(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 048524 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.12.09

(21) Номер заявки
202393556

(22) Дата подачи заявки
2022.08.25

(51) Int. Cl. ***H01L 39/12*** (2006.01)
C04B 35/447 (2006.01)
H01L 39/24 (2006.01)

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

(31) **10-2021-0112104**
(32) **2021.08.25**
(33) **KR**
(43) **2024.03.06**
(86) **PCT/KR2022/012773**
(87) **WO 2023/027536 2023.03.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КВАНТУМ ЭНЕРДЖИ РИСЕРЧ СЕНТР (Кью-СЕНТР) (KR)

(72) Изобретатель:
Ли Сукбае, Ким Дзи Хоон, Квон Йоунг-Ван (KR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) KR-A-1020210062550
KR-A-1020210050177
JP-B2-3312380
EP-B1-539072
JP-A-08193255

(57) Раскрывается сверхпроводящая керамика и способы ее производства. Сверхпроводящая керамика описывается формулой 1, приведенной в описании. Способы пригодны для производства сверхпроводящей керамики. Сверхпроводящая керамика проявляет сверхпроводимость при комнатной температуре и давлении окружающей среды.

048524 B1

048524 B1

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 (Tc) 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, полученном Bednorz и Muller (LBCO), 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, Tc которого превышает температуру кипения жидкого азота (77 K) (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).

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, воздействующих на площадь 1 $см^2$.

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 MAMMA, 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 окружаю-

щей 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 первом аспекте настоящим изобретением обеспечивается сверхпроводящая керамика, функционирующая при комнатной температуре и давлении окружающей среды, описываемая формулой 1:

$A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1)

в которой A означает Ca, Ba, Sr, Sn или Pb в качестве металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce в качестве элемента группы лантаноидов или их сочетание, B означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni ИЛИ Ag в качестве металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание, a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, и d составляет от 0 до 4.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 могут быть отвешены так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения, исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 могут быть отвешены так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, и подвергнуты предварительной обработке с целью синтеза керамического прекурсора.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения цвет керамического материала может бы белым или черным.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения цвет керамического материала может быть серым.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по магнитной восприимчивости керамического материала, зависящей от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по магнитной восприимчивости керамического материала, зависящей от магнитного поля.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по вольт-амперным характеристикам керамического материала, зависящим от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по вольт-амперным характеристикам керамического материала, зависящими от магнитного поля.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по температурным характеристикам сопротивления керамического материала, зависящим от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения в формуле 1 B может замещать A или может встраиваться в свободное пространство в кристаллической структуре керамического материала.

Во втором аспекте изобретением обеспечивается способ производства сверхпроводящей керамики, описываемой формулой 1:

$A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1)

в которой A означает Ca, Ba, Sr, Sn или Pb в качестве металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce в качестве элемента группы лантаноидов или их сочетание, B означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni ИЛИ Ag в качестве металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание, a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, и d составляет от 0 до 4, при этом способ включает осаждение исходных материалов в вакууме.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 могут быть отвешены так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения осаждение может быть осуществлено путем нагревания до температуры реакции в диапазоне от 550 до 2000°C.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения, исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 могут быть отвешены так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, и подвергнуты предварительной обработке с целью синтеза керамического прекурсора.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения предварительная обработка может быть проведена при температуре реакции от 550 до 1100°C.

В третьем аспекте настоящим изобретением обеспечивается способ производства сверхпроводящей керамики, описываемой формулой 1, при этом способ включает проведение реакции между ланаркитом (L, Pb_2SO_5=PbO·$PbSO_4$) 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, при этом сверхпроводящая керамика описывается формулой 1:

$A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1)

в которой A означает Ca, Ba, Sr, Sn или Pb в качестве металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce в качестве элемента группы лантаноидов или их сочетание, B означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni ИЛИ Ag в качестве металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание, a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, и d составляет от 0 до 4.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения, исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 могут быть отвешены так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 могут быть отвешены так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, и подвергнуты предварительной обработке с целью синтеза керамического прекурсора.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения цвет керамического материала может бы белым или черным.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения цвет керамического материала может быть серым.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по магнитной восприимчивости керамического материала, зависящей от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по магнитной восприимчивости керамического материала, зависящей от магнитного поля.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по вольт-амперным характеристикам керамического материала, зависящим от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по вольт-амперным характеристикам керамического материала, зависящим от магнитного поля.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения сверхпроводимость керамического материала может быть определена по температурным характеристикам сопротивления керамического материала, зависящим от температуры.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения B может замещать A или может встраиваться в свободное пространство в кристаллической структуре керамического материала.

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 представлено изображение сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, произведенной путем парофазного осаждения.

На фиг. 2 приведено полученное с помощью SEM (scanning election microscope, сканирующий электронный микроскоп) изображение белой области керамического материала, показанного на фиг. 1.

На фиг. 3 приведено полученное с помощью SEM изображение светло-серой области керамического материала, показанного на фиг. 1.

На фиг. 4 приведено полученное с помощью SEM изображение темно-серой области керамического материала, показанного на фиг. 1.

На фиг. 5 приведено полученное с помощью SEM изображение черной области керамического материала, показанного на фиг. 1.

Фиг. 6 представляет собой концептуальную схему, отражающую цвета областей, показанных на фиг. 2-5, и состав керамического материала в этих областях по толщине.

На фиг. 7 представлены результаты XRD (X-ray diffraction, дифракционный рентгеновский анализ) керамического материала настоящего изобретения.

На фиг. 8 представлен рамановский спектр керамического материала настоящего изобретения.

На фиг. 9 выполнено сравнение данных комбинационного рассеяния, полученных после вычитания фона (BG, background) из спектра фиг. 8, с соответствующими данными для обычного апатита.

На фиг. 10 показано, как определить магнитную восприимчивость сверхпроводящей керамики настоящего изобретения.

На фиг. 11 показано, как определить сопротивление сверхпроводящей керамики настоящего изобретения.

На фиг. 12 показано определение вольт-амперных (I-V) характеристик сверхпроводящей керамики настоящего изобретения.

На фиг. 13 приведена зависимость магнитной восприимчивости от температуры (M-T) тонкой пленки сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, измеренная в магнитном поле 0,12 Э.

На фиг. 14 приведена зависимость магнитной восприимчивости от температуры (M-T) тонкой пленки сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, измеренная в магнитном поле 10 Э.

На фиг. 15 приведены данные, полученные после вычитания собственной диамагнитной восприимчивости скелета из данных, приведенных на фиг. 13 и 14, с целью изучения величины магнитной восприимчивости только сверхпроводника.

На фиг. 16 приведены данные о зависящей от магнитного поля (H) магнитной восприимчивости керамического материала настоящего изобретения.

На фиг. 17 показан увеличенный фрагмент, выделенный пунктиром на фиг. 16.

На фиг. 18 приведены данные, полученные после вычитания данных линейной аппроксимации из данных фиг. 16.

На фиг. 19 представлены зависящие от температуры I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения.

На фиг. 20 показан увеличенный центральный фрагмент, выделенный пунктиром на фиг. 19.

На фиг. 21 представлены I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения, измеренные при низкой температуре.

На фиг. 22 представлены I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения, измеренные во время приложения переменного вертикального магнитного поля при 300 К.

На фиг. 23 приведено сопротивление (R) керамического материала настоящего изобретения, измеренное при переменной температуре (T).

На фиг. 24 представлено полученное методом FE-SEM/EDX (SEM с полевым эмиттером/энергодисперсионный ренгеноспектральный микроанализ) изображение образца керамического материала настоящего изобретения в точках 1, 2 и 3, пронумерованных слева направо.

На фиг. 25, 26 и 27 представлены изображения, полученные при помощи SEM в точках 1, 2 и 3 фиг. 24 соответственно.

На фиг. 28 представлены данные FE-SEM/EDX для точек 1, 2 и 3 фиг. 24.

Фиг. 29 представляет собой структурную модель керамического материала настоящего изобретения, демонстрирующую взаимное расположение атомов свинца и меди в двух измерениях.

Фиг. 30 представляет собой структурную модель керамического материала настоящего изобретения, демонстрирующую расположение атомов меди в трех измерениях.

На фиг. 31 показаны изменения сопротивления керамического материала настоящего изобретения, синтезированного посредством реакции в твердой фазе при различных температурах.

На фиг. 32 приведены результаты XRD анализа керамического материала настоящего изобретения, синтезированного посредством реакции в твердой фазе.

На фиг. 33 приведены I-V характеристики керамического материала, произведенного в примере 1, измеренные при различных температурах.

Фиг. 34 и 35 представляют собой полученные при помощи SEM изображения керамических материалов, произведенных в примерах 3 и 5, соответственно.

На фиг. 36 и 37 показаны изменения I-V характеристик керамических материалов, произведенных в примерах 3 и 5, соответственно.

На фиг. 38 показана зависящая от температуры сверхпроводимость керамического материала, произведенного в примере 4.

На фиг. 39 показана зависящая от магнитного поля сверхпроводимость керамического материала, произведенного в примере 4.

На фиг. 40 показаны зависящие от температуры R-T характеристики керамического материала, произведенного в примере 4.

На фиг. 41 представлены данные FE-SEM/EDX для керамического материала, произведенного в примере 4, измеренные для двух произвольных точек (1, 2).

Фиг. 42 представляет собой фотографию, на которой показано проведение эксперимента по измерению сопротивления керамического материала, произведенного в примере 4, в реальном времени.

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.

Фиг. 1 представляет собой изображение, показывающее форму сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, произведенной путем парофазного осаждения; на фиг. 2 приведено полученное с помощью SEM изображение белой области керамического материала, показанного на фиг. 1; на фиг. 3 приведено полученное с помощью SEM изображение светло-серой области керамического материала, показанного на фиг. 1; на фиг. 4 приведено полученное с помощью SEM изображение темно-серой области керамического материала, показанного на фиг. 1, на фиг. 5 приведено полученное с помощью SEM изображение черной области керамического материала, показанного на фиг. 1; фиг. 6 представляет собой концептуальную схему, отражающую цвета областей, показанных на фиг. 2-5, и состав керамического материала в этих областях по толщине; на фиг. 7 представлены результаты XRD анализа керамического материала настоящего изобретения; на фиг. 8 представлен рамановский спектр керамического материала настоящего изобретения; на фиг. 9 выполнено сравнение данных комбинационного рассеяния, полученных после вычитания фона (BG) из спектра фиг. 8, с соответствующими данными для обычного апатита; на фиг. 10 показано, как определить магнитную восприимчивость сверхпроводящей керамики настоящего изобретения; на фиг. 11 показано, как определить сопротивление сверхпроводящей керамики настоящего изобретения; на фиг. 12 показано, как определить I-V характеристики сверхпроводящей керамики настоящего изобретения; на фиг. 13 приведена зависимость магнитной восприимчивости от температуры (M-T) тонкой пленки сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, измеренная в магнитном поле 0,12 Э; на фиг. 14 приведена зависимость магнитной восприимчивости от температуры (M-T) тонкой пленки сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, измеренная в магнитном поле 10 Э; на фиг. 15 приведены данные, полученные после вычитания собственной диамагнитной восприимчивости скелета из данных, приведенных на фиг. 13 и 14, с целью изучения величины магнитной восприимчивости только сверхпроводника; на фиг. 16 приведены данные о зависящей от магнитного поля (H) магнитной восприимчивости керамического материала настоящего изобретения; на фиг. 17 показан увеличенный фрагмент, выделенный пунктиром на фиг. 16; на фиг. 18 приведены данные, полученные после вычитания данных линейной аппроксимации из данных фиг. 16; на фиг. 19 представлены зависящие от температуры I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения; на фиг. 20 показан увеличенный центральный фрагмент, выделенный пунктиром на фиг. 19; на фиг. 21 представлены I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения, измеренные при низкой температуре; на фиг. 22 представлены I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения, измеренные во время приложения переменного вертикального магнитного поля при 300 K; на фиг. 23 приведено сопротивление (R) керамического материала настоящего изобретения, измеренное при переменной температуре (T); на фиг. 24 представлено полученное методом FE-SEM/EDX изображение образца керамического материала настоящего изобретения в точках 1, 2 и 3, пронумерованных слева направо; на фиг. 25, 26 и 27 представлены изображения, полученные при помощи SEM в точках 1, 2 и 3 фиг. 24, соответственно; на фиг. 28 представлены данные FE-SEM/EDX для точек 1, 2 и 3 фиг. 24; фиг. 29 представляет собой структурную модель керамического материала настоящего изобретения, демонстрирующую взаимосвязь между свинцом и медью в двух измерениях; фиг. 30 представляет собой структурную модель керамического материала настоящего изобретения, демонстрирующую расположение атомов меди в трех измерениях; на фиг. 31 показаны изменения сопротивления керамического материала настоящего изобретения, синтезированного посредством реакции в твердой фазе при различных температурах; на

