一个铜离子(Cu^{2+})替代。因此,由于铜离子的替代,Pb(1)的位置从原

始位置(替代之前)略微偏移。类似于图3所示的图,替代的铜离子导致绝缘四面体PO_4网络结构中的体积收缩和应力。由于这种影响,Pb(1)离子在内部多边形柱或圆柱中的排列发生畸变,导致绝缘四面体PO_4网络结构与多边形柱或圆柱之间的界面处的畸变。这种畸变可以理解为导致超导量子阱(SQW)的形成。

[0089] LK-99中铜离子的替代导致体积减小0.48%,因为铜离子的尺寸(Cu^{2+},87pm)小于铅离子的尺寸(Pb^{2+},133pm)。这种体积减小引起应力,最终影响超导性的表达。

[0090] 在LK-99中,铜的比率是基于XPS的原子%数据确定的,以及由德拜热容量模型确认,这将在以下更详细地描述。

[0091] XPS的各原子%可以通过这样来计算:对相应原子的结合能峰下的面积求和,将总和除以占据原子的测量轨道的电子总数,并将结果乘以原子对XPS的相对灵敏度,以确定原子的量或强度。铜的比率可以通过计算Pb和Cu的相对量来确定。当基于XPS测量数据将Pb的值设定为10时,可以计算出Cu的值为约0.9。

[0092] 本发明的陶瓷材料(LK-99)是灰色或黑色的(图5),这与乳白色磷灰石形成对比。与绝缘的磷灰石不同,LK-99是超导体。

[0093] 根据本发明,通过B的替代改变了A的排列,使得陶瓷材料的强度和硬度增加,导致较小的热容量变化。原因是A(Pb^{2+})在尺寸和体积方面小于替代的B(Cu^{2+}),导致整体体积收缩。

[0094] 即,B的替代调整了分子结构,这限制了正常的三维振动运动,导致较小的热容量变化。

[0095] 如果电子通过根据本发明的陶瓷材料的超导量子阱(SQW)之间的隧穿移动,则电阻将为零。这类似于公知的约瑟夫森效应,其中即使在超导体之间插入绝缘体,也发现电流流过的隧穿。

[0096] 超导量子阱(SQW)之间的隧穿很可能是可能的,因为在LK-99中,SQW有望以$3.7\ \text{Å}$至$6.5\ \text{Å}$的间隔形成。当具有两个相反电荷自旋的电子结合形成库珀对时,这种隧穿就成为可能。库珀对的电子大大降低了与相邻原子核的库仑引力,因此它们可以容易地通过势垒。此外,隧穿所需的动能、库珀对之间的电子-电子相互作用的动能以及库珀对的两个电子的动能之和似乎充当了可能在SQW之间隧穿的能量源。

[0097] 由于本发明的LK-99在内部柱的Pb(1)与外部绝缘四面体PO_4网络结构之间具有SQW,因此所施加的电流似乎经由隧穿过程通过圆柱的SQW传输。似乎SQW被部分填充,并且传输的电子经历配对(库珀配对)、凝聚等。

[0098] 本发明的LK-99在室温和环境压力下表现出超导性,因为由B(Cu^{2+})的替代产生的应力被转移到圆柱的界面而没有被释放。

[0099] 换言之,多边形(或圆柱形)柱界面中的Pb(1)原子占据了结构上有限的空间。这些界面原子完全受替代的B例如铜离子(Cu^{2+})产生的应力和应变的影响。由于即使在室温和环境压力下也可以保持这种畸变,因此可以产生SQW(而没有弛豫来减轻畸变,使得陶瓷材料恢复至其原始状态),从而实现超导性的表达。

[0100] 本发明还提供了用于生产由式1表示的陶瓷材料的方法:

[0101] <式1>

[0102] $A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$

[0103] 其中A为Ca、Ba、Sr、Sn或Pb,B为Cu、Cd、Zn、Mn、Fe、Ni或Ag,以及x为0.1至2.0,该方法包括使原材料沉积。

[0104] 由式1表示的陶瓷材料可以通过以预定的摩尔比称量$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$(式1)的原材料,并使原材料在真空控制的反应容器中在550℃至2000℃的温度下反应1小时至100小时进行气相沉积来合成。

[0105] 为了有效、致密且均匀的气相沉积,可以对原材料进行预处理。该预处理通过以预定的摩尔比称量$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$(式1)的原材料并使原材料在真空控制的反应容器中在550℃至1100℃的温度下反应1小时至100小时来进行。所得陶瓷前体可以用作沉积用原材料。

[0106] 在本发明中,沉积工艺可以是热气相沉积(TVD),其为物理气相沉积(PVD)的一种形式。在这种情况下,处理温度和时间条件设定为(1)550℃至1100℃和1小时至100小时用于陶瓷前体的合成,以及(2)550℃至2000℃和0.001小时至100小时用于随后的气相沉积。

[0107] 这些条件的原因是,稳定的反应条件(包括相对低的温度(550℃至1100℃))主要根据期望的组成而建立,以允许反应在充分混合的固溶体中进行,并且所得陶瓷前体用作后续气相沉积的原材料。

[0108] 在本发明中,沉积工艺可以是热气相沉积(TVD),其为物理气相沉积(PVD)的一种形式。在这种情况下,处理温度和时间条件设定为(1)550℃至1100℃和1小时至100小时用于陶瓷前体的合成,以及(2)550℃至2000℃和0.001小时至100小时用于随后的气相沉积。

[0109] 这些条件的原因是,稳定的反应条件(包括相对低的温度(550℃至1100℃))主要取决于期望的组成而成立,以允许反应在充分混合的固溶体中进行,并且所得陶瓷前体用作后续气相沉积的原材料。

[0110] 如果用于合成陶瓷前体的加热温度低于550℃,则可能不发生充分的混合,结果是所期望的反应不充分发生。同时,如果加热温度超过1100℃,则组成可能改变并且可能发生其他反应,使得不可能获得期望的组成并且导致能量浪费。如果加热时间短于10小时,则如当加热温度低时一样,所期望的反应不充分发生。同时,如果加热时间超过100小时,则可能消耗过多的能量。

[0111] 根据沉积条件,沉积可以通过两种方法进行:物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。物理气相沉积包括在550℃至2000℃下的热蒸镀。如果沉积温度低于550℃,元素可能无法被充分蒸发,使其难以均匀地产生最终材料。同时,如果沉积温度超过2000℃,超导材料可能难以生产。如果加热时间短于0.001小时,则原材料可能无法被充分蒸发,导致沉积厚度小。同时,如果加热时间超过100小时,则在沉积完成之后可能浪费能量。

[0112] 根据化学气相沉积(CVD),在真空下将准备好的样品(包括经预处理的材料)放置在加热元件上,并通过用能量源加热而使其蒸发。如果加热温度低于550℃,则需要被气化的原材料几乎不被蒸发。同时,如果加热温度超过2000℃,则沉积表面的温度可能过度升高,使得难以形成期望的沉积相。如果加热时间短于0.001小时,则原材料可能无法被充分蒸发,导致沉积厚度小。同时,如果加热时间超过100小时,则在沉积完成之后可能浪费能量。

[0113] 对于化学气相沉积(CVD),据信蒸发的PbS主要与来自基底的氧反应以形成黄铅矿,如下所示:

[0114] <反应方案1>

[0115] $2PbS(s)+5/2O_2(s,来自基底)\rightarrow Pb_2SO_5(s)+S(g)\uparrow$

[0116] 此后,Cu和P分别替代黄铅矿($Pb_2SO_5=PbO\cdot PbSO_4$)中的Pb和S,以产生本发明的超导陶瓷(LK-99)。

[0117] 这可以从以下推论中得出:

[0118] (1)超导材料产生于存在黄铅矿的地方;(2)超导材料中检测到Cu和P二者;(3)Cu和P形成Cu_3P,其在数据库(COD)中找到;和(4)因此,黄铅矿与Cu_3P的反应导致"LK-99"的产生,"LK-99"是根据本发明的超导陶瓷的结构。以下描述了该反应:

[0119] <反应方案2>

[0120] $L+Cu_3P\rightarrow LK-99$

[0121] 其中L表示黄铅矿($Pb_2SO_5=PbO\cdot PbSO_4$)。

[0122] 该反应方案说明了用于生产本发明陶瓷材料的反应机理。磷灰石的结构不是仅具有硫酸根基团,而是仅具有磷酸根基团或者具有磷酸根基团和硫酸根基团二者。黄铅矿为硫酸盐化合物。当黄铅矿与Cu3P反应时,一些或所有硫原子被磷原子替代,以形成磷酸根基团。

