

## Consideration for the development of room-temperature ambient-pressure superconductor (LK-99)

Sukbae Lee<sup>\*,†</sup>, Jihoon Kim<sup>\*</sup>, Sungyeon Im<sup>\*</sup>, SooMin An<sup>\*</sup>, Young-Wan Kwon<sup>\*\*</sup> and Keun Ho Auh<sup>\*,\*\*\*,††</sup>

<sup>\*</sup>Quantum Energy Research Centre, Inc., Seoul 05822, Korea

<sup>\*\*</sup>KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Seoul 02841, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received March 31, 2023)

(Revised April 14, 2023)

(Accepted April 18, 2023)

**Abstract** This paper examines the way of thinking and limitations of physicists regarding the phenomenon of superconductivity and outlines how room-temperature and ambient-pressure superconductors can be developed through the statistical thermodynamic background of the liquid state theory. In hypothesis, the number of electron states should be limited by confining them to a state close to one-Dimension. Simultaneously, the electron-electron interactions should be frequent enough for the electrons to have liquid-like properties. As an example of implementing the hypothesis, our team reports the development of room-temperature and ambient-pressure superconductivity of a material named LK-99 (superconducting compound name developed in the research), whose structure was revealed through numerous experiments with a clue found by chance. Moreover, we summarize the theoretical and experimental basis for the characteristics and discovery of the world's first superconducting material surpassing the critical temperature of 97°C at atmospheric pressure.

**Key words** Room-temperature and ambient-pressure superconductivity, Liquid-like property, Critical temperature, One-Dimension, Electron-electron interactions

## 상온상압 초전도체(LK-99) 개발을 위한 고찰

이석배<sup>\*,†</sup>, 김지훈<sup>\*</sup>, 임성연<sup>\*</sup>, 안수민<sup>\*</sup>, 권영완<sup>\*\*</sup>, 오근호<sup>\*,\*\*\*,††</sup>

<sup>\*</sup>(주)퀀텀에너지연구소, 서울, 05822

<sup>\*\*</sup>고려대학교 KU-KIST 융합대학원, 서울, 02841

<sup>\*\*\*</sup>한양대학교, 서울, 04763

(2023년 3월 31일 접수)

(2023년 4월 14일 심사완료)

(2023년 4월 18일 게재확정)

**요약** 이 논문에서는 기존의 초전도 현상을 바라보는 물리학자들의 생각의 흐름과 한계들을 살펴보고, 통계 열역학적 액체론의 관점에서 제시한 이론적 배경을 통해 상온 상압 초전도체가 개발될 수 있음을 약속하였다. 이것이 가능 할 방안 은, 전자들이 돌아다닐 수 있는 상태수가 현저히 제한되는 1-Dimension에 가까운 전자 상태이어야 한다는 것과 그 상태에 있는 전자들이 액체적 특성이 나타날 수 있을 정도로 전자-전자 상호작용이 빈번한 상태이어야 한다는 것이다. 이러한 실험 예로서 우연한 기회에 실마리를 얻어 수많은 실험으로 구조를 밝혀낸 LK-99(본 연구에서 개발한 상온 상압 초전도체의 이름)의 개발 자료를 보고하며, 이에 세계 최초로 상압에서 임계온도가 97°C를 능가하는 초전도 물질의 특성과 발견에 대한 이론적, 실험적 근거를 요약하였다.

