

Synthesis and resistivity measurements of LK-99

Soo Min Park^a, L. Sun^a, T. Wu^a, Jongho Park^b, Changyong Kim^b, and Jaeyong Kim^{a,*}

^a Hanyang University, Seoul, 04763, Republic of Korea

^b Seoul National University, Seoul, 08826, Republic of Korea

(Received 3 November 2023; revised or reviewed 14 December 2023; accepted 15 December 2023)

Abstract

Recently, a claim of material, named LK-99 (a lead apatite-based compound), exhibiting a superconducting transition temperature of over 400 K under standard atmospheric pressure, was reported [1, 2]. This claim has generated considerable attention from scientists worldwide. Here, we synthesized five LK-99 samples following the method detailed in the original papers [1, 2], and measured structural and resistivity data for each of these samples. The structure of the synthesized samples ($P6_3/m$, $a=9.82 \text{ \AA}$, $c=7.34 \text{ \AA}$) was very close to the reported one. Contrary to the report, however, no hint of room-temperature superconductivity was noted from any of the samples. The results of Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) measurements demonstrate that the atomic distribution in the sample was inhomogeneous, and unreacted precursors were included in the samples. To investigate the intrinsic superconducting properties of LK-99, we propose to synthesize samples having high structural purity and chemical uniformity.

Keywords: LK-99, electric resistance, superconductivity

1. INTRODUCTION

초전도(superconductivity) 현상의 발견은 1911년 네덜란드의 물리학자 Heike Kamerlingh Onnes가 수은의 전기 저항이 저온에서 갑작스럽게 사라짐을 관찰한 것으로 역사적으로 거슬러 올라간다 [3]. 이 혁신적인 발견은 과학자들의 초전도 현상에 대한 깊은 관심을 불러일으켰다. 초기 연구 단계에서 과학자들은 주로 낮은 온도 초전도 물질인 납과 주석에 중점을 두었지만, 이러한 물질들은 초전도 현상을 나타내려면 극히 낮은 온도가 필요하여 실질적인 적용에 제한이 따랐다.

시간이 흘러, 고온 초전도 물질의 발견은 중요한 전환점을 이루게 되었다. 1986년에 스위스 IBM 연구원인 Karl Müller과 Johannes Bednorz는 특정한 구리 산화물 화합물이 [4], 예를 들어 $YBa_2Cu_3O_7$, 비교적 높은 온도에서 초전도 특성을 나타내는 것을 발견했다 [4]. 이러한 물질 중 일부는 질소 액체의 끓는점(약 77 K)에 이르는 임계 온도를 가지고 있어 극히 낮은 온도가 필요하지 않았다. 이 발견은 초전도 물질의 응용 가능성을 혁신적으로 바꿀 수 있는 잠재력을 가지고 있어 널리 관심을 받게 되었다.

2000년대 이후로, 연구자들은 다수의 새로운 고온 초전도 물질을 식별해왔다. 2015년에는 H_3S 로부터 최대 155 GPa의 압력에서 203 K에 이르는 초전도 임계 온도가 발견되었고 [5–7], 그 이후 YH_9 와 LaH_{10} 로 부터 각각 200 GPa 근처의 압력에서 최대 243 K와 260 K의 높은 임계 온도가 보고되었다 [8–11]. 하지만, 이러한 고온 초전도체들은 백만 기압 단위의 고압 조건이 필요하여 일상 응용에 어려움을 겪고 있다. 이러한 이유로, 고온, 저압 초전도체, 특히 상온과 표준 압력에서

초전도성을 나타내는 초전도체를 찾는 것이 초전도 연구 분야의 새로운 목표가 되었다.