[0123] 用于合成根据本发明的陶瓷材料的反应是固态反应。具体地,本发明的陶瓷材料通过以下工序合成。

[0124] 首先,将PbO粉末与$PbSO_4$粉末以1:1的摩尔比均匀化,将混合物放置于氧化铝坩埚中并置于炉中,并使反应在725℃下进行24小时以合成黄铅矿。反应完成之后,将黄铅矿研磨并储存在小瓶中。

[0125] 接着,将Cu粉末与P粉末以预定的比例均匀化,将混合物放置在作为反应管的石英管中,将反应管抽空并密封,并使反应在550℃下进行48小时以制备Cu_3P。反应完成之后,将反应产物从管中取出,并将所得锭研磨并储存在小瓶中。

[0126] 接着,将黄铅矿与Cu_3P以1:1的摩尔比均匀化,将混合物放置在反应管中,将反应管抽空并密封,并使反应在600℃至1000℃下进行5小时至40小时,以制备本发明的陶瓷材料。如果反应温度低于600℃,则无法提供足够的反应能量。同时,如果反应温度超过1000℃,则黄铅矿中存在的SO_4可能分解。如果反应时间短于5小时,则大量材料可能保持未反应。同时,如果反应时间长于40小时,则由于反应已经完成,预计没有特别的效果。反应完成之后,从管中取出反应产物并用作样品。根据需要,可以对所得锭进行加工或研磨并储存。

[0127] 实施例1-通过气相沉积合成

[0128] 进行以下工序以合成由$A_{10-x}B_x(PO_4)_6O$(式1)表示的本发明陶瓷材料,其中A为Pb,B为Cu,即$Pb_{10-x}Cu_x(PO_4)_6O$(式2)其中x为0.1至2.0。首先,以预定的摩尔比称量Pb、Cu和P,总计为3g。将混合物放置在石英管中。用真空泵将石英管抽空至10^{-5}托。保持真空20分钟。此后,使该管延伸15cm的总长度,用炬密封,并放入炉室中。使混合物在550℃至1100℃的温度下反应10小时至100小时的时间,以合成陶瓷前体。将陶瓷前体作为原材料负载在基底上,布置在真空室中,并放置在作为加热元件的钨舟上,在保持≤10^{-5}托的真空和约550℃至900℃的加热元件温度下约1分钟至5分钟的同时进行液化,加热至900℃至2000℃,并蒸发以沉积在布置于上升气体路径中的高纯度玻璃板的表面上。

[0129] 实施例2-通过固态反应合成

[0130] 将PbO粉末与$PbSO_4$粉末以1:1的摩尔比均匀化,将混合物放置于氧化铝坩埚中并置于炉中,并使反应在725℃下进行24小时以合成黄铅矿。在反应完成之后,研磨黄铅矿。接着,将Cu粉末与P粉末以预定的比例均匀化,将混合物放置在作为反应管的石英管中,将反应管抽空并密封,并使反应在550℃下进行48小时以制备Cu_3P。反应完成之后,从管中取出反应产物。将所得的锭研磨。接着,将黄铅矿与Cu_3P以1:1的摩尔比均匀化,将混合物放置在反应管中,将反应管抽空至10^{-5}托并密封,并使反应在925℃下进行10小时,以合成本发明的陶瓷材料。反应完成之后,从管中取出所得的锭并用作样品。用于固态反应的PbO、$PbSO_4$、Cu和P分别购自JUNSEI、KANTO、DAEJUNG和JUNSEI。PbO和$PbSO_4$为GR级,以及Cu和P为EP级。

[0131] 锭是深灰色且坚硬的。由于合成反应期间逸出的气体分子的影响,锭略微多孔。样品的尺寸根据反应容器的尺寸和反应物的量而变化。将锭加工成薄长方体板用于电阻测量。将锭研磨用于XRD、SQUID和EPR测量。将粉末粒化用于XPS测量。

[0132] 实验例1-电特性的测量

[0133] 将实施例1中获得的锭加工成薄长方体板并用作样品。使用以相同距离(1.2mm)排列的探针通过4探针法测量样品的电特性。Keithley 228A和Keithley 182分别用作电压/电流源和灵敏数字电压表。为了精确的温度控制和测量,开发了具有隔热铝安装板和卤素灯的自设计加热装置,并用作加热源。使用LabView软件的自开发软件也用于测量。所有测量仪器都与GPIB接口装置相连。在样品的表面上使用带有FLUKE 80BKDMM K型热电偶探针的Keithley 2000进行温度测量。

[0134] 图6示出了在298K至398K的温度下的测量电压与施加的电流。图6的测量是在10^{-3}托的真空中以每20K的温度增加在直流(DC)极性变化下进行的。比电阻被测量为在$10^{-6}\Omega \cdot cm$至$10^{-9}\Omega \cdot cm$的范围内。

[0135] 当施加的外部磁场的大小为0G时,根据本发明的陶瓷材料的电流-电压特性不遵循欧姆定律。此外,本发明的陶瓷材料响应于所供应的电流而经历较小的电压变化。流过本发明陶瓷材料的最大电流量趋向于响应外部磁场的大小而减小。此后,根据本发明的陶瓷材料的电流-电压特性在高于最大电流量下遵循欧姆定律。

[0136] 根据本发明的陶瓷材料的超导相因温度变化而被破坏。因此,零电阻情况下的电流量随着温度升高而减小。最终,由于超导相被破坏,根据本发明的陶瓷材料的电阻-温度特性将遵循欧姆定律。

[0137] 图7示出了作为新的超导体的LK-99薄膜的零电阻率,其满足国际标准的零电阻率(Y.Wang,Fundamental Elements of Applied Superconductivity in Electrical Engineering.(Wiley,2013),J.W.Ekin,Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements.(牛津大学出版社,纽约,2006年))。如图7所示,在所施加的电流增加和减少期间,获得了在0.1μV/cm的范围内的测量电压。电阻率计算为约$10^{-10}\Omega \cdot cm$至$10^{-11}\Omega \cdot cm$。随着晶界的减少,薄膜的剩余电阻减小。

[0138] 根据本发明的陶瓷材料的与温度有关的电流-电压特性不遵循欧姆定律。此外,本发明的陶瓷材料响应于所供应的电流经历较小的电压变化。因此,本发明的陶瓷材料表现出超导性。

[0139] 实验例2-磁特性的测量

[0140] 通过使用超导量子干涉装置(SQUID)以dc模式、30mm扫描长度、每次测量10次扫

描、10秒扫描时间来进行磁化测量。在没有外部磁场的情况下,从400K至200K进行零场冷却,然后在100e磁场的情况下将温度从200K升高至400K。最后,在100e磁场的情况下将样品从400K冷却至200K。使用45.814mg实施例2中通过研磨制备的样品进行该测量。

[0141] 在300K下,以VSM模式从-20,0000e至+20,0000e进行另一磁化测量。以dc模式、30mm扫描长度、每次测量扫描10次、和10秒扫描时间进行第三磁化测量。

[0142] 在没有外部磁场的情况下从300K至100K进行零场冷却,然后在100K下从0G至35000e、35000e至-35000e以及-35000e至35000e进行测量。

[0143] 图8示出了所施加的电流对外部磁场(H)的依赖性。特别地,在图9中,甚至高至400K,零场冷却和100e下的场冷却的DC磁化值仍然为负。这些结果表明,在100e下高至400K仍然存在超导相。

[0144] 当温度上升到高于临界温度(Tc)时,发生超导陶瓷的磁化率突然增加的转变。该测量被称为零场冷却(ZFC)。在降低温度的情况下的磁化率的测量被称为场冷却(FC)。当温度下降到低于临界温度(Tc)时,发生超导陶瓷的电阻突然减小(理论上降至零(0))的转变。甚至当温度从低值上升至400K或更高时,也获得相同的数据。

[0145] 即,当在10G的磁场中将温度从200K升高至400K并从400K冷却至200K的同时测量根据本发明的陶瓷材料的直流(DC)磁化率时,值为负(即抗磁性),这是超导体所特有的。

[0146] 图10和11示出了甚至在400K和30000e或更高时临界电流值仍不为零,甚至高至400K超导相也得以保持,并且甚至在小于7mA的电流下临界温度也为400K或更高,未发现400K或更低的超导转变温度。因此,可以判断根据本发明的LK-99的临界温度超过400K。

[0147] 实验例3-XRD测量

[0148] 对实施例2中制备的样品进行研磨用于XRD测量。使用XRD仪器(Rigaku(Smart Lab,日本))进行测量。将粉末样品粒化用于XPS测量。

[0149] 图12示出了LK-99的与参考数据库(晶体学开放数据库,Crystallography Open Database(COD))匹配的XRD结果。考虑到XRD不使用单一的X射线波长,而是使用两种波长Kα1和Kα2的混合物(这两种波长由于其相似的能量差异而在技术上难以分离),原始XRD数据仅进行了Kα2剥离而没有进行任何其他处理。即,当以高分辨率观察时,任何XRD峰被Kα1和Kα2一分为二,并且在数据处理期间应使用合适的软件以去除Kα2峰并仅考虑Kα1峰,因为Kα2的强度为约Kα1的一半。