фиг. 32 приведены результаты XRD анализа керамического материала настоящего изобретения, синтезированного посредством реакции в твердой фазе; на фиг. 33 приведены I-V характеристики керамического материала, произведенного в примере 1, измеренные при различных температурах; фиг. 34 и 35 представляют собой полученные при помощи SEM изображения керамических материалов, произведенных в примерах 3 и 5, соответственно; на фиг. 36 и 37 показаны изменения I-V характеристик керамических материалов, произведенных в примерах 3 и 5, соответственно; на фиг. 38 показана зависящая от температуры сверхпроводимость керамического материала, произведенного в примере 4; на фиг. 39 показана зависящая от магнитного поля сверхпроводимость керамического материала, произведенного в примере 4; на фиг. 40 показаны зависящие от температуры R-T характеристики керамического материала, произведенного в примере 4; на фиг. 41 представлены данные FE-SEM/EDX для керамического материала, произведенного в примере 4, измеренные для двух произвольных точек (1, 2); фиг. 42 представляет собой фотографию, на которой показано проведение эксперимента по измерению сопротивления керамического материала, произведенного в примере 4, в реальном времени. Далее настоящее изобретение описано со ссылкой на фиг. 1-42.

Целью настоящего изобретения является раскрытие кристаллической структуры сверхпроводящего материала, присутствующего в небольшом количестве, которая не раскрыта в ранее поданной патентной заявке.

Авторами настоящего изобретения обнаружен способ увеличения количества сверхпроводящего материала в форме тонкой пленки путем парофазного осаждения (vapor 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).

В результате многочисленных экспериментов авторы изобретения также установили, что сверхпроводящий материал представляет собой смесь двух или более стабильных фаз с разными критическими температурами (Tc). Такой особенностью отличается также YBCO, представляющий собой, как известно, смесь фазы с критической температурой 90 K (~-180°C) и фазы с критической температурой 60 K (~-210°C). Причиной формирования двух или более фаз в сверхпроводящем материале является то, что небольшое различие в количестве допирующего кислорода не приводит к изменению кристаллической структуры, однако меняет электронную структуру, что ведет к изменению критической температуры.

Фазы 90 K и 60 K YBCO успешно формируются благодаря широкому диапазону их допирования. Также известно, что фаза 90 K YBCO становится доминирующей, если в ходе синтеза парциальное давление кислорода увеличивается

(https://www.researchgate.net/figure/YBCO-phase-diagram-as-a-function-of-the-oxygen-content-between6-and-7-2_fig15_33436805).

В частности, сверхпроводящий материал настоящего изобретения содержит три основные стабильные фазы с разной критической температурой: (1) 310-320 K (~40-50°C); (2) 340-350 K (~70-80°C); и (3) 375-390 K (~100-125°C), далее именуемые "Tc_I", "Tc_II" и "Tc_III", соответственно. Критическая температура фаз с одинаковой кристаллической структурой определяется разными электронными структурами этих фаз.

Все три указанные фазы имеют одинаковую кристаллическую структуру, но величины их критической температуры отличаются друг от друга благодаря небольшому различию электронной структуры, как и в YBCO. Соотношение этих трех фаз изменяется в зависимости от условий синтеза.

Небольшое различие в электронной структуре в настоящем документе более подробно не рассматривается, поскольку необходима точная локализация сверхпроводимости, а квантово-механические расчеты относятся к области высокоакадемических исследований.

В следующем далее разделе Примеры описано измерение сопротивление и магнитной восприимчивости тонкой пленки сверхпроводящего материала настоящего изобретения. В ходе измерения сопротивления наблюдались изменения критической температуры Tc_I и Tc_II, тогда как в Tc_III отчетливого перехода не наблюдалось. Напротив, изменения критической температуры Tc_II и Tc_III наблюдались при измерении магнитной восприимчивости. По-видимому, причиной того, что наблюдаемый в Tc_III сигнал не был отчетливым при измерении сопротивления, состоит в том, что измерения магнитной восприимчивости более чувствительны, чем измерения сопротивления.

Для изучения механизма реакции в твердой фазе в ходе синтеза тонкой пленки сверхпроводящего материала настоящего изобретения наблюдали за изменениями критической температуры Tc_I, Tc_II и Tc_III. Наиболее значительное изменение выявлено в Tc_III, меньшие изменения - в Tc_I и Tc_II, что

указывает на существенное увеличение количества Tc_III.

Более подробное описание областей Tc_I, Tc_II и Tc_III приведено ниже.

А именно, настоящим изобретением обеспечивается сверхпроводящая керамика, описываемая формулой 1:

$$A_aB_b(EO_4)_cX_d \text{ (формула 1)}$$

в которой A означает Ca, Ba, Sr, Sn или Pb в качестве металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce в качестве элемента группы лантаноидов или их сочетание, B означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni ИЛИ Ag в качестве металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание, a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, и d составляет от 0 до 4.

Несмотря на структурное подобие, керамический материал формулы 1 и апатит имеют разные физические свойства и характеристики. Структура керамического материала формулы 1 далее именуется "LK99".

Апатит является минералом, в котором атомы метала 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.

A, E и X в формуле 1 являются обычными компонентами апатита

(https://www.intechopen.com/books/apatites-and-their-synthetic-analogues-synthesis-structure-properties-and-applications/introduction-to-apatites).

B в формуле 1 представляет собой элемент с d-орбиталями, выполняющий роль заместителя или допирующего атома, и делает возможным превращение из изолятора в проводник или сверхпроводник.

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

B в формуле 1 означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni ИЛИ Ag со свойствами металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание.

В формуле 1 a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, и d составляет от 0 до 4. В контексте настоящего документа число "0" означает возможное присутствие очень небольшого количества (например, 10^{-10} г) соответствующего элемента или группы, а не полное отсутствие.

Керамический материал, описываемый формулой 1, может быть синтезирован путем отвешивания исходных материалов, входящих в $A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1), так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, 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 ч с целью 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 $A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1) отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, 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 ч. Образующийся керамический прекурсор может быть использован в качестве исходного материала для осаждения.

В соответствии с настоящим изобретением, температуру и время технологической обработки устанавливают равными (1) 550-1100°C и 10-100 ч для синтеза керамического прекурсора и (2) 550-2000°C и 0,5-100 ч 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 ч, заданная реакция проходит не полностью, как и при низкой температуре нагревания. С другой стороны, если время нагревания превышает 100 ч, может расходоваться слишком много энергии.

Осаждение может быть осуществлено, главным образом, двумя способами: путем химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition, CVD) и физического осаждения из паровой фазы в зависимости от условий осаждения. 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 0,5 ч, исходные материалы могут испаряться не полностью, из-за чего уменьшается толщина осажденной фазы. С другой стороны, если время нагревания превышает 100 ч, после завершения осаждения энергия может расходоваться впустую.

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 0,5 ч, исходные материалы могут испаряться не полностью, из-за чего уменьшается толщина осажденной фазы. С другой стороны, если время нагревания превышает 100 ч, после завершения осаждения энергия может расходоваться впустую.

Поскольку в соответствии с настоящим изобретением в ходе синтеза керамического материала требуется нагревание, в слое или области продукта возникает градиент температуры, например, во время естественного охлаждения с течением времени. Осажденная пленка также может формироваться в определенном температурном диапазоне (100-400°C). Белая пленка образуется в области высокой температуры, черная пленка образуется в области низкой температуры. В промежуточном температурном диапазоне образуется как белая, так и черная пленка, в результате появляется серый цвет. Окрашенный керамический материал проявляет свойства сверхпроводимости, в частности, интенсивные электрические свойства, свойственные только сверхпроводникам, в серой области, то есть, он образуется в количестве, достаточном для перколяции. На фиг. 1 представлено изображение, демонстрирующее новую сверхпроводящую керамику, произведенную путем парофазного осаждения. Как показано на фиг. 1, область (N) находится вблизи источника тепла (S), предназначенного для нагревания исходных материалов, и окрашена в белый цвет (W), область (F) находится далеко от источника тепла (S) и окрашена в черный цвет (B), промежуточная область (M) окрашена в серый цвет (G).

Взаимосвязь между новым керамическим материалом и цветами (белым, черным и серым) изучали на изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). На фиг. 2-5 представленны полученные при помощи SEM изображения керамического материала под острым углом ~45°. В частности, фиг. 2 представляет собой полученное при помощи SEM изображение белой области керамического материала, фиг. 3 представляет собой полученное при помощи SEM изображение светло-серой области керамического материала, фиг. 4 представляет собой полученное при помощи SEM изображение темно-серой области керамического материала, и фиг. 5 представляет собой полученное при помощи SEM изображение черной области керамического материала.

Появление этих цветов связано с составом керамического материала в окрашенных областях. По-видимому, ланаркит (Pb_2SO_5) и PbS доминируют в белой и черной областях, соответственно.

Считается, что испарившийся PbS вступает в реакцию с кислородом субстрата с образованием ланаркита следующим образом:

$$2PbS\ (тв) + 5/2O_2\ (тв, из\ субстрата) \rightarrow Pb_2SO_5\ (тв) + S\ (г)\uparrow$$

Фиг. 6 представляет собой концептуальную схему, отражающую цвета областей, показанных на фиг. 2-5, и состав керамического материала в этих областях по толщине. Как показано на фиг. 6, область (N) у источника тепла (S), предназначенного для нагревания исходных материалов, окрашена в белый цвет (W) и имеет толщину около 30 мкм, область (F) вдали от источника тепла (S) окрашена в черный цвет (B) и имеет толщину около 0,6 мкм, промежуточная область (M) окрашена в светло-угольный цвет (G) и включает 1,3-3,3 мкм черной области и 4-30 мкм белой области. Далее описано, как установить, обусловлены ли цветовые проявления простым смешиванием разных цветов керамического материала или изменениями состава керамического материала.

Состав может быть установлен путем дифракционного рентгеновского анализа (XRD) кристаллической структуры. На фиг. 7 представлены результаты XRD анализа керамического материала настоящего изобретения, в частности, серой области (M) (темно-серой области 2 фиг. 6), в которой проявляется сверхпроводимость. На фиг. 7 черная линия соответствует экспериментальной модели и проведена путем сопряжения темной линии (для апатита) и светлой линии (для фосфата свинца) на основании открытой базы данных по кристаллографии (crystallography open database, COD).