최근, LK-99 (납 인회석 기반 화합물)로 부터 표준 대기압 하에서 400 K 이상의 초전도 전이 온도가 비공식적으로 보고된 이후 [1, 2] 현재까지 약 50여편의 합성 및 이론 결과들이 보고되었다. 이는 전 세계의 과학자들의 관심을 끌었으나 한편 많은 논란을 일으켰다. 특히 Habamahoro, Singh, Krivovichev 등은 시료 합성 관련 최근 논문 들을 보고하였다 [12–14]. 이에 본 연구에서는 원 논문에서 제공한 합성 방법을 따라 5개의 시료를 합성하였으며, 각 시료에 대한 구조 및 저항률 측정을 수행하였다. 이 시료 중에서, 5번 시료에서는 약 8K 근처의 초전도 전이를 관찰되었다. EDX 측정 결과와 순수 납의 초전도 온도가 약 7.2 K이라는 사실을 상기하면 5번 시료에서의 초전도성은 LK-99 자체보다는 납에서 기인한 것으로 추론한다.

2. SAMPLE PREPARATION

LK-99 시료는 참고논문에서 제시한 바와 같이 다음과 같은 3단계를 거쳐 합성되었다.

2.1. 라나카이트 (Lanarkite), Pb_2SO_5 합성

PbO (Thermo Fisher Scientific 99.9%)와 $PbSO_4$ (Aladdin 99.999%) 분말을 대기중에서 1:1의 몰 비율로 균일하게 혼합하고, 마노 유발과 유봉으로 30 분 동안 분쇄하였다. 혼합된 분말을 펠렛으로 압축한 후 알루미늄 도가니에 옮겼다. 그런 다음, 혼합된 분말을 전자로에 옮겨 6 °C/분의 속도로 725 °C까지 가열하였으며, 24 시간 동안 온도를 유지한 후 전자로 내에서 자연 냉각하여 백색 시료 Pb_2SO_5 를 얻었다.

* Corresponding author: kimjy@hanyang.ac.kr

2.2. 구리인화물 (Copper Phosphide), Cu_3P 합성

구리 분말 (Thermo Fisher Scientific 99%)과 적색 인 분말 (Thermo Fisher Scientific 98%)을 3:1의 몰 비율로 균일하게 혼합하고, 글로브 박스 내에서 마노 유발과 유봉으로 30 분 동안 분쇄하였다. 혼합된 분말을 글로브박스내에서 펠렛으로 압축한 후 석영관으로 옮겼다. 이후, 10^{-5} Torr의 진공 상태에서 산소용접기를 이용하여 석영관을 밀봉하였다. 시료가 포함된 밀봉 석영관을 전자로에 옮겨 $4^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 550°C 까지 가열하였으며, 48 시간 동안 온도를 유지한 후 전자로 내에서 자연적으로 냉각하여 진회색 덩어리인 Cu_3P 를 얻었다. 모든 과정에서 시료가 공기에 노출되지 않도록 하였다.

2.3. LK-99 합성

LK-99의 합성을 위해 참고논문에서 제시한 고체상 반응 방법을 사용하였다. Cu_3P 분말과 Pb_2SO_5 분말을 1:1의 몰 비율로 균일하게 혼합하고, 글로브 박스 내에서 마노 유발과 유봉으로 30 분 동안 분쇄하여 분말로 만들었다. 혼합 분말을 펠렛으로 압축한 후 석영관 내의 알루미늄 도가니로 옮겼다. 그런 다음 석영관을 10^{-5} Torr의 진공 상태에서 밀봉하였다. 밀봉된 석영관 내의 시료를 전자로에 옮겨 $7^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 925°C 까지 가열하였으며, 10시간 (시료 1) 혹은 20 시간 (시료 2) 동안 온도를 유지한 후 전자로 내에서 자연적으로 냉각하여 LK-99를 획득하였다.

시료와 석영관이 직접 가열될 때 발생하는 반응성으로 인해, 시료가 석영관의 내벽에 반응하고 부착되는 경향이 있다. 따라서 석영관과 반응하지 않은 시료를 얻기에는 어려움이 따른다. 이러한 이유로, 4번과 5번 시료의 후속 합성에서는 다른 모든 합성 조건을 동일하게 유지하면서도 시료를 알루미늄 도가니 내에 넣고 그 후 석영관 내에 밀봉하였다. 이렇게 하여 시료와 석영관 사이의 반응을 방지하였다.