[0150] 由此获得的数据与参考数据库中磷灰石的数据非常相似。

[0151] 该结果表明本发明的LK-99是多晶的。主峰与铅-磷灰石(AP)结构很好地匹配,并且检测到很少的Cu_2S杂质。

[0152] 原始铅-磷灰石的晶体体系为六方晶系($P6_{3/m}$,176),晶胞参数$a = 9.865$ Å,以及$c = 7.431$ Å。然而,与铅磷灰石相比,本发明的LK-99显示出轻微的收缩,其中参数$a=9.843$ Å和$c=7.428$ Å。LK-99的体积减小为0.48%,这是通过输入通过将铅-磷灰石的晶胞参数代入六方晶系的体积公式$V=a^2c\ \sin(60°)$中获得的值和LK-99的晶胞参数计算的。

[0153] 利用通过对所计算的结构因子进行傅里叶变换,沿一个晶轴进行的一维电子密度计算,揭示由本发明陶瓷材料的体积减小产生的应力最终受影响的位置,即确定Pb(1)位置的变化。

[0154] 基于XRD数据的(001)反射强度,使用以下等式沿z方向计算电子密度θ(c):

[0155] <等式1>

[0156] $$\rho(z/c)=\frac{1}{c}\sum_{l=-\infty}^{\infty}F(00l)e^{-i\left(\frac{2\pi lz}{c}\right)}$$

[0157] 其中l、F(001)、c和z分别为(001)衍射峰的级数、结构因子、c轴的晶胞参数和沿z轴的原子坐标。

[0158] 基于图12中XRD数据的(001)和(h00)反射强度,将以上等式应用于Pb(1)的沿z方向和x方向的电子密度计算以及ρ(c)和ρ(a)。

[0159] 构成圆柱的Pb(1)的位置由于Cu^{2+}的替代从原始位置向内或向外稍微偏移。在圆柱的Pb(1)的重复三角形结构中,一层中的Pb(1)之间的距离从3.03340 Å的原始距离减小至2.61815 Å,以及下一层中的Pb(1)之间的距离从3.03340 Å的原始距离增加至5.23476 Å。然而,LK-99的Pb(1)的三角形层之间通过c轴的距离(3.7140 Å)与铅-磷灰石(3.7153 Å)相比几乎没有变化。

[0160] 根据XPS数据的分析结果,Pb(2)和磷的结合能(B.E.)未改变。然而,$2_{p3/2}$与$2_{p1/2}$之间的四面体磷分裂值从0.68eV非常轻微地增加到0.69eV,所有氧的B.E.分别相当多地增加了0.21eV、0.33eV和0.56eV。此外,Pb(1)的B.E.值略微地减小了0.03eV。从上述结果可以看出,体积减小是由Cu^{2+}离子的替换引起的,由体积减小引起的应力造成了Pb(1)的位置变化和与Pb(1)相邻的氧原子之间的结合能变化。

[0161] [表1]

[0162]

	Pb $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$	P $2P_{3/2}$ $2P_{1/2}$	O 1s	Cu $2P_{3/2}$ $2P_{1/2}$
铅磷灰石	Pb(1) 137.42 eV 142.3 eV Pb(2) 138.07 eV 142.95 eV	131.61 eV 132.3 eV 分裂值: 0.69 eV	O(4) 529.10 eV O(1) 529.57 eV O(2) 530.02 eV O(3) 530.60 eV	
LK-99	Pb(1) 137.39 eV 142.27 eV Pb(2) 138.07 eV 142.94 eV	131.62 eV 132.3 eV 分裂值: 0.68 eV	O(4) 529.31 eV O(1) 529.9 eV O(2) 530.58 eV O(3) 531.49 eV	Cu(0) 932.05 eV 951.91 eV Cu(II) 933.78 eV 954.03 eV

[0163] 表1示出了铅-磷灰石和LK-99的结合能。

[0164] 实验例4-电子顺磁共振(EPR)光谱的测量

[0165] 使用JES-FA200 ESR X波段光谱仪(Jeol,日本)在3.45K至295K的温度范围内进行EPR光谱分析。入射微波功率为0.9980mW,接收器增益为100,以及扫描时间为1分钟。调制磁场在100KHz下为10G,以及扫频外部磁场为-1000e至9,9000e或00e至10,0000e。

[0166] 对于I-V测量之前的LK-99,将实施例2中制备的粉末样品置于5mm石英管(Wilmad LabGlass,美国)中,密封真空(5×10^{-5}托)。然后将密封的石英管装入配备有液氦低温恒温器系统的圆柱体腔中。

[0167] 样品负载有一些样品碎片,所述样品碎片的电特性已被测量,并且其EPR信号在I-

V测量之后在未密封真空下测量。

[0168] 本发明的LK-99中的超导现象可以通过基于EPR测试结果的超导量子阱的形成来说明。图13示出了根据本发明的LK-99的EPR信号,以及图14示出了LK-99在I-V测量之后的EPR信号。将参照图13和图14描述LK-99的超导性。

[0169] 图13所示的EPR信号与异质结量子阱如Si/SiGe、干燥状态下的天然DNA和掺杂有Mg^{2+}的α-Fe_2O_3相同。EPR信号被解释为量子阱的二维电子气(2-DEG)的回旋共振信号,这也证实了在LK-99的Pb(1)与磷酸根之间的界面中产生了量子阱。

[0170] 此外,由于替代的Cu^{2+}离子,本发明陶瓷材料的EPR信号在3000Oe处出现,这类似于报道的GaAs/AlGaAs和DNA的2-DEG体系在0.3K和1K下的超导性,以及具有类似2-DEG体系异质结的界面结构的超导体例如$LaAlO_3$/$SrTiO_3$的超导性。

[0171] 因此,证实了由于本发明陶瓷材料的分子结构畸变在Pb(1)与磷酸根的氧之间产生了超导量子阱(SQW)。预测的SQW能带图示于图2中。

[0172] LK-99的超导性与超导量子阱(SQW)的形成密切相关。LK-99中SQW的其他电特性似乎与Pb(1)的极低费米能(-9.47eV)和绝缘体的大带隙(5eV至7eV)有关,似乎有助于增加氧B.E.、增强绝缘层的极化和降低Pb(1)的B.E.,并被判断为有助于降低Pb(1)的费米能。

[0173] 与未施加电流的EPR信号(图13)相比,总信号强度降低,并且在施加电流的EPR信号中回旋共振的信号强度相对降低(图14)。

[0174] 因此,从SQW的角度来看,可以判断不具有用于SQW供应的电荷储存的LK-99应部分填充SQW。其原因是LK-99的EPR信号可以被检测为回旋共振信号,但是SQW的完全填充使其不可能检测到回旋共振信号。

[0175] 然而,吸收信号出现在非常低的温度和低于1000Oe的外部磁场下(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等,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)),如在YBCO和Bi2212中所证实的那样。低于1000Oe外部磁场的信号可以解释为超导电子的信号。

[0176] 实验例5-热容量的测量

[0177] 通过使用物理特性测量系统(PPMS,Quantum Design,美国),用65.26mg实施例2中制备的样品收集从5K至400K的热容量数据。原始数据用Cu_2S块和纳米片(其作为杂质以少量被包含在内)的热容量参照进行校准。

[0178] 图15示出了由热容量数据计算的德拜温度,以及图16示出了根据本发明的LK-99的热容量曲线。

[0179] 德拜温度是基于使用式$Pb_{10-x}Cu_x(PO_4)_6O$(x=1)的热容量数据通过以下德拜热容量等式计算的:

[0180] <等式2>

[0181] $$C_v = 9rNk\frac{T^3}{\theta^3}\int_0^{\theta/T}\frac{x^4e^x dx}{(e^x-1)^2}$$

[0182] 其中C_v为热容量,r为每分子的原子数,N为分子数,k为玻尔兹曼常数,T为测量温度,θ为德拜温度,x为θ/T,以及e为自然常数。

[0183] 参照图15,根据本发明的LK-99的德拜温度从约184K至1300K不断变化。因此,转变温度(Tc)不能用电子-声子预测模型来计算。

[0184] 即,由于德拜模型是使用声子来估计晶体比热的模型,因此该预测模型不能用于解释本发明的陶瓷材料,使得难以应用电子-声子模型。

[0185] 本发明陶瓷材料的热容量数据在5K至400K的温度范围内没有显示出在普通超导体中观察到的二级相变的任何变化,并且不遵循德拜模型的热容量变化的定律。因此,本发明的陶瓷材料被认为是显示出反映其内部结构变化的热容量数据并显示室温和环境压力超导体的热容量数据的材料。