---

Corresponding author

<sup>†</sup>E-mail: stsaram@qcentre.co.kr

<sup>††</sup>E-mail: auh@hanyang.ac.kr

Founder of The Korean Crystal Growth Association, and the Journal

## 1. 서 론

1911년 오네스[1]에 의해 초전도 현상이 발견된 후, 이 현상은 실험적 발견 이후에 새로운 이론적 개발이 계속되는 반복의 과정으로 한 세기가 지났다. 언제나 그렇듯이, 과학적 체계를 중요시하는 물리학자들의 이 현상에 대한 접근은 신중하면서도 보수적일 수밖에 없으며, 자신들의 예상을 명백히 벗어나는 현상이 발견되기 전까지는 자신들의 체계를 고수하는 것이 당연하다. 앞의 오 근호 명예교수의 기고문[2]에 간략히 정리하였듯이, 이 현상은 물리학자들의 실험적 제언과 증명을 통해 진행되기 보다는 물리학을 이해하는 무기화학 또는 재료공학자들의 발견적 개발이 새로운 돌파구[3,4]가 된 경우가 대부분이다. 그렇다면, 현재 과학적 체계로 인정된 물리학자들의 이론적 접근의 한계가 무엇이며, 그 이유를 살펴보는 것은 새로운 상온 상압 초전도체 개발의 가능성을 높일 수 있는 기본적인 사항이 될 것이다.

안타깝게도 상온 상압 초전도체 개발에 대한 일반 물리학자들의 예상은 기본적으로 ‘회의적’이다. 그 이유 중 첫번째는 전자-전자의 상호관계는 척력만이 존재하며, 고체물질 내에서 이를 매개할 수 있는 유일한 방법은 격자의 진동(phonon)인데 격자 진동은 온도가 상온에 가까워질수록 기하급수적으로 증가하며, 이는 전자-전자 매개를 하기에는 너무 높은 에너지 상태이기 때문이다. 두 번째로는 전자의 상태를 기술함에 있어 미시적 관점에서부터 출발하여 여러 물리적 현상에 이르기까지 전도성에 관한 대부분을 설명할 수 있는 Band theory의 관점 때문이다. 기본적으로 이 이론은 전자 Spin의 양자적 특성인 half spin( $s = \pm 1/2$ )에 따르는 통계인 fermi-Dirac 통계와 열역학적 관점에서의 Boltzmann 통계를 접목시킨 전자 기체이론이라 할 수 있다. 그러나, 초기의 초전도 현상의 설명에 있어서 주가 되었던 것은 초전도 상태가 전자 액체, fermi-liquid[5,6] 상태라는 것이었고, 이는 헬륨( $^4\text{He}$ )의 초유체(superfluid) 특성이 초전도현상의 특성

과 유사하기 때문이었다[7].

이 두 조건을 만족하는 미시적 설정이 BCS의 cooper pair 이론이다[8,9]. 이 이론의 미시적 설정은 다음과 같다. (1) 전자-전자 간의 충돌에 의한 척력(repulsion)의 문제는 격자 간의 vibration mode의 에너지량(phonon)이 매개함으로써 해결할 수 있다. (2) 두 전자가 가지고 있는 spin은 각  $\pm 1/2$ 의 합이 0인 보존(Boson)으로 처리함으로써 해결할 수 있게 된다. 이 두 가지를 정리하면 격자에너지가 두 전자를 매개함으로써 전자 고유의  $\pm 1/2$  spin이 에너지 공간(k-space) 내에서 pair된다는 설정인 것이다. 그에 따른 전자 에너지 분포의 일반 금속과 초전도체의 비교는 Fig. 1와 같이 개념적으로 정리될 수 있을 것이다.

에너지 공간에서의 두 전자 간의 pairing의 증거는 질량이 다른 동위원소 격자와 임계온도 사이에 대해 다음과 같은 관계식이 성립하는 것을 실험적으로 확인한 것이다[10,11].

$$T_c \propto M^\alpha, \alpha \approx 1/2 \quad (1)$$

이후 Josephson에 의한 초전도-절연체-초전도 접합(S-I-S junction) 터널링 실험[12]에서, 양자화된 전자당 전압 증가량의 기본값(magnetic flux,  $\Phi_0$ )이 London[13]에 의해 계산된 고전적 관점에서 예측된 식(2)에 의해 정의된 자속값(Magnetic Flux)의 절반인 식(3)에 따른다는 실험적 증명[14,15]을 통해 전자 2개가 관여하고 있다는 가정은 정설로 자리잡는다.