합성된 시료의 결정 구조는 Cu-K α X-선 회절기를 사용하여 측정하였다 (Bruker, D8 Discover). 합성된 시료의 전기 저항 및 자기장 내 전기 저항값은 가변 온도 삽입 장치를 장착한 저온저항측정시스템 (CRYOMAGNETICS, INC.)을 사용하여 표준 4-점 탐침법 방법을 이용하여 얻었다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. 구조 측정 결과

각각의 전구체 물질을 성공적으로 합성한 후 참고논문에서 제공된 고체 상태 반응 방법을 따라 두 개의 시료를 합성하였다. 시료 1은 10 시간 동안 소결하여 합성하였고, 시료 2는 모든 다른 가열 조건과 매개 변수를 동일하게 유지한 채로 20 시간 동안 소결하였다. 이 두 시료에 대한 XRD 측정 결과와 Jana 피팅 데이터를 통해 모든 합성 매개 변수를 동일하게 유지하면서 소결 시간만 다르게 한 경우, 20 시간 동안 가열된 시료 2가 10 시간 동안 가열된 시료 1보다 더 균일한 단일 상을 나타내었으며 참고논문에 제시된 데이터와 일치함을 확인하였다. 반면에 10 시간 동안 가열된 시료 1은 반응하지 않은 전구체 물질을 포함하고 있었다. 따라서 이후의 모든 합성에서 20 시간 동안 소결하여 시료를 합성하였다. 흥미롭게도 소결시 알루미늄도가니를 사용하여 합성한 시료

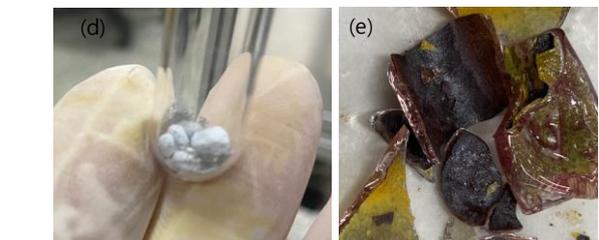
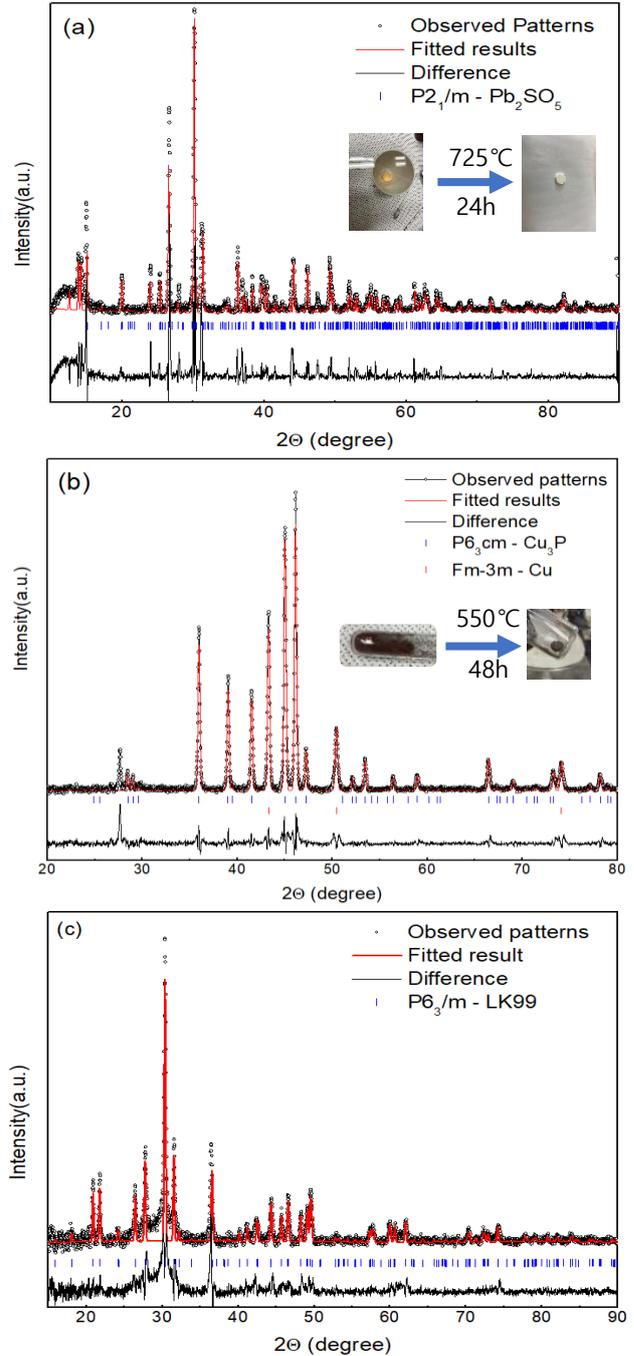