В целом, черная линия хорошо согласуется с темной линией, отображающей апатит, являющийся фосфатным минералом, несмотря на небольшие отклонения положения пиков. Светлая линия отображает фосфат свинца, который образуется в небольшом количестве как побочный продукт синтеза керамического материала настоящего изобретения.

Фиг. 7 показывает, что главный компонент керамического материала имеет структуру, подобную апатиту. Апатит представляет собой белый или слабо окрашенный электрический изолятор и не является проводником или сверхпроводником в отличие от керамического материала (LK99).

Методом рамановской спектроскопии были исследованы три случайно выбранные точки в серой области (M) (темно-серой области 2 фиг. 6), где сверхпроводимость керамического материала настояще-

го изобретения была ярко выраженной, чтобы выявить присутствие или отсутствие фосфатных групп. На фиг. 8 приведен рамановский спектр керамического материала настоящего изобретения. Цифрами 1, 2 и 3 на изображении в верхней части левой части фиг. 8 обозначены точки измерения.

На фиг. 9 выполнено сравнение данных комбинационного рассеяния, полученных после вычитания фона (BG) из спектра фиг. 8, с соответствующими данными для обычного апатита. На фиг. 9 v1, v2, v3 и v4 означают колебательные моды фосфатной группы (PO_4) (v1: симметричное растяжение, v2: симметричный изгиб, v3: асимметричное растяжение, v4: асимметричный изгиб). Фиг. 9 показывает, что новый керамический материал содержит фосфатные группы.

Описание областей Tc_I, Tc_II и Tc_III будет продолжено ниже. Как явствует из фиг. 10, 11 и 12, нужно пояснить, как определить, является ли керамический материал сверхпроводником.

То есть, является ли керамический материал сверхпроводником, можно определить, главным образом, путем измерения двух характеристик: 1) магнитной восприимчивости (магнитного момента) и 2) сопротивления или вольт-амперных (I-V) характеристик.

На фиг. 10 показано, как определить магнитную восприимчивость сверхпроводящей керамики. Имеется переходная точка, в которой, когда температура превосходит критическую температуру (Tc), магнитная восприимчивость сверхпроводящей керамики резко увеличивается. 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), этот способ будет пояснен подробно в нижеследующем разделе, посвященном измерению магнитной восприимчивости.

На фиг. 11 показано, как определить сопротивление сверхпроводящей керамики настоящего изобретения. Имеется переходная точка, в которой, когда температура опускается ниже критической температуры (Tc), сопротивление сверхпроводящей керамики резко снижается (обычно до нуля). Те же данные получают и тогда, когда температура увеличивается с низкой до величины, превышающей критическую температуру.

Как явствует из фиг. 10 и 11, керамический материал теряет свойство сверхпроводимости при температуре выше критической, что приводит к появлению различных моделей в зависимости от присущих ему характеристик.

На фиг. 12 показано, как определить I-V характеристики сверхпроводящей керамики настоящего изобретения. Эти данные получены путем измерения напряжения на обоих концах при подаче тока от отрицательной (-) величины до положительной (+) величины при температуре ниже критической (Tc). Когда величина тока ниже критического (от -Ic до +Ic), регистрируется напряжение "0 В", что указывает на сверхпроводимость керамического материала. При токе выше критического керамический материал не находится в сверхпроводящем состоянии и подчиняется закону Ома, как и обычные материалы.

На фиг. 13 и 14 приведена зависимость магнитной восприимчивости от температуры (M-T) тонкой пленки сверхпроводящей керамики настоящего изобретения, измеренная в магнитном поле 0,12 Э и 10 Э, соответственно. Зависимость M-T измеряли методом магнитометрии с вибрирующим образцом (vibrating sample magnetometry, VSM) в диапазоне температуры от 200 K до 400 K. Методу VSM свойственно преимущество, заключающееся в том, что могут быть зарегистрированы даже очень слабые сигналы от образцов, однако при низком отношении S/N.

Для облегчения понимания на фиг. 15 в дополнение к исходным приведены сглаженные данные.

Охлаждение при нулевом поле (ZFC) и охлаждение в поле (FC) обычно применяют для определения эффекта Мейснера, то есть, появления диамагнетизма в сверхпроводниках. Эффект Мейснера может быть определен разными методами, в частности: 1) методом, в соответствии с которым температуру образца снижают в нулевом магнитном поле и измеряют магнитную восприимчивость, увеличивая температуру при постоянном магнитном поле (ZFC); 2) методом, в соответствии с которым магнитную восприимчивость измеряют, снова уменьшая температуру, при постоянном магнитном поле (FC); 3) методом, в соответствии с которым определяют, различаются ли данные ZFC и FC, и претерпевает ли образец диамагнитный переход ниже критической температуры при ZFC, если он не является сверхпроводником первого типа, таким как простой металлический элемент.

Поскольку керамический материал настоящего изобретения обладает собственным диамагнетизмом, присущим его скелету (включающему фосфатные группы, силикатные группы, сульфатные группы и т.д.) за исключением фрагмента, в котором проявляется сверхпроводимость, он характеризуется сочетанием (1) диамагнетизма сверхпроводника и (2) собственного диамагнетизма.

То есть, происходит диамагнитный переход, при котором (1) увеличивается при температуре ниже критической; в (2) этот переход не наблюдается. В (1) наблюдается гистерезис в ответ на изменение внешнего магнитного поля; в (2) гистерезис не наблюдается. При приложении сильного внешнего магнитного поля (1) ослабляется или исчезает, (2) пропорционально увеличивается.

Помимо (1) и (2), обнаружено возникновение ферромагнетизма между (1) и (2). Причина этого ферромагнетизма еще не ясна, однако авторы настоящего изобретения считают его эффектом близости.

При наличии магнетизма, отличного от сверхпроводимости, его влияние должно быть сведено к минимуму с тем, чтобы наблюдался диамагнитный переход только в сверхпроводнике. С практической точки зрения этого можно достичь путем минимизации величины внешнего магнитного поля, приклады-

ваемого для измерения магнитной восприимчивости. Данные, приведенные на фиг. 13, были получены после приложения магнитного поля 0,12 Э (для управления магнитными полями такой величины может быть использован только SQUID-магнетометр с опцией слабого поля). Данные, приведенные на фиг. 14, были получены после приложения магнитного поля 10 Э.

На фиг. 15 приведены данные, полученные после вычитания собственной диамагнитной восприимчивости скелета из данных, приведенных на фиг. 13 и 14, с целью изучения величины магнитной восприимчивости только сверхпроводника. Собственную диамагнитную восприимчивость скелета рассчитали на основании данных линейной аппроксимации магнитной восприимчивости (магнитного момента) при 0,12 Э и 10 Э($-1{,}03\times10^{-7}$ эме при 0,12 Э, $-4{,}06\times10^{-7}$ эме при 10 Э).

Рассмотрим фиг. 13-15; при ZFC диамагнитный переход начался, главным образом, в Tc_III, изменение наклона, соответствующее вторичному переходу, наблюдалось также в Tc_II (показано желтой стрелкой), величина магнитной восприимчивости была отрицательным числом (диамагнетизм), критическая температура была снижена до, примерно, -325 К путем увеличения внешнего магнитного поля, и величина магнитной восприимчивости уже была положительной (под влиянием ферромагнетизма).

Затем величины магнитной восприимчивости керамического материала настоящего изобретения измеряли при переменном магнитном поле (H). Измерение намагничивания проводили с использованием SQUID-магнетометра с вибрирующим образцом (Quantum Design MPMS3). Измеренные таким образом данные также называют "M-H данные".

На фиг. 16 приведены данные зависящей от магнитного поля (H) магнитной восприимчивости керамического материала настоящего изобретения; на фиг. 17 показан увеличенный фрагмент, выделенный пунктиром на фиг. 16; на фиг. 18 приведены данные, полученные после вычитания данных линейной аппроксимации из данных фиг. 16. Как показано на этих фигурах, (a) когда M-H гистерезис измеряли между -3T и +3T, в целом наблюдался диамагнетизм апатитового скелета без гистерезиса. Для получения величины диамагнетизма скелета провели линейную аппроксимацию (данные аппроксимации показаны на фиг. 16). (b) Гистерезис можно видеть в центральном увеличенном фрагменте, выделенном пунктиром. Гистерезис не наблюдался в области сильного магнитного поля и не был вызван скелетом; по-видимому, его причиной было сочетание со сверхпроводимостью в области слабого магнитного поля, (c) Ферромагнетизм определили путем вычитания данных линейной аппроксимации из (a). Ферромагнетизм аналогичен описанному выше, поэтому здесь его описание опускается.

Для объяснения электрических свойств керамического материала вольт-амперные (I-V) характеристики керамического материала настоящего изобретения измеряли при переменной температуре.

На фиг. 19 представлены зависящие от температуры I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения, измеренные четырехзондовым методом, при этом расстояние между зондами составляло 1 мм. I-V характеристики образца снимали для нескольких сечений образца при температуре от 272 К до 343 К. При этом получили модели, свойственные только сверхпроводникам.

На фиг. 20 показан увеличенный центральный фрагмент, выделенный пунктиром на фиг. 19, где сверхпроводимость не наблюдалась. Кривые асимметричны относительно "0", что, по-видимому, вызвано неоднородностью образца тонкой пленки. Например, неоднородность может быть вызвана отклонениями толщины и присутствием не сверхпроводящих материалов, выступающих в роли перехода Джозефсона.

На фиг. 21 представлены I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения, измеренные при температуре 261 К. Из фиг. 21 явствует, что большая симметричность кривой при низкой температуре приводила к значительному уменьшению асимметрии. Асимметрия I-V, также именуемая I-V гистерезисом, имеет различные причины. Минимальная величина удельного сопротивления составляла 10^{-7} Ом см, однако считается, что по мере увеличения размера керамического материала симметричность кривой будет увеличиваться из-за наличия остаточного сопротивления.

Причина в том, что при меньшем размере частиц увеличивается межзеренная граница, от которой зависит остаточное сопротивление.

Для объяснения электрических свойств керамического материала I-V характеристики керамического материала настоящего изобретения измеряли при переменном магнитном поле. На фиг. 22 представлены I-V характеристики нового керамического материала, измеренные во время приложения переменного вертикального магнитного поля при 300 К. Измерения проводили четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Как показано на фиг. 22, сверхпроводимость была очевидной при уменьшении диапазона критического тока с увеличением магнитного поля при постоянной температуре ниже критической.

На фиг. 23 приведено сопротивление (R) керамического материала настоящего изобретения, измеренное при переменной температуре (T). Измерения проводили четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Как описано выше, керамический материал настоящего изобретения, в силу свойства сверхпроводимости, содержит три фазы с разной критической температурой ((1) Tc_I (310-320 K (~40-50°C)), (2) Tc_II (340-350 K (~70-80°C)) и (3) Tc_III (375-390 K (~100-125°C). Наличие фаз Tc_I и Tc_II

подтверждено на фиг. 23. Резкое изменение модели, соответствующее переходу, не наблюдалось, в области Tc_III наблюдалась только общая тенденция к снижению. При измерении магнитной восприимчивости с большим уровнем чувствительности также выделялась область Tc_III (диамагнитный переход начинался, главным образом, в Tc_III в ходе ZFC, описанного выше).

Далее описана реакция в твердой фазе, применяемая для синтеза керамического материала настоящего изобретения.