[0186] 在图16中,蓝线曲线(德拜温度=280K)是典型磷灰石的计算热容量,因为典型磷灰石的德拜温度为280K,以及红线曲线是基于LK-99在低温(5K)下的德拜温度(184.56K)计算的热容量结果,表明LK-99的热容量曲线(黑线曲线)不遵循德拜模型,因为正常振动模式受到其特征在于其分子结构的LK-99的网络部分中Cu^{2+}离子替换的限制。该结果也证实了LK-99具有因Cu^{2+}离子的替代而畸变的结构。

[0187] 实验例6-磁化率的测量

[0188] 通过使用超导量子干涉装置(SQUID)或磁特性测量系统(MPMS,Quantum Design,美国)在300K下以VSM模式从-20,000G至+20,000G进行磁化率测量。使用45.814mg样品用于该测量。

[0189] 如图17和18所示,本发明的LK-99显示出铁磁行为,这是在300K下用SQUID以VSM模式测量的(反映图17所示的分子抗磁性的校准导致图18)。

[0190] 实验例7-磁化率的测量

[0191] 通过使用超导量子干涉装置在100K下用DC模式从-3,500G至+3,500G进行磁化率测量。使用45.814mg样品用于该测量。

[0192] 图19示出了迈斯纳效应(约00e,<±1000e)以及铁磁行为(<±5000e)和抗磁行为(>±5000e),它们通过在100K下的DC磁场测量来确定。

[0193] 即,本发明陶瓷材料的抗磁性由陶瓷材料在低磁场范围(0G至±50G)内的与磁场有关的磁化率决定。此后,本发明的陶瓷材料在约±50G至±500G的磁场范围内显示出铁磁性,并在±500G至±3500G的磁场范围内显示出抗磁性(分子抗磁性)。

[0194] 具有二维电子气(2-DEG)体系(例如掺杂有Mg^{2+}的α-Fe_2O_3和天然DNA)的量子阱显示出反铁磁行为或铁磁行为。报道了GaAs/AlGaAs和DNA的2-DEG体系在0.3K和1K下的超导性。具有类似2-DEG体系异质结的界面结构的超导体例如$LaAlO_3/SrTiO_3$也显示了超导性和磁性二者。同样,本发明的LK-99似乎是表现出铁磁性和超导性二者的体系。

[0195] 实验例8-电子顺磁共振(EPR)光谱的测量

[0196] 在用100KHz的调制AC磁场施加1mW的微波(约9.4GHz)并在0G下允许200mA至100mA的电流流过样品的同时检测EPR信号。

[0197] 在增加供应至LK-99的电流量的同时,用电子自旋共振光谱仪在0G下检测吸收信号,并示于图20中。供应更大的电流量导致更大的吸收信号。

[0198] 已知0G下的微波吸收是超导体的特性。因此,在0G的固定磁场下测得的较大信号

表明形成了更多表现出超导性的库珀对。

[0199] 这可以解释为表明电子被LK-99的超导量子阱体系供应的电流转化为超导电子，以实现更多的吸收。

[0200] 实验例9-可控磁悬浮的测量

[0201] 将电线连接至实施例2的样品，将样品放置在磁体上，并将无电流流动和有电流流动时产生的磁悬浮现象捕获为运动图像。

[0202] 图21示出了其中LK-99样品仅仅被置于磁体上的状态，因为当没有向LK-99样品供应电流时导致抗磁性非常小，没有很好地发生磁悬浮现象。图22示出了由于向样品供应电流时产生的库珀对数目增加导致抗磁性增强，样品发生磁悬浮现象。

[0203] 因此，本发明的LK-99在室温和环境压力下表现出超导性的原因是因为由于LK-99的结构独特性，由$Pb(2)^{2+}$离子的Cu^{2+}替代产生的应力没有被释放，同时被适当地转移到圆柱的界面。

[0204] 换言之，LK-99的圆柱界面中的Pb(1)原子占据了结构上有限的空间。这些原子完全受到由Cu^{2+}离子产生的应力和应变的影响。因此，在室温和环境压力下，由于适当的畸变量可以在界面中产生SQW而没有弛豫。

[0205] 从这个角度来看，在基于CuO和Fe的超导体体系中由温度和压力引起的体积收缩而产生的应力被减轻并消失，原因是由于结构自由而无法限制弛豫过程。因此，它们需要适当的温度或压力来限制结构自由并实现SQW生成。

[0206] 工业适用性

[0207] 根据本发明的陶瓷材料的超导性已经利用部分填充的SQW模型得到证明。本发明的陶瓷材料将是用于研究室温下超导难题的非常有用的材料。所有的证据和说明都表明LK-99是第一个室温和环境压力超导体。可以说LK-99对于各种应用均具有可能性，例如磁体、电机、线缆、悬浮列车、电力线缆、量子计算机的量子位和THz天线。