Fig. 1. Results of XRD measurements and pictures of synthesized LK-99 samples. XRD patterns with the fits for (a) Pb_2SO_5 , (b) Cu_3P , and (c) LK-99. The black, green, and blue lines represent experimental data, the fitting curve, and the difference, respectively. Pictures of LK-99 taken before and after heating at 925°C are shown in (d), and (e), respectively.

4번과 5번 시료의 경우에도 시료 구조는 시료 1, 2, 3과 변화가 없었다.

그림 1은 시료 2를 제작하기 위해 알루미늄이나 도가니를 사용하지 않고 합성한 두 개의 전구체 물질, Pb_2SO_5 와 Cu_3P 에 대한 X-선 회절 (XRD) 데이터, 피팅 결과 및 시료 이미지를 보여준다. 그림 1(a)에서는 합성된 Pb_2SO_5 시료에 대한 XRD 데이터를 제시하였고, 이를 계산치와 비교한 결과 합성된 시료는 회절 피크가 예상구조와 밀접하게 일치함을 확인하였다. 그림 1(b)에서는 Jana 소프트웨어를 사용하여 데이터를 피팅한 결과를 보여주고 있으며, Pb_2SO_5 시료는 $P2_1/m$ 구조($a=13.73 \text{ \AA}$, $b=5.70 \text{ \AA}$, $c=7.06 \text{ \AA}$), Cu_3P 시료는 $P6_3cm$ 구조 ($a=6.97 \text{ \AA}$, $c=7.14 \text{ \AA}$) 로써 각 시료의 격자 상수 값들이 참고논문에서 측정한 값과 잘 일치함을 확인하였다. 이러한 결과는 전구체 물질인 Pb_2SO_5 이 성공적으로 합성되었음을 보인다. 참고로 Cu_3P 시료의 경우 기본적으로 $P6_3cm$ 구조 외에 약간의 Cu 가 검출되었는 바, 이는 참고논문 뿐 아니라 다른 연구팀들도 마주한 문제이다 [15].

3.2. 전기저항 측정 결과

불순물이 측정되지 않으며 가장 단일상을 보이는 시료 2로부터 표준 4-점 탐침법 방법을 사용하여 300 K에서 1.5 K의 온도 범위에서 시료 2의 전기저항을 측정하였다 (그림 2 참조). 상온에서 측정한 비저항값이 $\sim 7000 \Omega \cdot cm$ 였고 온도가 낮아짐에 따라 저항이 감소하는 등 금속에서 나타나는 현상을 보였다. 180 K 미만에서는 비저항이 비교적 수천 $\Omega \cdot cm$ 단위에서 일정하게 유지되며 측정시 도달한 최저 온도 1.5 K에서는 $4200 \Omega \cdot cm$ 에 접근 하였는 바, 초전도 현상은 관찰되지 않았다.