Сначала состав керамического материала настоящего изобретения проанализировали методом FE-SEM/EDX. Полученные результаты представлены на фиг. 24-27.

На фиг. 24 представлено полученное методом FE-SEM/EDX изображение образца керамического материала настоящего изобретения в точках 1, 2 и 3, пронумерованных слева направо. Изображения, полученные при помощи SEM в точках 1, 2 и 3 фиг. 24, представлены на фиг. 25, 26 и 27, соответственно.

На фиг. 28 представлены данные FE-SEM/EDX, позволяющие определить состав образца в разных точках. В частности, в таблице на фиг. 28 выполнено сравнение атомного отношения (%) соответствующих элементов к свинцу (Pb), являющемуся центральным атомом металла.

В таблице приведено количественное соотношение свинца (Pb), меди (Cu), серы (S), фосфора (P), кислорода (O) и кремния (Si) для точек 1,2 и 3. Весовое отношение свинца к фосфору в апатите составляет 1:0,6, тогда как в новом керамическом материале -1:0,4.

Эти результаты указывают на то, что некоторое количество атомов фосфора (P) в апатите было замещено одним или несколькими другими элементами (например, P=~0,4, S=~0,2).

Также считается, что атомы меди (Cu) частично замещают Pb центры апатита или частично встраиваются в структуру как допирующие элементы, образуя LK99. Было выполнено моделирование LK99, результаты которого приведены на фиг. 29 и 30.

Фиг. 29 представляет собой структурную модель керамического материала настоящего изобретения, демонстрирующую взаимосвязь между свинцом и медью в двух измерениях; фиг. 30 представляет собой структурную модель керамического материала настоящего изобретения, демонстрирующую расположение атомов меди в трех измерениях. Как показано на фиг. 29 и 30, модель центров с участием атомов Cu, может быть двоякой. Во-первых, это замещение свинца (Pb) медью (Cu) (см. фиг. 29). Как показано на фиг. 29, замещение свинца может происходить в центрах Pb_1 и/или Pb_2. Во-вторых, медь (Cu) встраивается в свободное пространство структуры (см. фиг. 30). Как показано на фиг. 30, медь (Cu) помещается в овальном пространстве между лежащими ниже центрами Pb_2 и/или прямоугольным пространстве, в котором могут отсутствовать несколько центров O_2; атомы Cu могут занимать вакансии или располагаться между соседними центрами O_2.

Хотя на фигурах это не показано, некоторые центры фосфора (P) замещены атомами серы (S).

Анализ керамического материала настоящего изобретения выявил некоторые характерные особенности сверхпроводящего материала: (1) сверхпроводящий материал образуется там, где присутствует ланаркит; (2) в сверхпроводящем материале присутствует и Cu, и P; (3) Cu и P образуют Cu_3P, входящий в базу данных (COD); (4) следовательно, реакция ланаркита с Cu_3P приводит к образованию LK99, то есть, структуры сверхпроводящей керамики настоящего изобретения. Эта реакция описана ниже.

Схема реакции:

$$L+Cu_3P \rightarrow LK99$$

где L означает ланаркит (Pb_2SO_5=PbO·$PbSO_4$).

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 Cu_3P, 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, новый керамический материал синтезирован в соответствии со следующей методикой.

Сначала порошкообразный PbO гомогенизировали с порошкообразным $PbSO_4$ 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 ч. По завершении реакции ланаркит размололи 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 Cu_3P проводили при 550°C 48 ч. По завершении реакции продукт реакции вынули из трубки, полученный слиток размололи и хранили в пробирке.

Затем ланаркит гомогенизировали с Cu_3P 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 ч 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 SO_4 может разлагаться. По заверше-

нии реакции продукт реакции вынули из трубки и использовали в качестве образца. При необходимости полученный слиток может быть подвергнут обработке или размолот или подлежит хранению.

Электрические свойства и структурные особенности керамического материала, синтезированного посредством реакции в твердой фазе, можно подтвердить со ссылкой на фиг. 31 и 32.

Образовавшемуся в результате реакции в твердой фазе слитку придали прямоугольную форму. При разных температурах от 304 до 382 K измерили сопротивления образца, результаты приведены на фиг. 31. Измерения проводили способом, описанным выше в отношении измерения электрических свойств.

В целом, наиболее выраженный переход наблюдался в Tc_III при 377 K (~104°C). Неявный переход можно было заметить в Tc_I и Tc_II, однако изменения наблюдались в Tc_I и Tc_II при 315 K (~42°C) и 343 K (~70°C), когда соответствующие температурные области увеличились. По-видимому, фаза Tc_III образовалась в наибольшем количестве, а фазы Tc_I и Tc_II были частично смешанными.

На фиг. 32 приведены (a) результаты XRD анализа слитка, синтезированного посредством реакции в твердой фазе, (b) результаты сопоставления с COD для сравнения с данными XRD для керамического материала, синтезированного путем парофазного осаждения. Интересно, что структура эвлитита наблюдалась как побочный продукт в слитке, синтезированном посредством реакции в твердой фазе, и отсутствовала в продукте осаждения. Это различие, по-видимому, вызвано тем, что эвлитит имеет состав, похожий на LK99 тем, что в нем присутствуют и фосфатные, и сульфатные группы. Эвлитит обладает изолирующими свойствами, вероятно, из-за того, что в нем нет допирующей меди (Cu). Поскольку эвлитит является электрическим изолятором с широкой запрещенной зоной, для превращения эвлитита в электрический проводник, в частности, сверхпроводник, требуются заместители или допирующие добавки и дефекты, способные создавать новый энергетический уровень. Причина того, что эвлитит является электрическим изолятором с широкой запрещенной зоной, состоит в том, что это ионный материал с нулевой общей степенью окисления, как и апатит. Ионный материал представляет собой прозрачный кристалл (или белый порошок) или слегка окрашенный электрический изолятор с присущей ему широкой запрещенной зоной, поэтому эвлитит и является электрическим изолятором.

Чтобы выяснить какой объем занимает каждый побочный продукт, рассчитали объемную долю (%) побочного продукта при помощи программного обеспечения MAUD для анализа методом Ритвельда (Rietveld). Полученные величины показаны на фиг. 32 (a), где пунктирная и сплошная линия означают экспериментальные и рассчитанные величины, соответственно. Основанием для расчета объемных долей является то, что при смешивании сверхпроводника и несверхпроводника, если доля сверхпроводника превышает определенный порог, происходит перколяция частиц сверхпроводника, вызывая I-V переход или R-T переход, свидетельствующие о сверхпроводимости. Апатит занимает почти половину (48,9%) объема керамического материала настоящего изобретения, синтезированного посредством реакции в твердой фазе, поэтому керамический материал обладает сверхпроводимостью.

Пример 1. Синтез путем парофазного осаждения.

Для синтеза нового керамического материала, описываемого формулой $A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1), использовали приведенную далее методику. Сначала Pb, Cu, P и S отвесили в молярном отношении a:b:c:d=0-10:0-10:0-6:0-4; их общий вес составил 3 г. Pb, Cu, и P были приобретены у DAEJUNG, S была приобретена у JUNSEI. Все элементы соответствовали стандарту Европейской фармакопеи (European Pharmacopoeia, EP). Смесь поместили в кварцевую трубку. Кварцевую трубку вакуумировали до 10^{-5} торр при помощи вакуумного насоса и, поддерживая вакуум, поместили в камеру печи. Испарение и осаждение смеси проводили при температуре реакции 550-2000°C в течение времени реакции 0,5-100 ч с целью синтеза керамического материала настоящего изобретения.

Пример 2. Синтез путем парофазного осаждения.

Для синтеза нового керамического материала, описываемого формулой $A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1), использовали приведенную далее методику. Сначала Pb, Cu, P и S отвесили в молярном отношении a:b:c:d=0-10:0-10:0-6:0-4; 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. Далее использовали ту же методику, что и в примере 1, за исключением того, что в качестве исходного материала для осаждения использовали керамический прекурсор.

Пример 3. Синтез путем парофазного осаждения.

Для синтеза нового керамического материала, описываемого формулой $A_aB_b(EO_4)_cX_d$ (формула 1), использовали приведенную далее методику. Сначала Pb, Cu, P и S отвесили в молярном отношении a:b:c:d=0-10:0-10:0-6:0-4; 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 ожижение под вакуумом $<10^{-5}$ 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 4. Синтез посредством реакции в твердой фазе.

Порошкообразный PbO гомогенизировали с порошкообразным $PbSO_4$ 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 ч. По завершении реакции ланаркит размололи. Затем порошкообразную Cu гомогенизировали с порошкообразным P в заданном соотношении, смесь поместили в кварцевую реакционную трубку, реакционную трубку вакуумировали и герметизировали, реакцию получения Cu_3P проводили при 550°C 48 ч. По завершении реакции продукт реакции вынули из трубки, полученный слиток размололи. Затем ланаркит гомогенизировали с Cu_3P в молярном отношении 1:1, смесь поместили в реакционную трубку, реакционную трубку вакуумировали и герметизировали, реакцию проводили при температуре 600-1000°C в течение 5-40 ч и получили керамический материал настоящего изобретения. По завершении реакции образовавшийся слиток вынули из трубки и использовали в качестве образца.

PbO, $PbSO_4$, Cu и P, использованные для проведения реакции в твердой фазе, были приобретены у JUNSEI, KANTO, DAEJUNG и JUNSEI, соответственно. PbO и $PbSO_4$ были чистыми для анализа, Cu и P соответствовали стандарту EP.

Пример 5. Синтез путем парофазного осаждения.

Повторили методику примера 3 за исключением того, что в качестве исходного использовали материал, синтезированный посредством реакции в твердой фазе в примере 4.

Экспериментальный пример 1. Цвета и электронные микрофотографии (изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, SEM).

Как показано на фиг. 1, керамический материал, произведенный в примере 2, имел белый цвет (W) в области (N) у источника тепла (S), предназначенного для нагревания исходных материалов, черный цвет (B) в области (F) вдали от источника тепла (S) и серый цвет (G) в промежуточной области (M).

На фиг. 2-5 видно образование однородных микроструктур на расстоянии 50 мкм.

На фиг. 34 и 35 представлены полученные при помощи SEM изображения керамических материалов, произведенных в примерах 3 и 5 соответственно.

Экспериментальный пример 2. Кристаллическая структура.

Структуру керамического материала, произведенного в примере 2, определили при помощи многоцелевого рентгеновского дифрактометра. Как показано на фиг. 7, структура керамического материала LK99 отлична от структуры апатита.

Экспериментальный пример 3. Измерение методом комбинационного рассеяния.

Рамановские спектры керамического материала, произведенного в примере 2, получили при помощи рамановского спектрометра (NOST); результаты показаны на фиг. 8. Спектр подтверждает присутствие в новом керамическом материале фосфатных групп.

Экспериментальный пример 4. Измерение магнитной восприимчивости при переменной температуре.

Магнитную восприимчивость керамического материала, произведенного в примере 2, измеряли при помощи SQUID-магнетометра с вибрирующим образцом (Quantum Design MPMS3); результаты представлены на фиг. 13-15. Как явствует из этих фигур, керамический материал настоящего изобретения обладает сверхпроводимостью.

Экспериментальный пример 5. Измерение магнитной восприимчивости при переменном магнитном поле.

Магнитную восприимчивость керамического материала, произведенного в примере 2, измеряли при помощи SQUID-магнетометра с вибрирующим образцом (Quantum Design MPMS3); результаты представлены на фиг. 16-18. Как явствует из этих фигур, керамический материал настоящего изобретения обладает сверхпроводимостью.

Экспериментальный пример 6. Измерение изменения I-V характеристик.