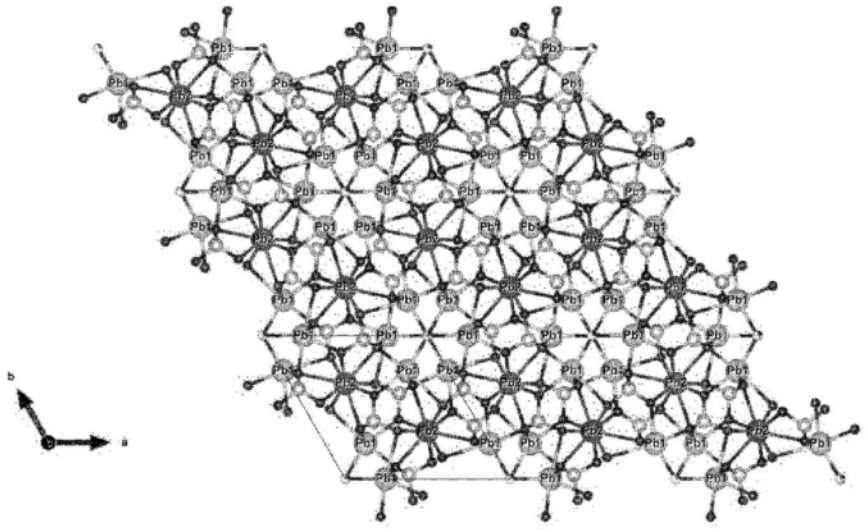


图1

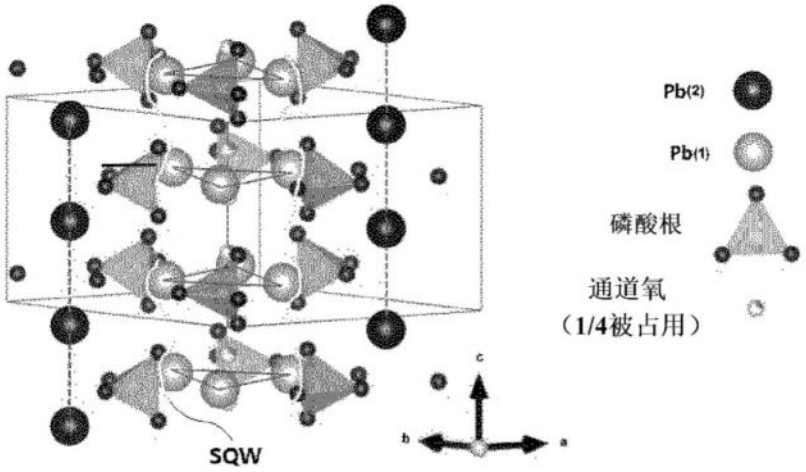


图2

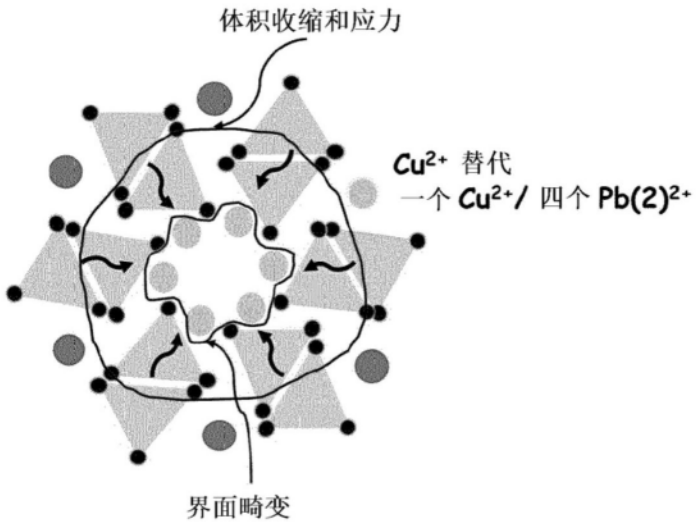


图3

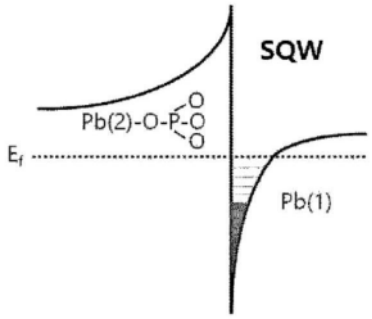


图4

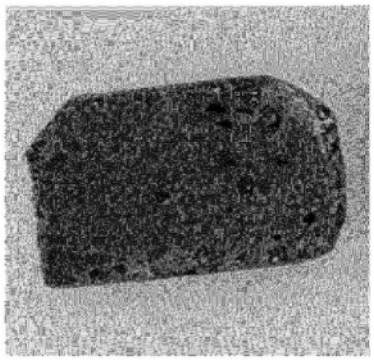


图5

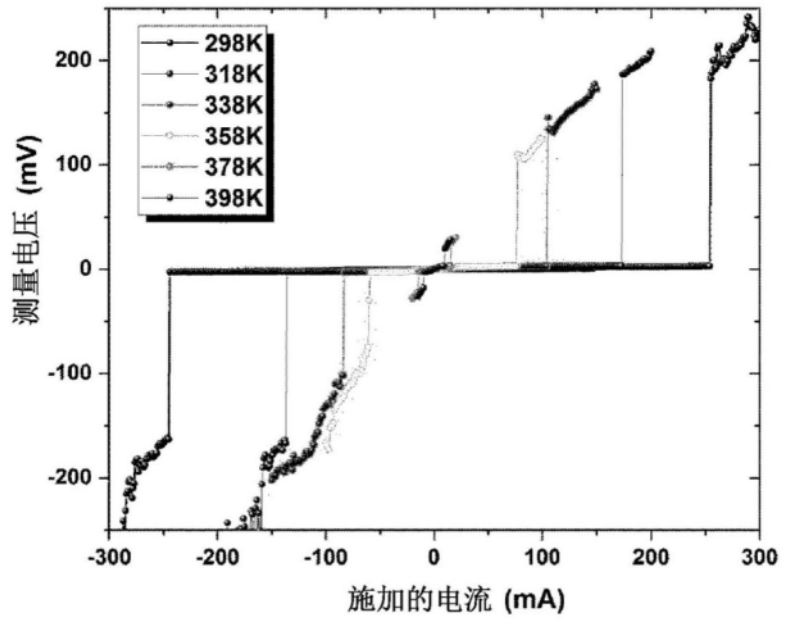

298K
318K
338K
358K
378K
398K
测量电压 (mV)
施加的电流 (mA)

图6

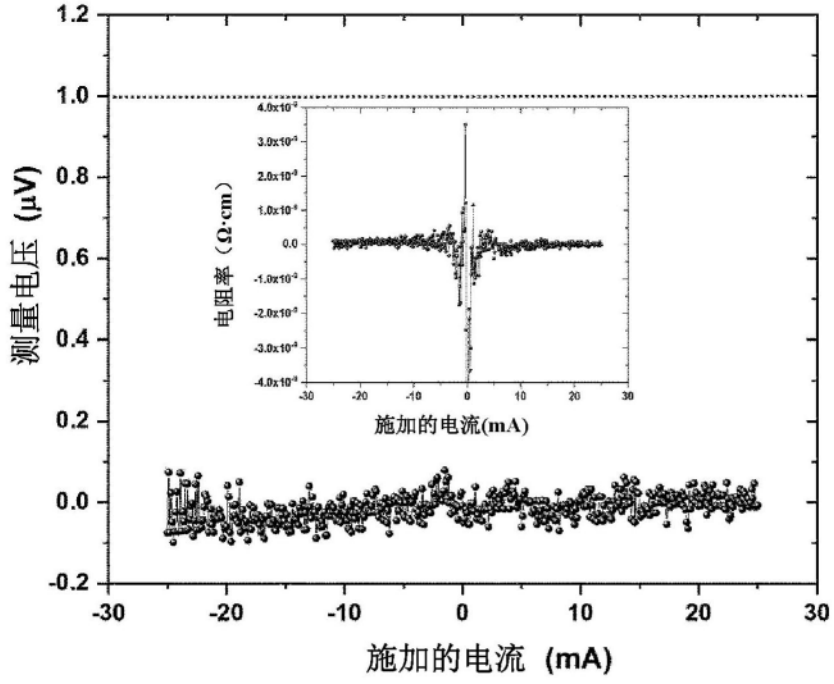

测量电压 (μV)
施加的电流 (mA)
电阻率（Ω·cm）
施加的电流(mA)