참고로 시료 2와 동일한 방법으로 합성한 시료 3과 시료 4의 경우 구조는 시료 2와 유사하였으나 전기저항값의 경우

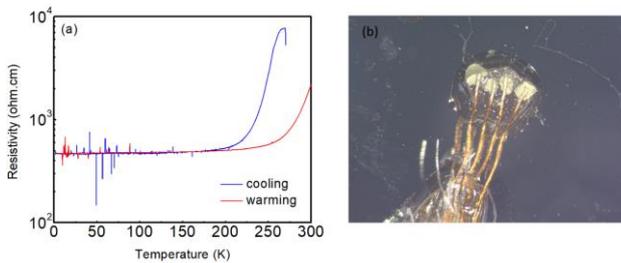


Fig. 2. (a) Plot of electrical resistivity as a function of temperature for sample 3. The applied current was $0.1 \mu A$. (b) A picture of the sample with the 4-point probe measurement setup: the sample dimensions are 2.25 mm in length, 1.75 mm in width, and 0.15 mm in thickness.

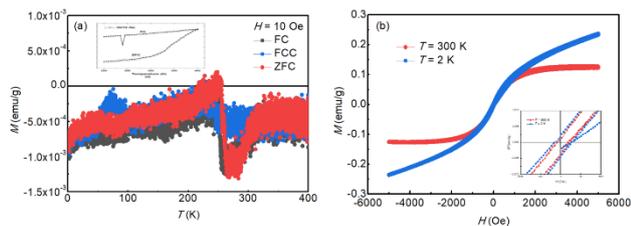


Fig. 3. Magnetization as a function of temperature (a) and applied magnetic field (b) for sample 3. The subset in (a) is the results reported in ref. 1.

상온에서 메가 옴 단위였다. 온도를 내림에 따라 기가 옴 단위로 저항이 오히려 증가하였는 바, 시료에 따라 매우 상이한 전기전도성을 보였다.

본 시료 2로부터 온도에 따른 자화율을 측정한 결과 전반적으로 반자성을 보이는 것으로 보이나, 측정에 사용된 시료의 양이 워낙 적어 (2.5 mg) 측정값이 -0.001 emu/g 단위로 매우 미소하였다. 대신 대부분의 측정치는 시료를 담은 알루미늄 도가니에서 기인한 것이 아닌가 판단된다. 자기장을 변해가며 자화율을 측정한 결과 상자성과 반자성이 섞여 있음을 확인 하였고 저온 보다 상온에서 강자성이 조금 더 확실하게 측정되었다 (그림 3).

추가로, 동일한 방법을 사용하여 시료 5를 합성하였다. XRD 데이터 및 Jana 피팅 결과 시료의 구조가 LK-99와 일치함을 확인하였지만, 소량의 일부 반응하지 않은 전구체 물질인 Pb_2SO_5 도 포함되어 있었다. 이후 시료의 서로 다른 영역에서 두 개의 측정 지점을 선택하고 전극으로 구리 선을 사용하여 300 K에서 1.5 K의 온도에서 저항 측정하였다 (시료 크기: 길이, 2.3 mm, 폭 2 mm, 두께 0.5 mm). 본 시료는 표준 4-점 탐침법 방법을 사용하여 저온 범위 (70 K 미만)에서 저항 값이 매우 불안정하였기에, 2-점 탐침법 방법을 사용하여 저항을 측정 하였는 바, 온도가 낮아짐에 따라 저항이 감소하는 금속성 거동을 나타내었다.