I-V характеристики керамического материала, произведенного в примере 1, при разных температурах измеряли четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Результаты приведены на фиг. 33. Обратимся к этой фигуре; при изменении температуры кривая I-V имела крутой наклон, то есть, изменения напряжения наблюдались в направлениях +/- тока, кривая достигла плато около 0 В, когда ток был постоянным, что указывает на явление сверхпроводимости в керамическом материале, что в общих чертах пояснено на фиг. 12.

На фиг. 36 и 37 показаны изменения I-V характеристик керамических материалов, произведенных в примерах 3 и 5, соответственно, указывающие на явление сверхпроводимости в этих керамических материалах.

Экспериментальный пример 7. Измерение I-V характеристик при переменной температуре.

I-V характеристики керамического материала, произведенного в примере 2, при переменной температуре измеряли четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Результаты приведены на фиг. 19-21. Эти результаты указывают на явление сверхпроводимости в этом керамическом материале.

Удельное сопротивление фольги из меди (Cu) промышленного назначения составляет около 10^{-6} Ом·см и превышает примерно на порядок удельное сопротивление нового керамического материала.

На фиг. 38 показана зависящая от температуры сверхпроводимость керамического материала.

Экспериментальный пример 8. Измерение I-V характеристик при переменной температуре.

I-V характеристики керамического материала, произведенного в примере 2, при переменной температуре измеряли четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Результаты приведены на фиг. 22. Эти результаты указывают на явление сверхпроводимости в этом керамическом материале.

На фиг. 39 показана зависящая от магнитного поля сверхпроводимость керамического материала.

Экспериментальный пример 9. Измерение R-T характеристик при переменной температуре.

R-T характеристики керамического материала, произведенного в примере 2, при переменной температуре измеряли четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Результаты приведены на фиг. 23. Эти результаты указывают на явление сверхпроводимости в этом керамическом материале.

На фиг. 40 показаны зависящие от температуры R-T характеристики керамического материала, произведенного посредством реакции в твердой фазе в примере 4, при этом доминирующей является фаза Tc_III с наибольшей критической температурой. Установлено, что критическая температура керамического материала превышает -104°C.

Экспериментальный пример 10. Анализ состава керамического материала, произведенного посредством реакции в твердой фазе.

Состав керамического материала, произведенного в примере 4, анализировали методом FE-SEM/EDX. Результаты приведены на фиг. 24-27. Как видно на этих SEM изображениях, морфология поверхности керамического материала, произведенного в примере 4, подобна морфологии поверхности керамического материала, произведенного в примере 1. Из фиг. 28 явствует, что структура нового керамического материала (LK99) отлична от структуры апатита.

На фиг. 41 приведена таблица, в которой выполнено сравнение атомного отношения (%) элементов, входящих в керамический материал, произведенный в примере 4.

Экспериментальный пример 11. Измерение электрических свойств керамического материала, произведенного посредством реакции в твердой фазе

Слитку, полученному посредством реакции в твердой фазе в примере 4, придали прямоугольную форму и измерили его сопротивление при переменной температуре (304-382 K) четырехзондовым методом с использованием источника питания (тока/напряжения) KEITHLEY 228A и чувствительного цифрового вольтметра KEITHLEY 182. Результаты приведены на фиг. 29. Эти результаты указывают на явление сверхпроводимости в новом керамическом материале.

Фиг. 42 представляет собой фотографию, на которой показано проведение эксперимента по измерению сопротивления керамического материала в реальном времени. Величины измеренного сопротивления были низкими, приблизительно 10^{-12}-10^{-10} Ом·см.

Экспериментальный пример 12. Кристаллическая структура керамического материала, произведенного посредством реакции в твердой фазе.

Кристаллическую структуру керамического материала, произведенного в примере 4, проанализировали методом XRD при помощи многоцелевого рентгеновского дифрактометра (PHILIPS). Результаты представлены на фиг. 30. Эти результаты указывают на то, что структура керамического материала (LK99) отлична от структуры апатита.

Применимость в промышленности

Сверхпроводимость керамического материала настоящего изобретения была продемонстрирована с помощью частично заполненной модели SQW. Керамический материал настоящего изобретения будет очень полезен для изучения загадок сверхпроводимости при комнатной температуре. Все экспериментальные и теоретические данные указывают на то, что LK99 является первым материалом, обладающим сверхпроводимостью при комнатной температуре и давлении окружающей среды. Поэтому можно сказать, что LK99 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:

$$A_aB_b(EO_4)_cX_d \text{ (формула 1)}$$

в которой A означает Ca, Ba, Sr, Sn или Pb в качестве металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce в качестве элемента группы лантаноидов или их сочетание, B означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag в качестве металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание, a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, d составляет от 0 до 4.

2. Сверхпроводящая керамика по п.1, при этом исходные материалы для производства керамиче-

ского материала формулы 1 отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4.

3. Сверхпроводящая керамика по п.1, при этом исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, и подвергают предварительной обработке с целью синтеза керамического прекурсора.

4. Сверхпроводящая керамика по п.1, при этом цвет керамического материала белый или черный.

5. Сверхпроводящая керамика по п.1, при этом цвет керамического материала серый.

6. Сверхпроводящая керамика по п.1, которая демонстрирует явление магнитного гистерезиса, характеризующееся разницей в намагниченности в зависимости от температуры между охлаждением при нулевом поле (ZFC) и охлаждением в постоянном магнитном поле (FC).

7. Сверхпроводящая керамика по п.1, которая демонстрирует явление магнитного гистерезиса, характеризующееся разницей в намагниченности в зависимости от магнитного поля.

8. Сверхпроводящая керамика по п.1, которая демонстрирует явление перехода в своих вольт-амперных характеристиках зависимости от температуры, характеризующееся резким изменением наклона измерения напряжения на определенном интервале тока (переходного тока) при небольшом увеличении тока.

9. Сверхпроводящая керамика по п.1, которая демонстрирует вольт-амперную характеристику в зависимости от магнитного поля, характеризующуюся уменьшением переходного тока по мере увеличения магнитного поля до определенной температуры перехода.

10. Сверхпроводящая керамика по п.1, которая демонстрирует зависимость сопротивления от температуры как функцию температуры, характеризующуюся резким изменением измерения сопротивления в определенном интервале температур (температуры перехода) с небольшим повышением температуры, что указывает на переход.

11. Сверхпроводящая керамика по п.1, при этом в формуле 1 B замещает A или встраивается в свободное пространство в кристаллической структуре керамического материала.

12. Способ производства сверхпроводящей керамики по п.1, при этом способ включает осаждение исходных материалов в вакууме.

13. Способ по п.12, в котором исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4.

14. Способ по п.12, в котором осаждение осуществляют путем нагревания до температуры реакции в диапазоне от 550 до 2000°C.

15. Способ по п.12, в котором исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, и подвергают предварительной обработке с целью синтеза керамического прекурсора.

16. Способ по п.12, в котором предварительную обработку проводят при температуре реакции от 550 до 1100°C.

17. Способ производства сверхпроводящей керамики по п.1, при этом способ включает проведение реакции между ланаркитом (L, Pb_2SO_5=PbO·$PbSO_4$) и фосфидом меди (Cu_3P).

18. Способ по п.17, в котором реакцию проводят при температуре от 600 до 1000°C.

19. Способ по п.17, в котором ланаркит получают путем отвешивания PbO и $PbSO_4$ в отношении, соответствующем его составу, смешивания отвешенных исходных материалов и нагревания смеси.

20. Способ по п.17, в котором Cu_3P синтезируют путем отвешивания Cu и P в отношении, соответствующем его составу, смешивания отвешенных исходных материалов и нагревания смеси.

21. Сверхпроводящая керамика, полученная способом по одному из пп.12-20, при этом сверхпроводящая керамика описывается формулой 1:

$$A_aB_b(EO_4)_cX_d \text{ (формула 1)}$$

в которой A означает Ca, Ba, Sr, Sn или Pb в качестве металла, представляющего собой s- или p-элемент, Y, La или Ce в качестве элемента группы лантаноидов или их сочетание, B означает Cu, Cd, Zn, Mn, Fe, Ni или Ag в качестве металла, представляющего собой d-элемент, или их сочетание, E означает P, As, V, Si, B, S или их сочетание, X означает F, Cl, OH, O, S, Se, Te или их сочетание, a составляет от 0 до 10, b составляет от 0 до 10, c составляет от 0 до 6, d составляет от 0 до 4.

22. Сверхпроводящая керамика по п.21, при этом исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4.

23. Сверхпроводящая керамика по п.21, при этом исходные материалы для производства керамического материала формулы 1 отвешивают так, чтобы молярное отношение a:b:c:d лежало в диапазоне 0-10:0-10:0-6:0-4, и подвергают предварительной обработке с целью синтеза керамического прекурсора.

24. Сверхпроводящая керамика по п.21, при этом цвет керамического материала белый или черный.

25. Сверхпроводящая керамика по п.21, при этом цвет керамического материала серый.

26. Сверхпроводящая керамика по п.21, которая демонстрирует явление магнитного гистерезиса, характеризующееся разницей в намагниченности в зависимости от температуры между охлаждением при нулевом поле (ZFC) и охлаждением в постоянном магнитном поле (FC).

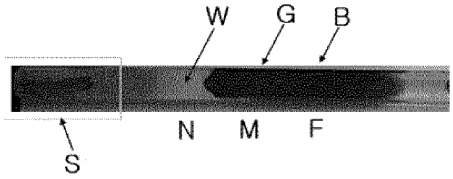
27. Сверхпроводящая керамика по п.21, которая демонстрирует явление магнитного гистерезиса, характеризующееся разницей в намагниченности в зависимости от магнитного поля.

28. Сверхпроводящая керамика по п.21, которая демонстрирует явление перехода в своих вольт-амперных характеристиках зависимости от температуры, характеризующееся резким изменением наклона измерения напряжения на определенном интервале тока (переходного тока) при небольшом увеличении тока.

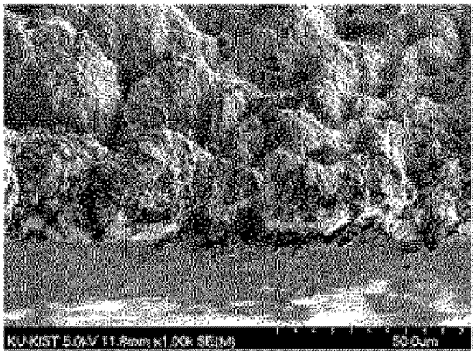
29. Сверхпроводящая керамика по п.21, которая демонстрирует вольт-амперную характеристику в зависимости от магнитного поля, характеризующуюся уменьшением переходного тока по мере увеличения магнитного поля до определенной температуры перехода.

30. Сверхпроводящая керамика по п.21, которая демонстрирует зависимость сопротивления от температуры как функцию температуры, характеризующуюся резким изменением измерения сопротивления в определенном интервале температур (температуры перехода) с небольшим повышением температуры, что указывает на переход.

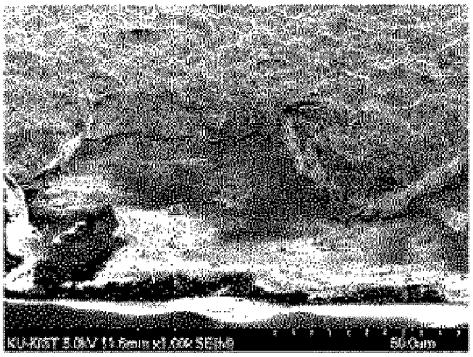
31. Сверхпроводящая керамика по п.21, при этом B замещает A или встраивается в свободное пространство в кристаллической структуре керамического материала.