图7

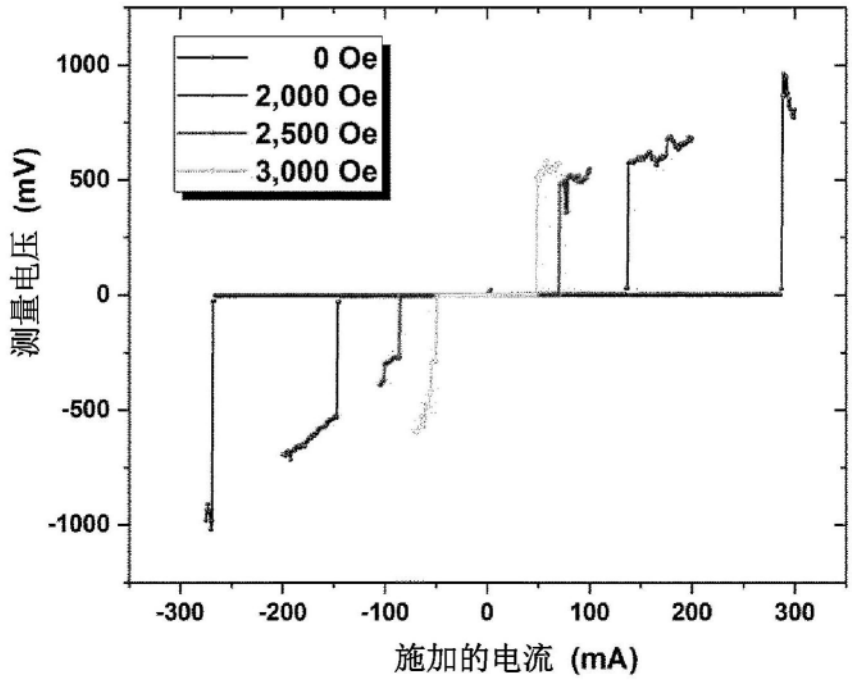

0 Oe
2,000 Oe
2,500 Oe
3,000 Oe
测量电压 (mV)
施加的电流 (mA)
1000
500
0
-500
-1000
-300
-200
-100
0
100
200
300

图8

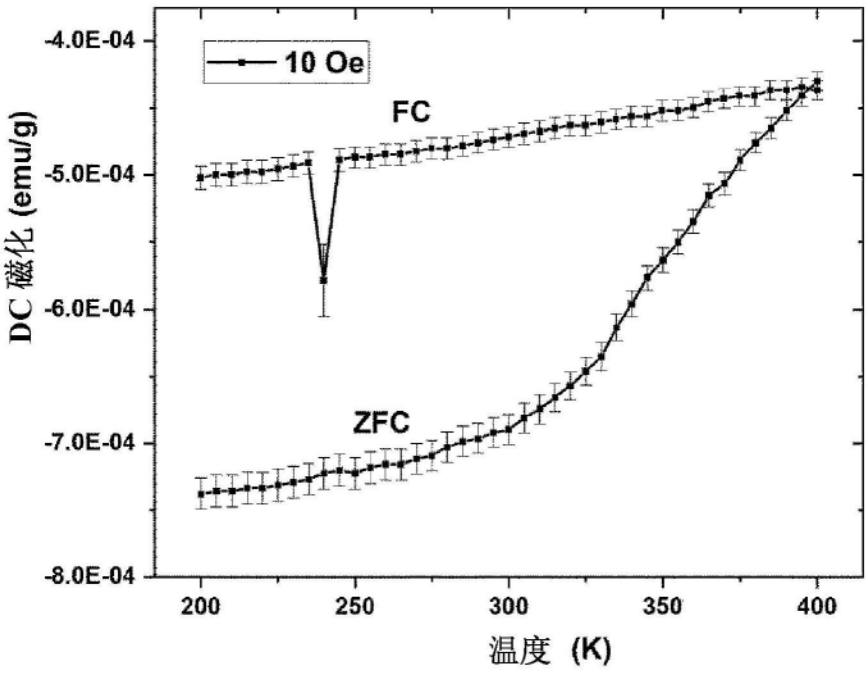

10 Oe
FC
ZFC
DC 磁化 (emu/g)
温度 (K)
-4.0E-04
-5.0E-04
-6.0E-04
-7.0E-04
-8.0E-04
200
250
300
350
400

图9

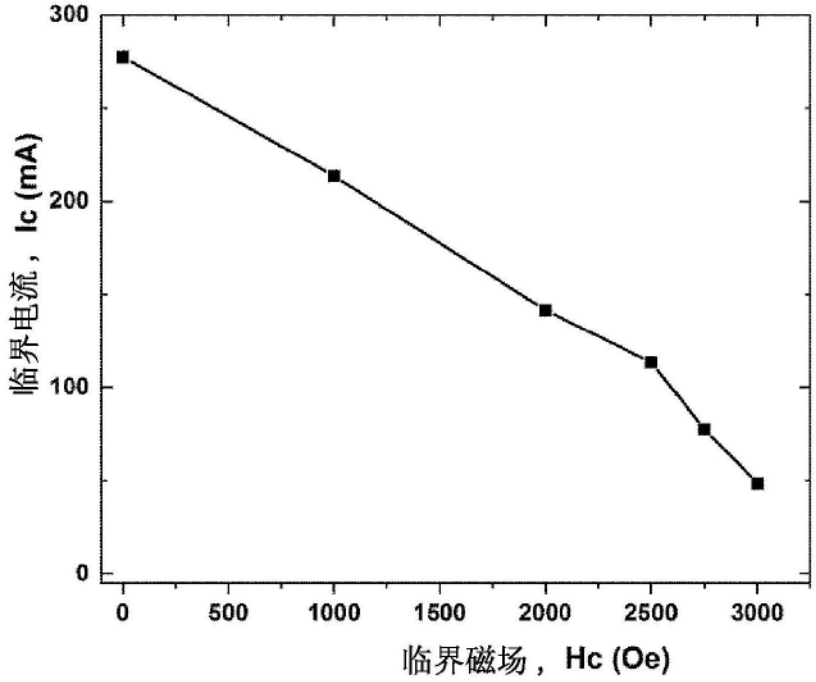

临界电流，Ic (mA)
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
临界磁场，Hc (Oe)

图10

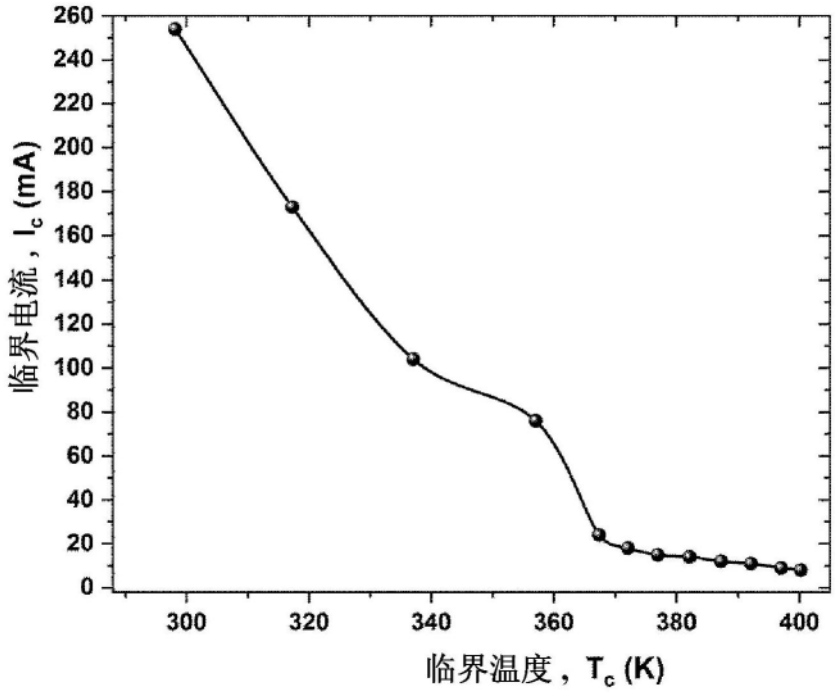

临界电流，Ic (mA)
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
300
320
340
360
380
400
临界温度，Tc (K)

图11

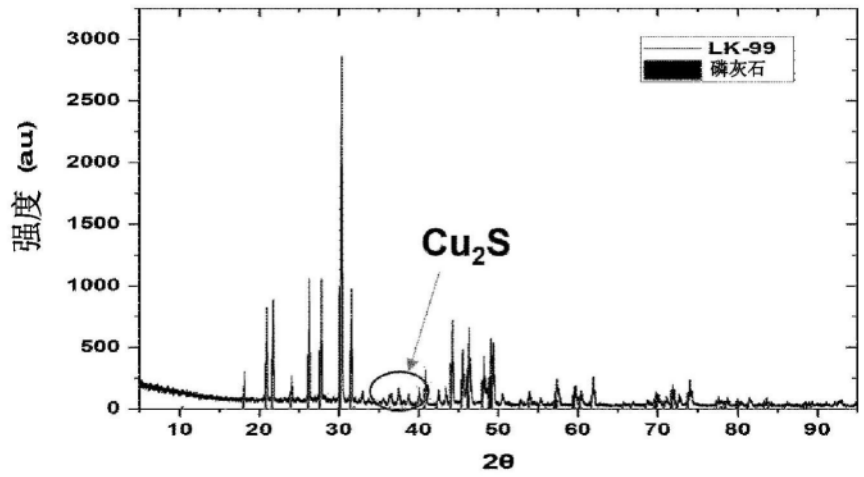

LK-99
磷灰石
Cu2S
强度 (a.u)
2θ
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

图12

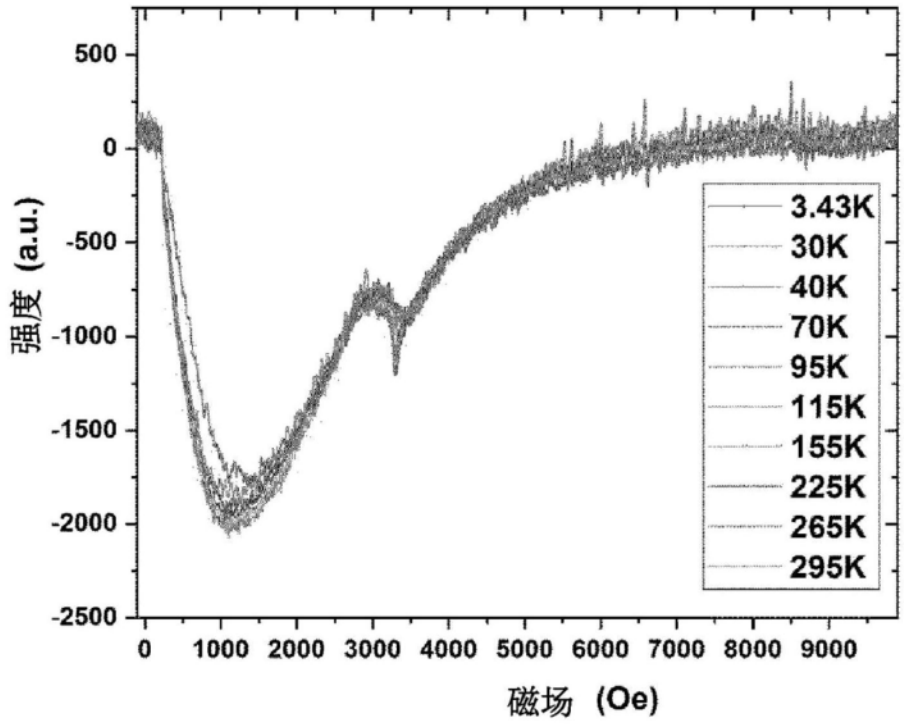

3.43K
30K
40K
70K
95K
115K
155K
225K
265K
295K
强度 (a.u.)
磁场 (Oe)
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
-2500
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000

图13

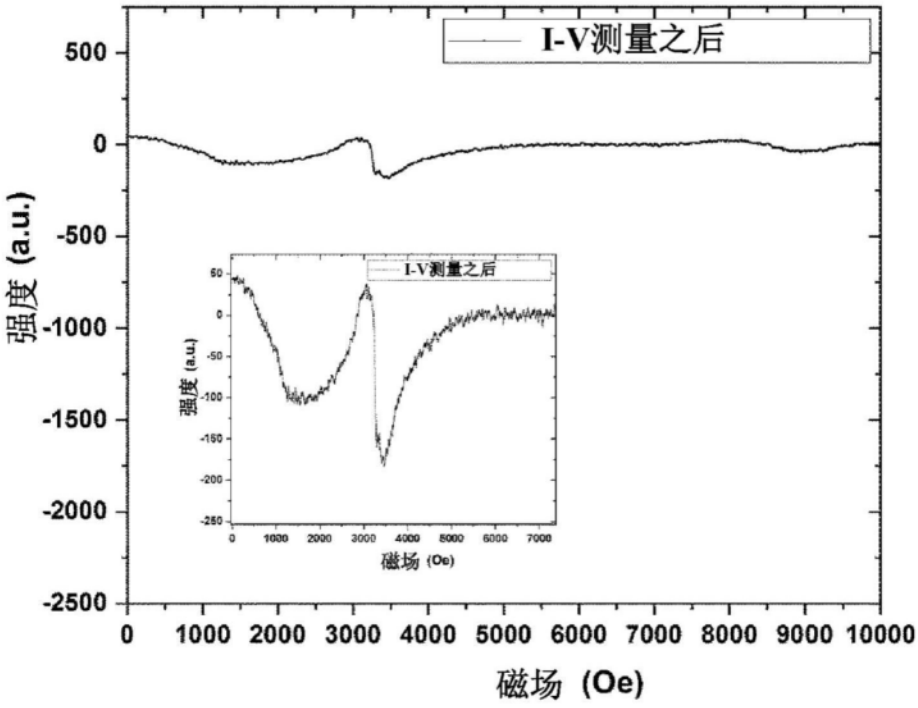

I-V测量之后
强度 (a.u.)
磁场 (Oe)
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
-2500
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
I-V测量之后
强度 (a.u.)
磁场 (Oe)