흥미로운 점은 약 8 K 주변에서 저항값의 급격한 감소가 나타나는데 (그림 4a), 이것은 초전도 전이의 지표일 가능성이 높다. 참고로 본 결과는 2-탐침법 방법과 접촉 저항으로 인해 저항이 0에 도달하지 않았다. 초전도 전이를 확인하기 위해 외부 자기장을 가한 결과 외부 자기장 크기를 증가시킴에 따라 초전도 전이 온도 (T_c)가 낮아지며 0.3 T에서 거의 사라짐을 확인함으로써, 8 K 주변의 저항 감소가 실제로 초전도 전이임을 확인하였다 (그림 4b). 이러한 초전도 전이의 원인을 분석하기 위해 본 시료의 에너지 분산 X-선 분광법 (EDXS) 측정을 수행하였다. 그림 5는 EDXS 측정 결과를 나타내며, 시료 내에 상당한 양의 납 (Pb)이 불균일하게 존재함을 보여준다 (참고로 측정치의 오차범위는 $\pm 0.1 \text{ wt.}\%$ 이다). 납 원소의 초전도 임계 온도가 상압에서 7.2 K라는 점과 T_c 가 사라지는 임계자기장 값을 고려하면, 시료 5에서 관찰된 초전도 현상은 LK-99 자체보다는 납화합물에 기인한다고 추론할 수 있다.

지금까지 참고논문에서 제시한 방법으로 LK-99시료를 합성하여 전기전도성을 측정하였으나 상온 초전도 전이를 관찰하지 못하였다. 하지만 서로 다른 시료 간 및 동일한

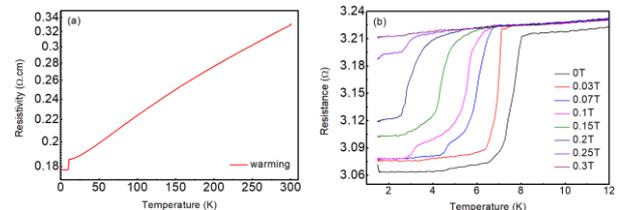


Fig. 4. Results of resistivity as a function of temperature for sample 5. (a) The sample shows a metallic behavior with a sudden drop of resistivity near 8 K. (b) The change of resistivity with increasing magnetic field to 0.3 T, where to suppress the superconductivity.

TABLE I
WT.% OF ELEMENTS.

Element	Apparent Concentration	Wt.%	Wt.% Sigma
O	21.18	33.39	0.10
S	2.84	3.11	0.04
Cu	20.96	20.95	0.08
Pb	35.99	42.55	0.12

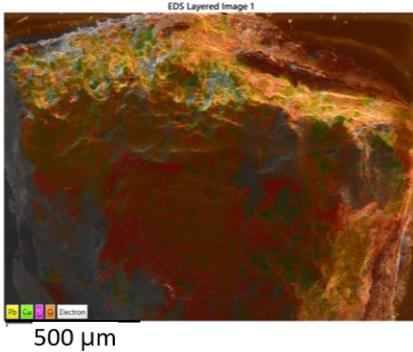


Fig. 5. Mapping results of EDXS measured from sample 5. Chemical distributions for Pb, Cu, S, O, are shown in different colors.

시료의 서로 다른 영역 내에서의 비저항값 과 EDXS 결과를 비교 분석하여 다음과 같은 몇 가지 흥미로운 현상을 발견하였다. 즉, 저항 동작은 시료마다 다르게 나타난다. 예를 들어, 시료 2와 시료 5의 첫 번째 시료에서는 금속의 거동이 나타나고, 나머지 시료들에서는 반도체의 거동이 나타난다. 서로 다른 시료 간의 저항 동작의 차이는 Cu_2S 와 같은 다양한 불순물 수준으로 설명될 수 있을 것으로 추정된다. 또한, 동일한 시료 내에서도 서로 다른 영역에서 저항 동작이 다르다. 예를 들어, 시료 5의 첫 번째 측정과 다른 영역에서 측정된 비저항 데이터는 서로 다른 결과를 나타내는데, 전자는 금속의 거동을 나타내고 후자는 반도체의 거동을 나타낸다. EDXS 측정결과에 따르면, 참고한 논문의 방법을 사용하여 본 연구팀이 합성한 시료들은 조성과 전기저항값들이 이질적이며 [16], 다른 연구 팀도 이러한 특성을 관찰하였다. 이러한 이질성은 동일한 시료의 서로 다른 부분 내에서의 저항 변동을 유발할 수 있는 바, LK-99 자체의 초전도 특성을 측정하려면 불순물이 함유되지 않은 조성이 균일하고, 구조면에서 이질성이 없는 단일상을 가지는 시료를 합성하는 것이 필요하다고 판단한다.