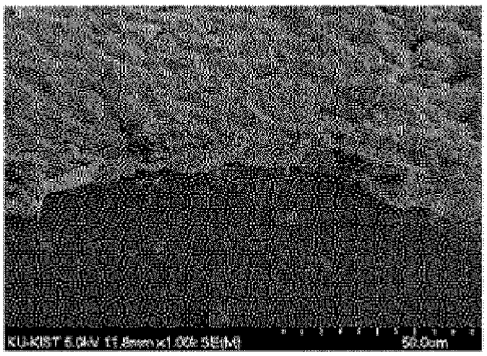
Фиг. 1



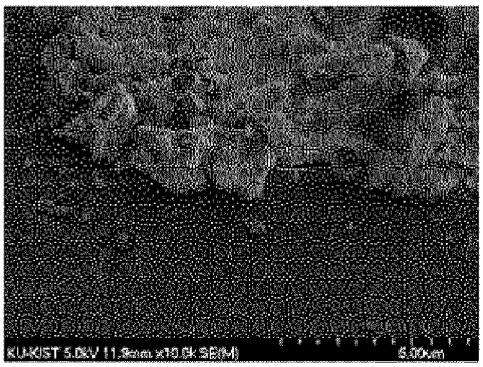
Фиг. 2



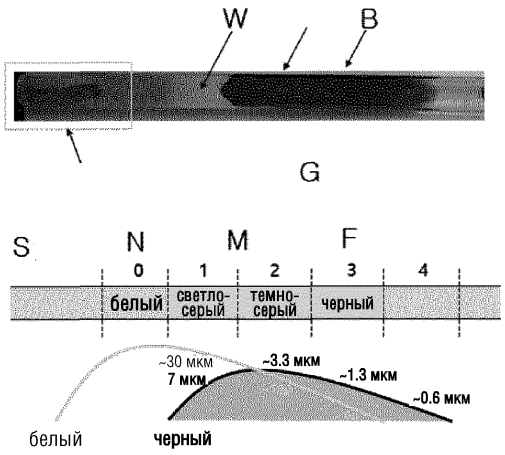
Фиг. 3



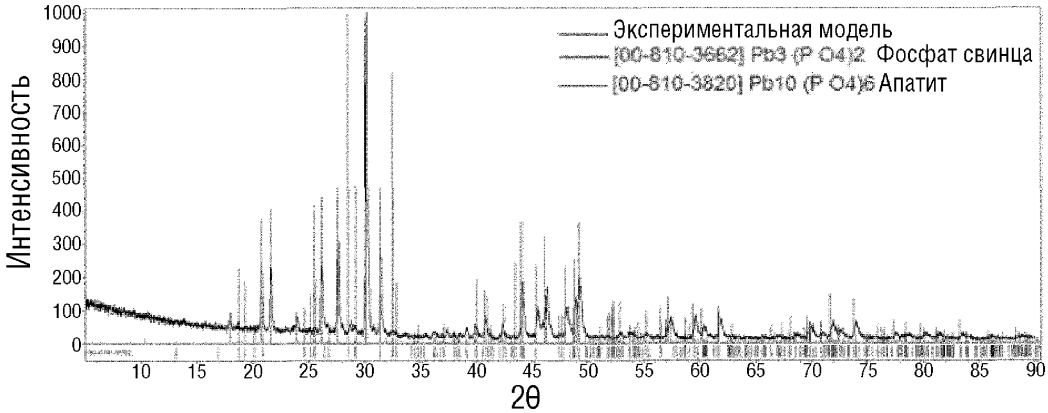
Фиг. 4



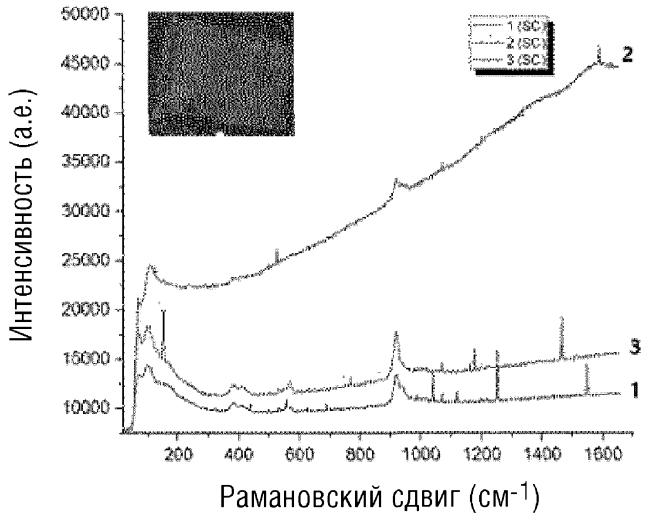
Фиг. 5



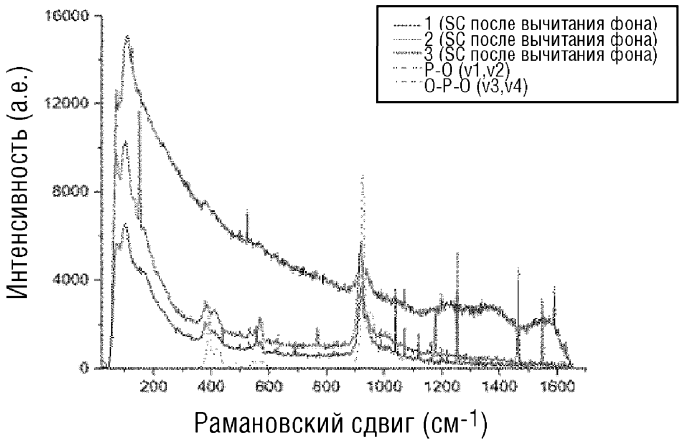
Фиг. 6



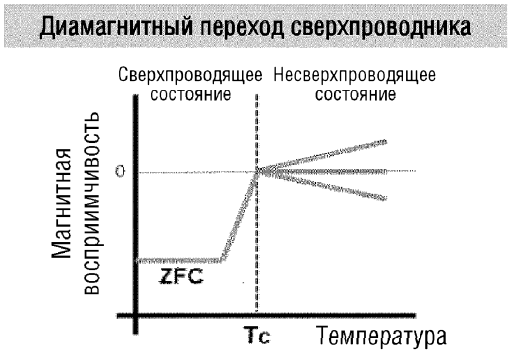
Фиг. 7



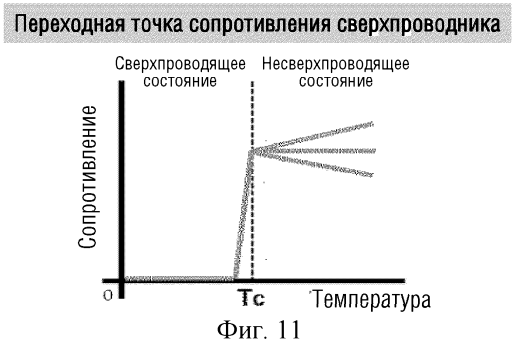
Фиг. 8



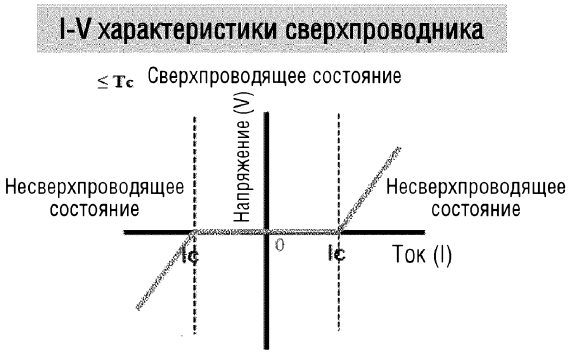
Фиг. 9



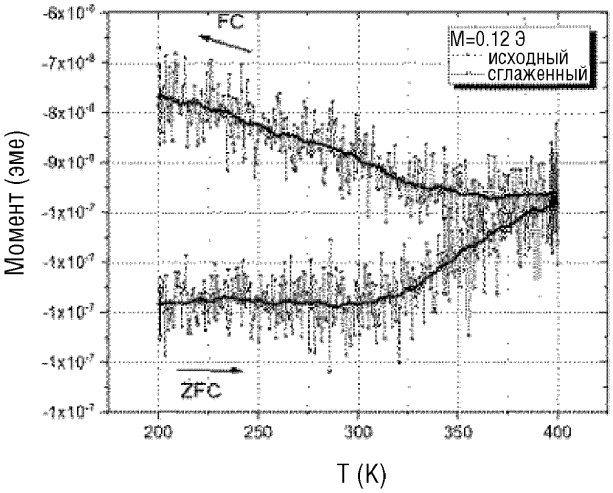
Фиг. 10



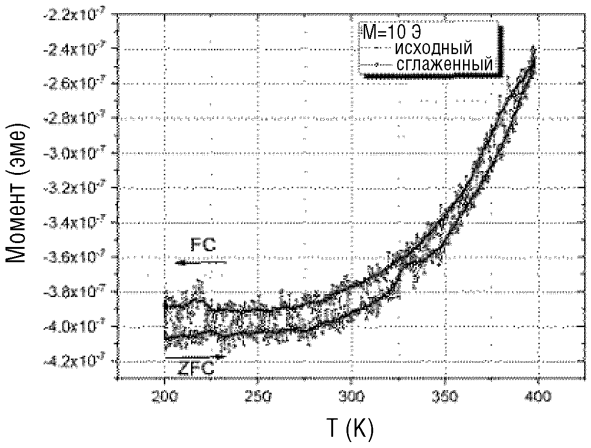
Фиг. 11



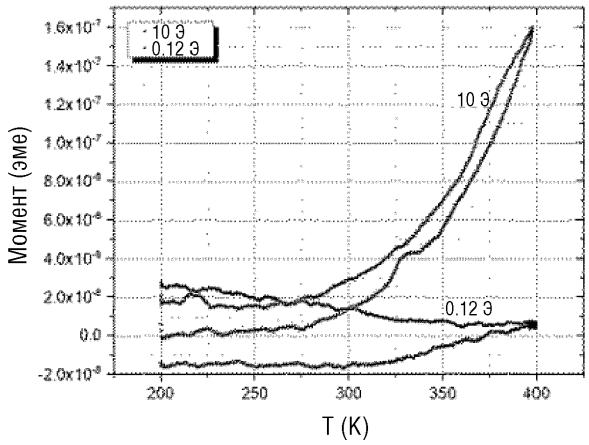
Фиг. 12



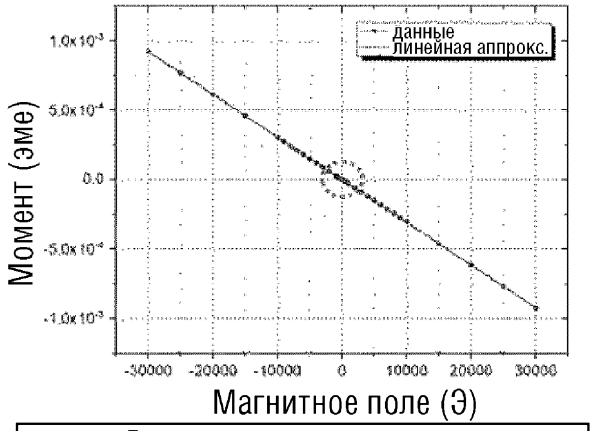
Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15