图14

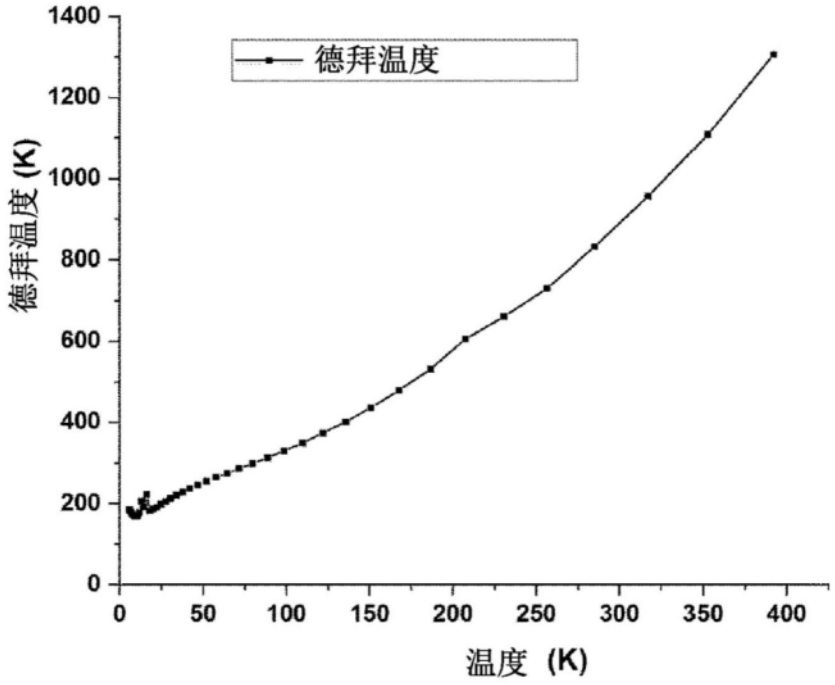

德拜温度
德拜温度 (K)
温度 (K)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400

图15

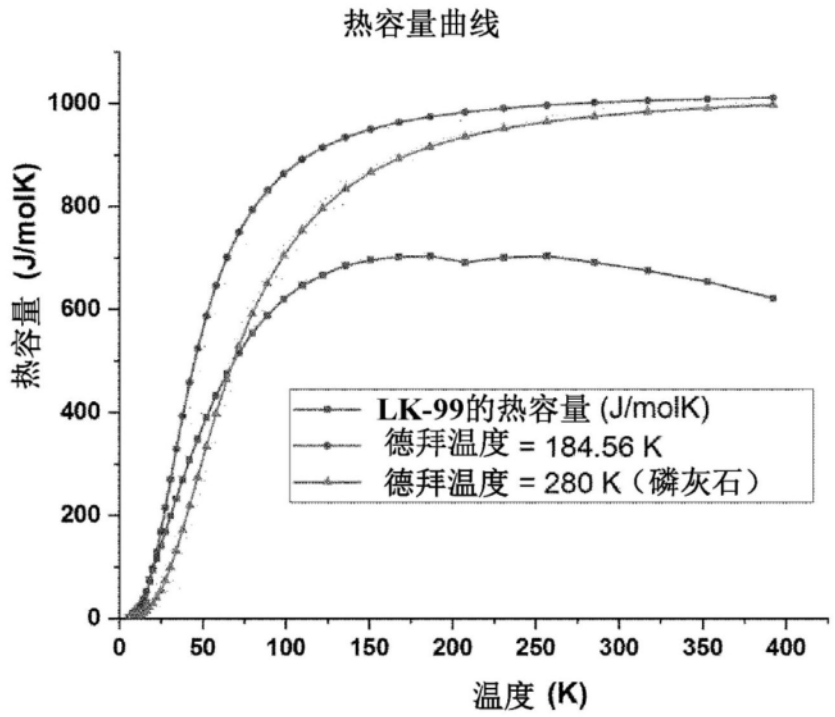

热容量曲线
热容量 (J/molK)
温度 (K)
LK-99的热容量 (J/molK)
德拜温度 = 184.56 K
德拜温度 = 280 K（磷灰石）
0
200
400
600
800
1000
0
50
100
150
200
250
300
350
400

图16

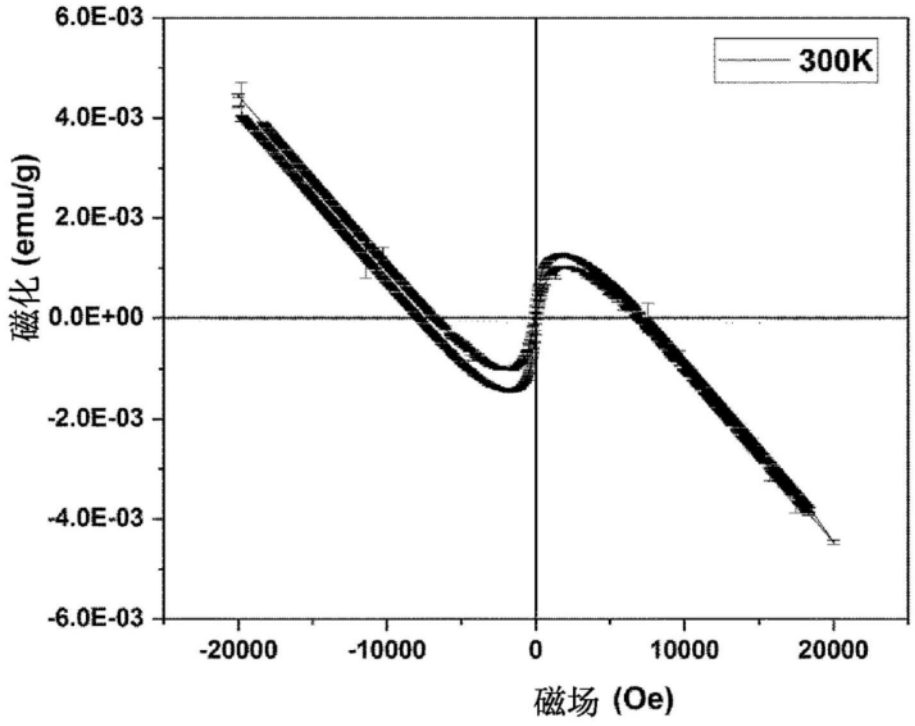

磁化 (emu/g)
磁场 (Oe)
300K
6.0E-03
4.0E-03
2.0E-03
0.0E+00
-2.0E-03
-4.0E-03
-6.0E-03
-20000
-10000
0
10000
20000

图17

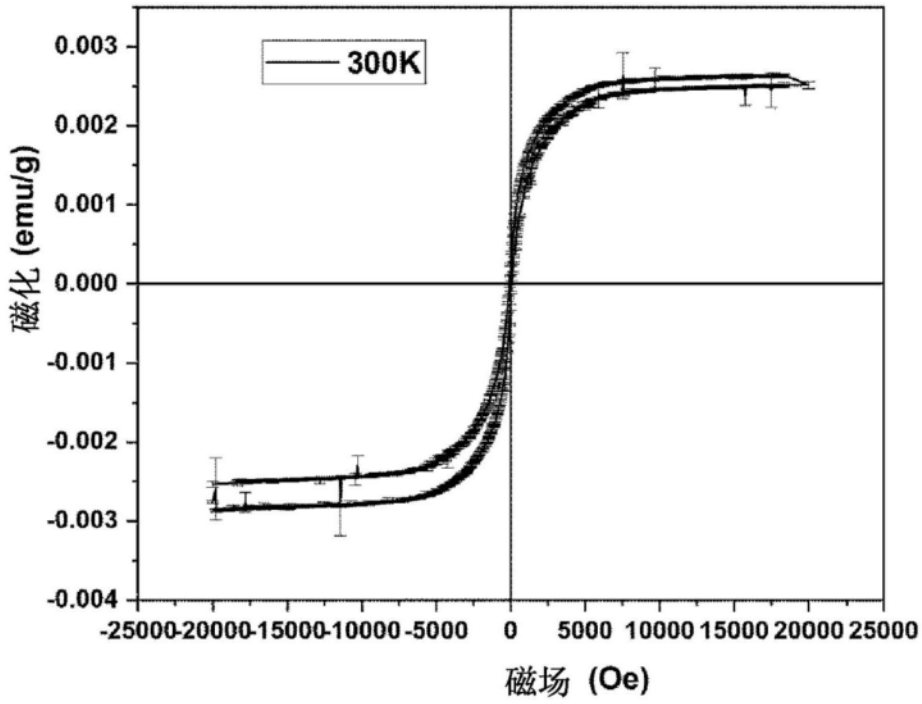

300K
磁化 (emu/g)
0.003
0.002
0.001
0.000
-0.001
-0.002
-0.003
-0.004
-25000 -20000 -15000 -10000 -5000 0 5000 10000 15000 20000 25000
磁场 (Oe)