4. CONCLUSION

상온초전도성을 관찰하였다고 주장한 논문에서 제시한 합성방법을 통해 석영관과 알루미늄 도가니를 사용하여 다섯 개의 시료를 합성하였고 시료의 구조와 온도에 따른 전기저항을 측정하였다. 구조분석 결과, 합성된 모든 시료는 참고논문에서 제시한 LK-99와 일치하였지만 일부 불순물을 포함하고 있는 것으로 나타났다. 하지만, 어느 시료에서도 상온 초전도 전이를 관찰하지 못하였다. 대신 시료에 따라 수천 옴에 해당하는 절연체에 가까운 금속, 혹은 반도체 특성을 보였다. 심지어 동일한 시료에서도 측정 부분에 따라 매우 상이한 전기전도특성을 보였다. 다만, 시료 5의 경우 8 K 주변에서

초전도 전이를 관찰하였으며, 외부 자기장을 인가하여 이를 확인하였다. 하지만 EDXS 측정결과와 납의 초전도 임계 온도가 7.2 K이라는 사실을 상기하면, 이 2차 초전도 전이는 LK-99 자체에서 비롯된 것이 아닌 납과 같은 불순물로 인한 것으로 판단된다. 또한, 서로 다른 시료 간 및 동일한 시료 내에서의 저항 데이터 비교 및 EDXS 데이터 분석을 통해 서로 다른 시료 간의 저항 동작에서 상당한 차이가 있음을 확인하였고, 이는 시료가 가지는 구조적 균일성과 관련이 있을 것으로 판단한다. 따라서 LK-99의 고유 초전도 특성을 포괄적으로 연구하기 위해서는 조성이 균일하고 단일상을 가지는 시료를 합성하는 것이 선행되어야 할 것이다.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Ministry of Science and ICT (2021R1A2C1006198, and 2022H1D3A3A01077468).

REFERENCES

- [1] Sukbae Lee, et al., "The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor," arXiv:2307.12008
- [2] Sukbae Lee, et al., "Superconductor $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$ showing levitation at room temperature and atmospheric pressure and mechanism," arXiv:2307.12037
- [3] H. K. Onnes, "Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury," *KNAW.*, 14 I, pp. 113-115, 1911.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189-193, 1986.
- [5] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, and Y. Ma, "The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, pp. 174712, 2014.
- [6] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system," *Nature*, vol. 525, pp. 73-76, 2015.
- [7] D. Duan, et al., "Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_c superconductivity," *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 6968, 2014.
- [8] P. Kong, et al., "Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure," *Nat. Commun.*, vol. 12, pp. 5075, 2021.
- [9] M. Somayazulu, et al., "Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, pp. 027001, 2019.
- [10] F. Hong, et al., "Superconductivity of Lanthanum Superhydride Investigated Using the Standard Four-Probe Configuration under High Pressures," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 37, pp. 107401, 2020.
- [11] D. Sun, et al., "High-temperature superconductivity on the verge of a structural instability in lanthanum superhydride," *Nat. Commun.*, vol. 12, pp. 6863, 2021.
- [12] T. Habamahoro, et al., "Replication and study of anomalies in LK-99—the alleged ambient-pressure, room-temperature superconductor," arXiv:2311.03558
- [13] H. Singh, et al., "On the Experimental Evidence for Possible Superconductivity in LK99," arXiv:2308.06589
- [14] S. V. Krivovichev "The crystal structure of $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ revisited: the evidence of superstructure," arXiv:2308.04915
- [15] K. Kumar, et al., "Synthesis of possible room temperature superconductor LK-99: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$," *Superconductor Science and Technology*, vol. 36, 10LT02, 2023
- [16] C. I. Timokhin, et al., "Synthesis and Characterisation of LK-99," arXiv:2308.03823.