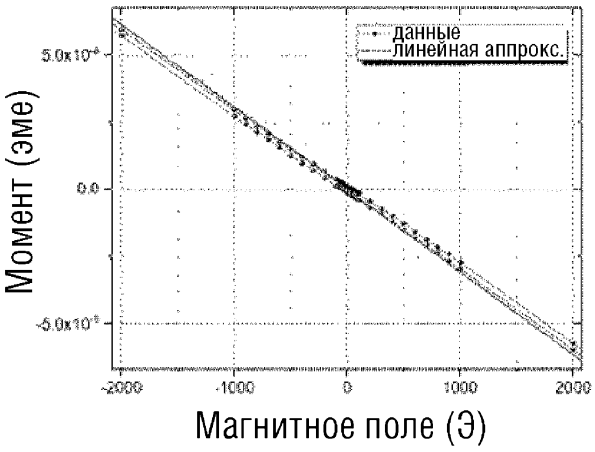


Данные линейной аппроксимации

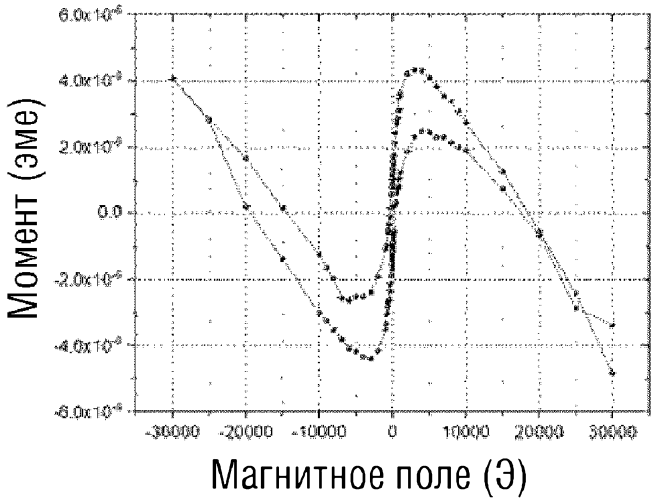
	Величина	Ошибка
Отсекаемый отрезок	-9.90836E-8	1.98455E-7
Наклон	-3.07146E-8	2.34347E-11
Отрезок, отсек. на оси X	-3.22594	6.46132

Приведенный хи-квадрат	5.07675E-12
R-квадрат	0.99993
Корреляция Пирсона	-0.99996

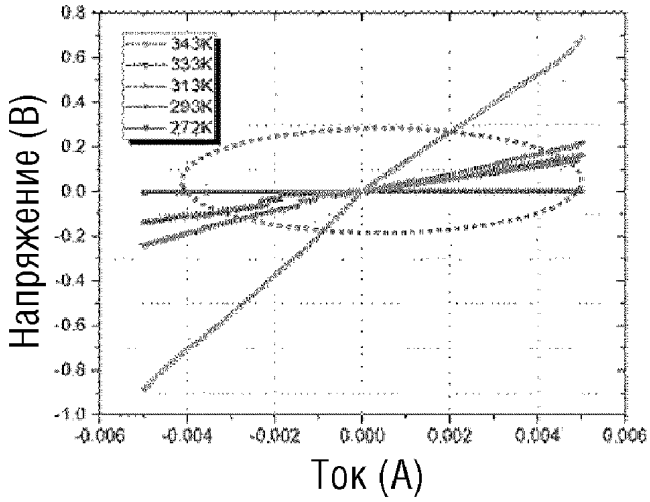
Фиг. 16



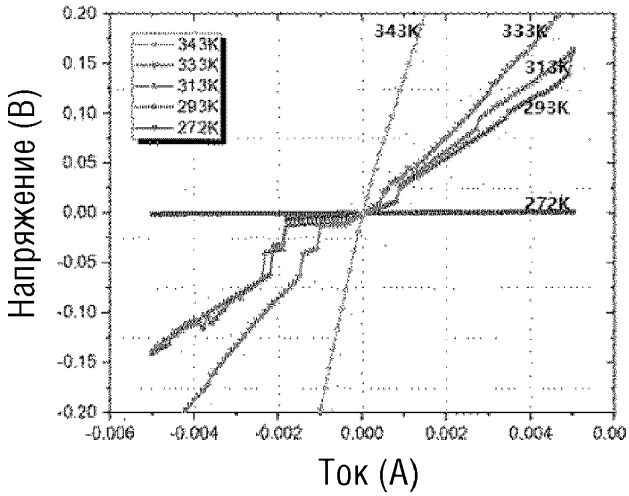
Фиг. 17



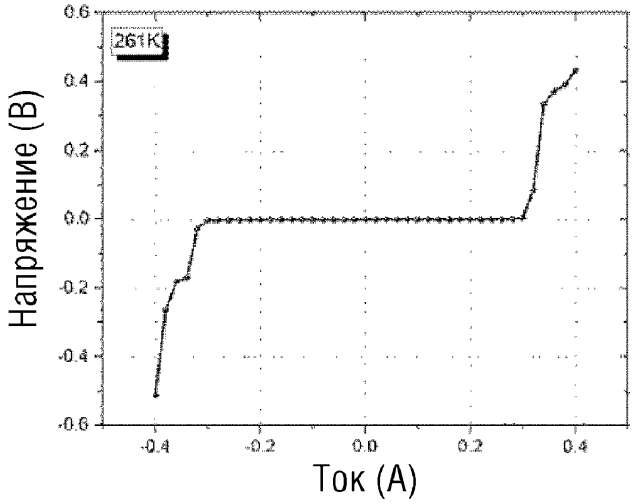
Фиг. 18



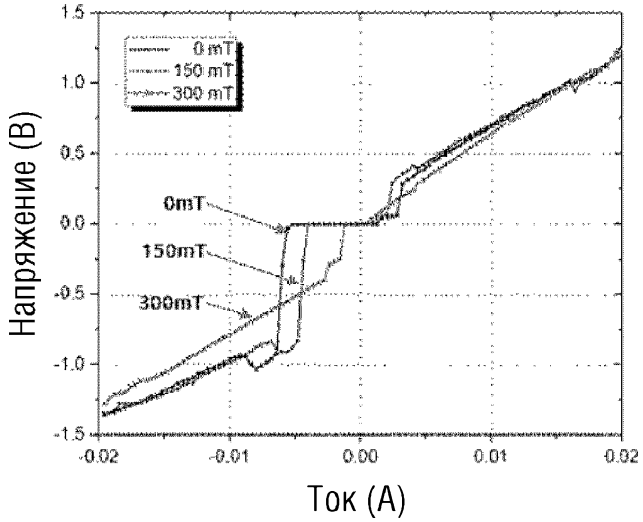
Фиг. 19



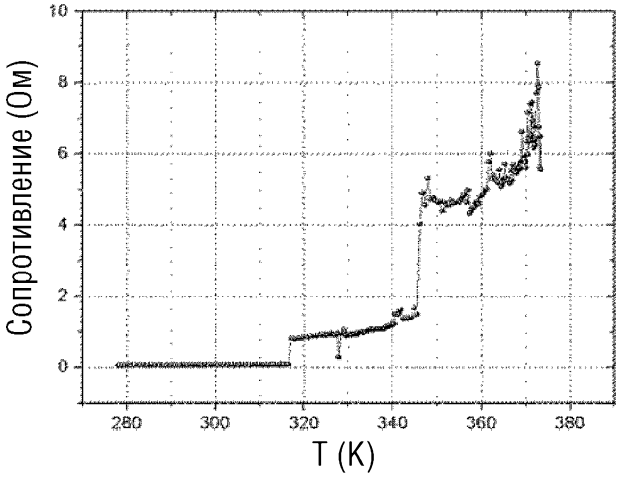
Фиг. 20



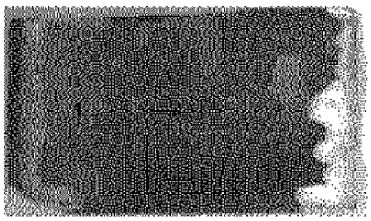
Фиг. 21



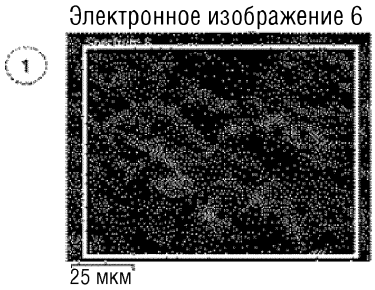
Фиг. 22



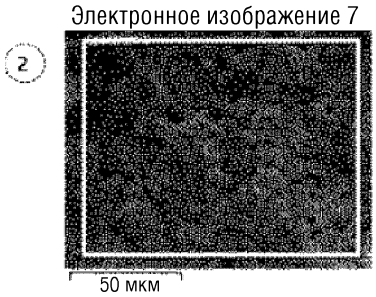
Фиг. 23



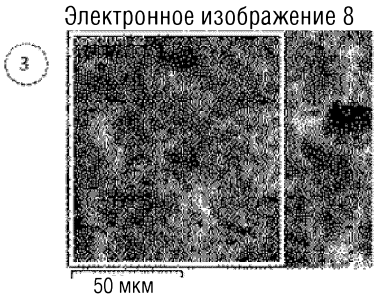
Фиг. 24



Фиг. 25



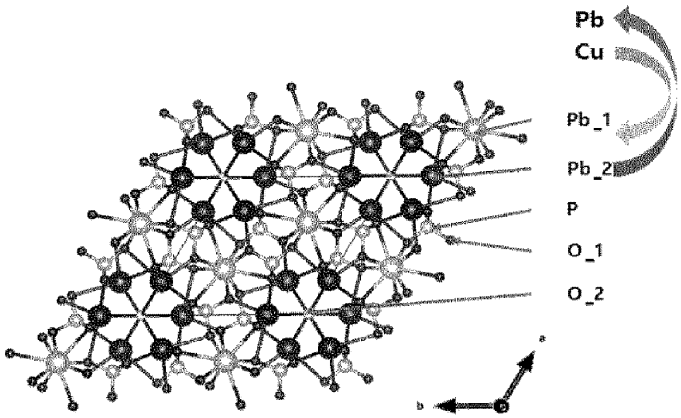
Фиг. 26



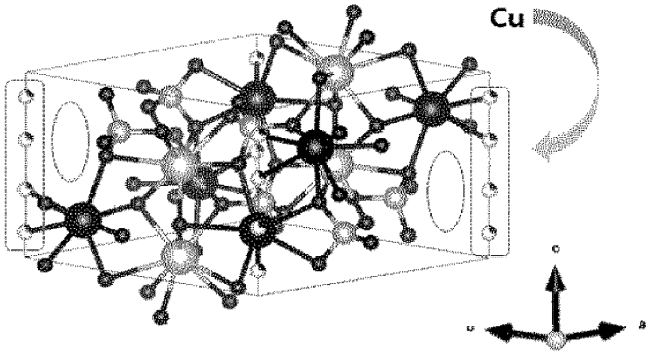
Фиг. 27

Элемент	Атомное отношение		
	#1	#2	#3
Pb	1.00	1.00	1.00
Cu	0.74	1.19	1.63
S	0.15	0.26	0.37
P	0.40	0.43	0.43
O	4.37	5.29	4.95
Si	0.40	0.73	0.56