图18

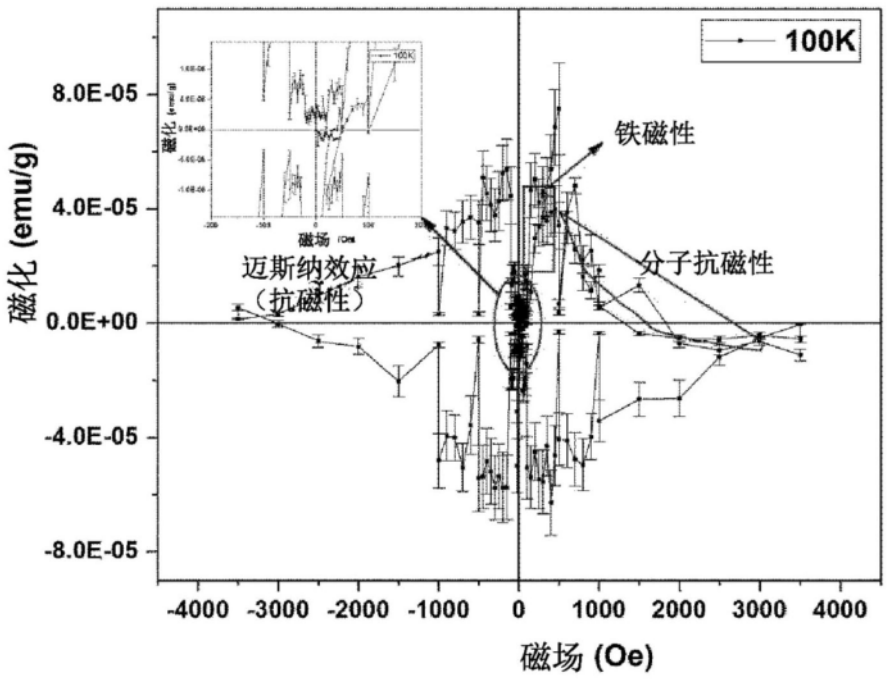

100K
磁化 (emu/g)
8.0E-05
4.0E-05
0.0E+00
-4.0E-05
-8.0E-05
铁磁性
分子抗磁性
迈斯纳效应
（抗磁性）
-4000 -3000 -2000 -1000 0 1000 2000 3000 4000
磁场 (Oe)

图19

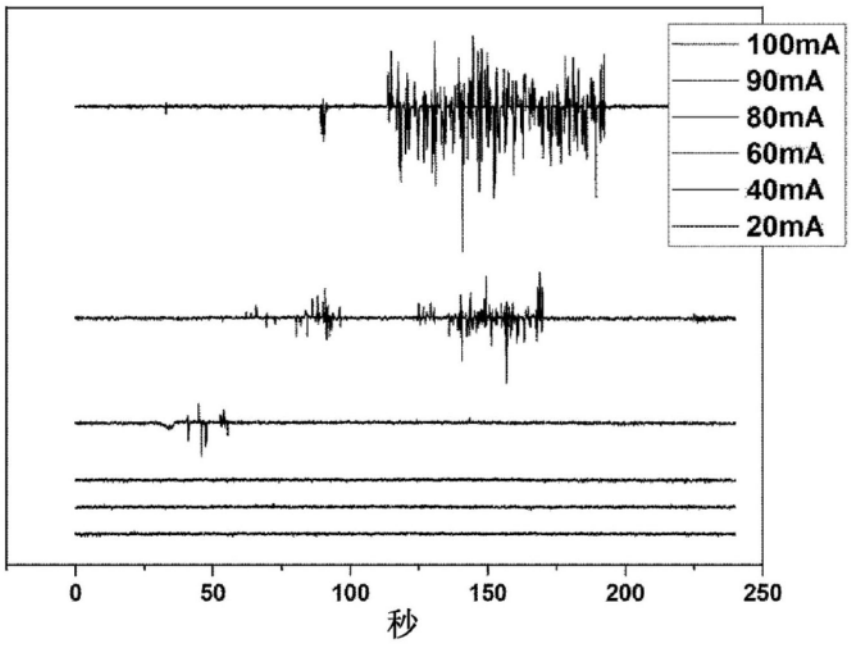


图20

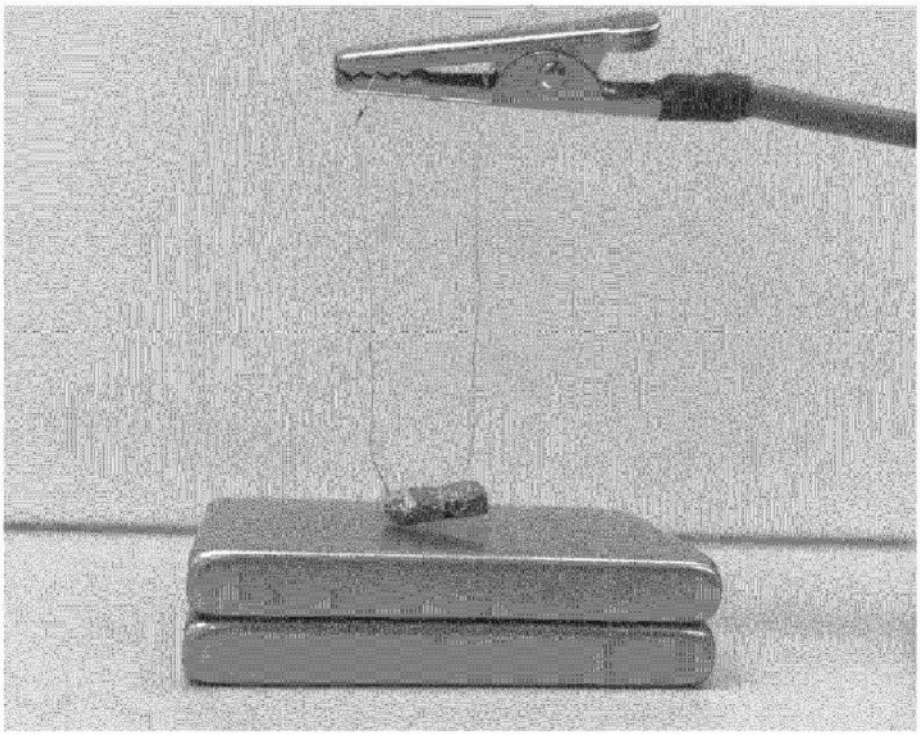


图21

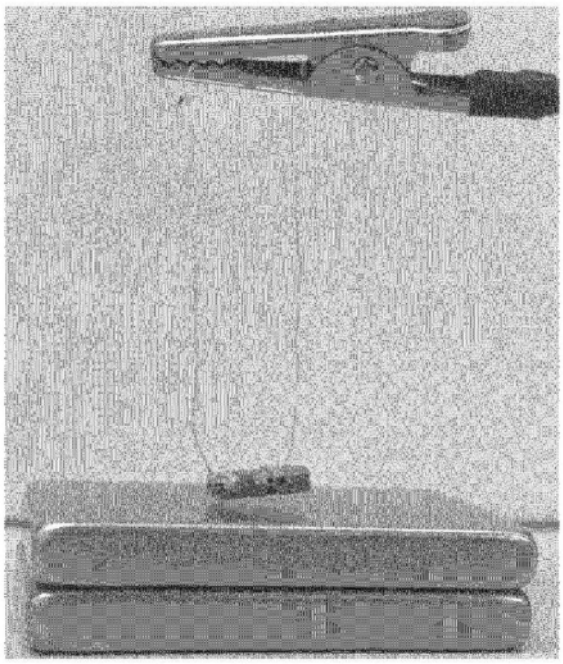


图22