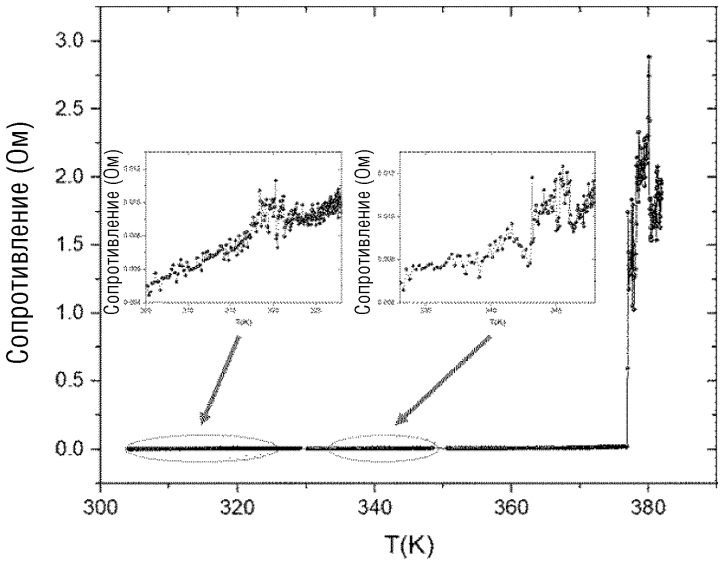
Фиг. 28



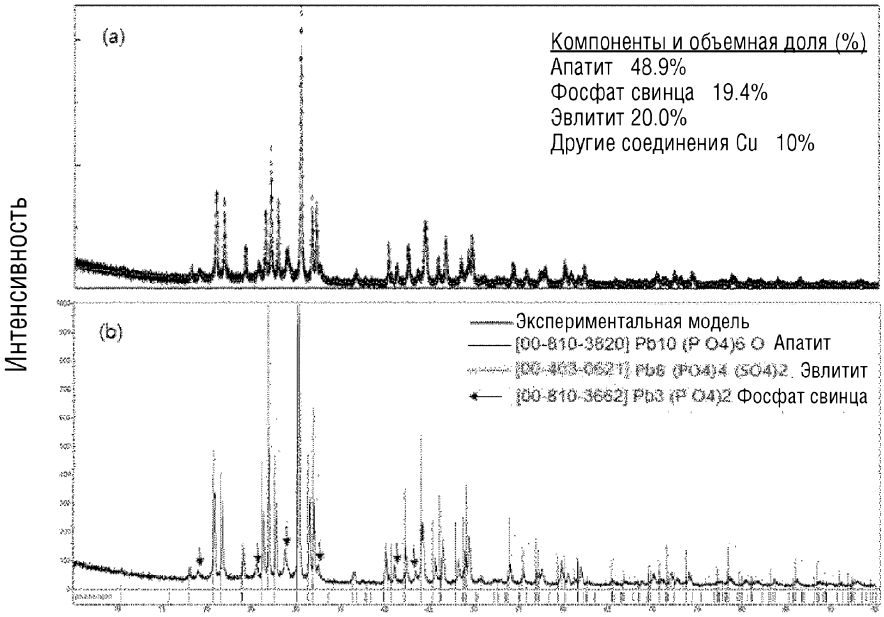
Фиг. 29



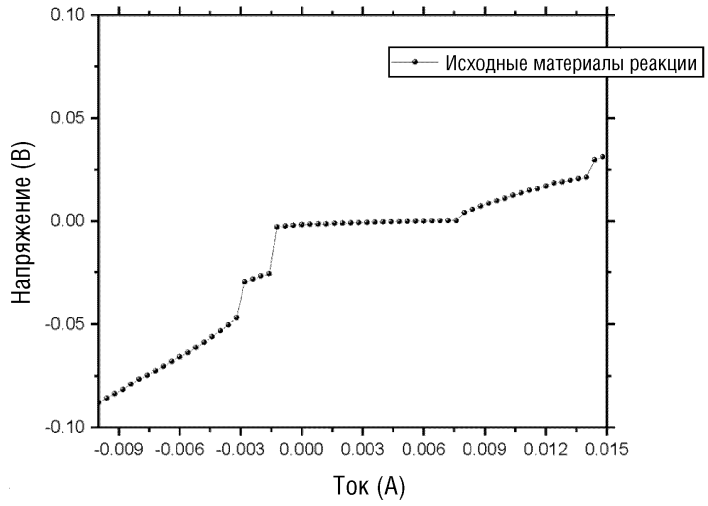
Фиг. 30



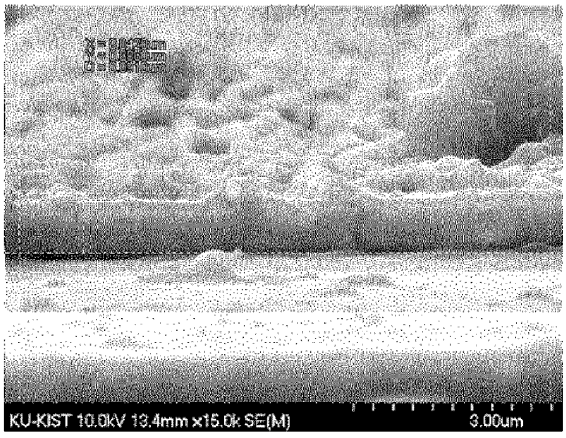
Фиг. 31



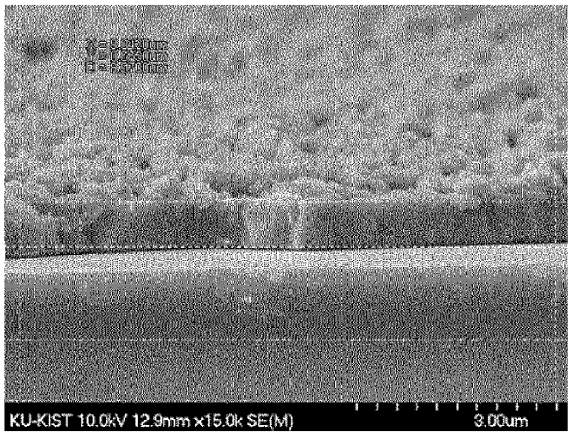
Фиг. 32



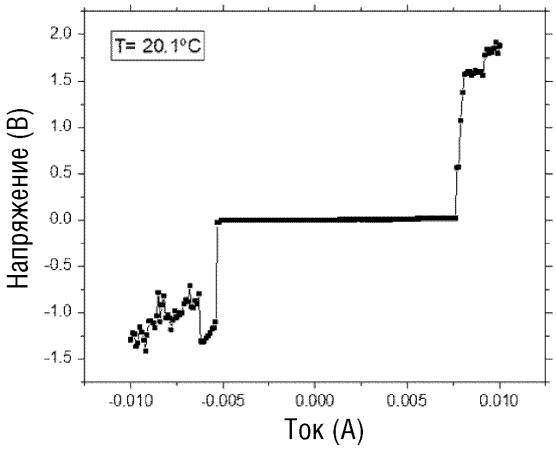
Фиг. 33



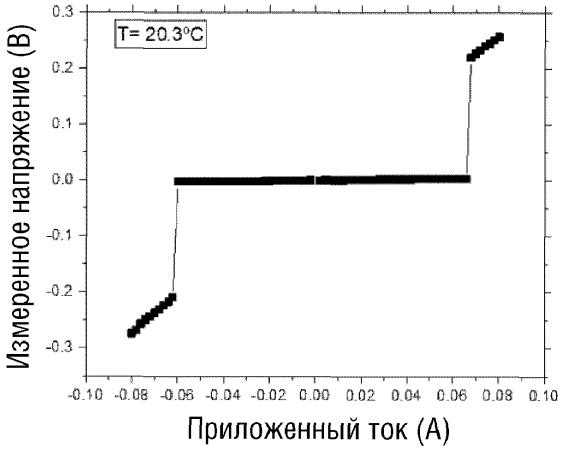
Фиг. 34



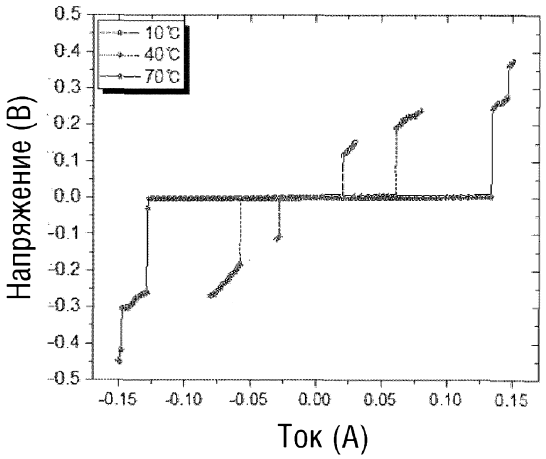
Фиг. 35



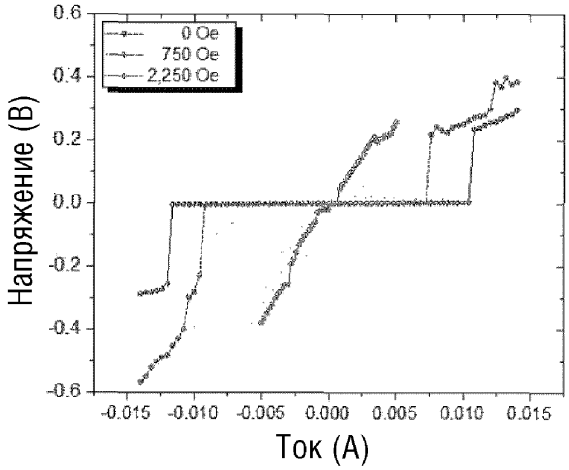
Фиг. 36



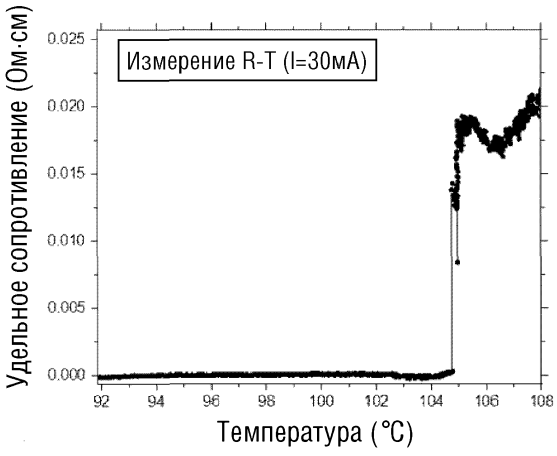
Фиг. 37



Фиг. 38



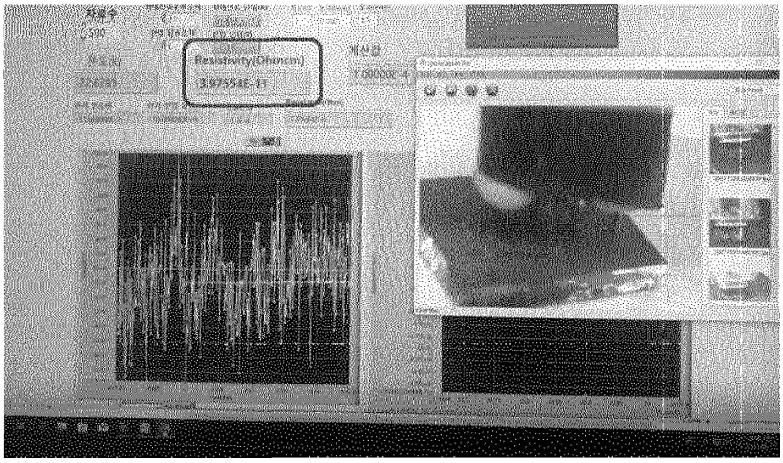
Фиг. 39



Фиг. 40

Элемент	Атомное отношение	
	#1	#2
Pb	1.00	1.00
Cu	2.09	1.81
S	0.45	0.07
P	0.31	0.33
O	11.18	10.82

Фиг. 41



Фиг. 42