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{e} \equiv \frac{h}{e} = 4.135 \times 10^{-1} \text{ gauss} \cdot \text{cm}^2 \quad (2)$$

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (3)$$

다만, 이후 half-spin을 갖는 charged particle의 병진, 회전, 진동에 관련된 수학적 처리인  $4\pi$  periodicity에 의한 회전운동의 자속값 계산 또한 같은 값을 나타낸다는 논

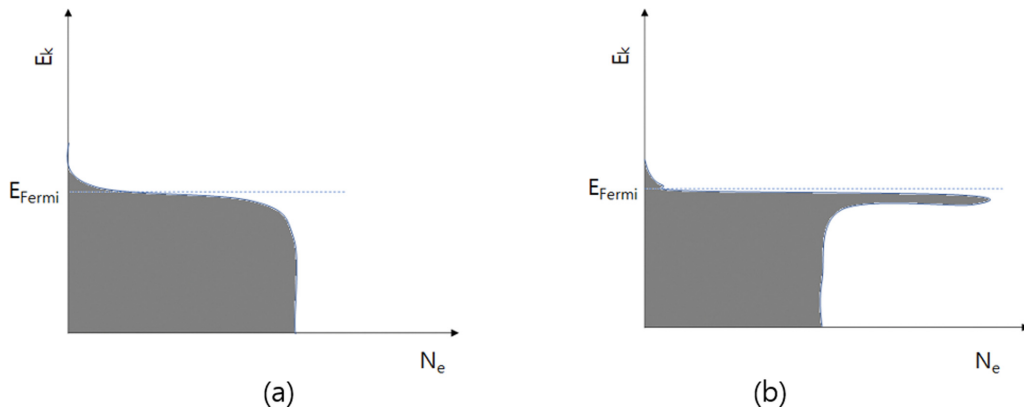


Fig. 1. Schematic (a) metallic and (b) superconducting energy diagram.

의는 있었으나[16], 수리 물리적인 영역에 한정되어 초전도를 설명하는 주류가 되지 못하였다. 이는 고전적인 공간내에 pair된 전자 두 개의  $2\pi$  회전에 의한 값이나, 가상 공간인 피비우스피(half spin space) 위를 하나의 전하가  $4\pi$ (실제 공간에서는 2회전) 회전하여 나타나는 양자적 물리량이 차이가 날 방법은 없다고 판단된다[17]. 이러한 경우 전도성에 관련된 모든 물리학의 영역을 설명할 수 있는, 미시적 관점에서 새로운 체계를 구축하는데 성공한 BCS 이론이 정설로 자리잡는 것은 당연하다. 이러한 초전도 상태는 전자의 운동 에너지가 커짐에 따라(온도의 상승) 전자 상태가 전이되며, 이 온도가 초전도의 임계 온도( $T_c$ )인 것이다.

그렇다면, 초전도를 이러한 관점에서 바라보았을 경우 상압에서 임계온도를 높일 수 있는 획기적인 방법은 어떠한 것이 있을까? 앞에서도 언급되었듯이 ‘회의적’이다. 이는 BCS 이론 성립 당시 계산되었던 초전도체의 임계 온도( $T_c$ )의 상한은 약 30 K( $-243^\circ\text{C}$ )임을 보면 알 수 있다. 이 접근의 연장선 위에 있는 연구가 최근 발표된 1 만기압 하에서 상온 초전도 특성을 보이는 물질[18]과 그에 관련된 선행연구[19,20]이다. 이는 격자에 의한 영향을 초고압으로 눌러 제한하는 경우 임계온도가 극한적으로 올라 갈 수 있다는 Ashcroft[21]의 예측을 기반한 것이다. 그러나, 이에 대해서도 격자에너지를 현격하게 제한함으로써 phonon 매개가 가능하다는 것 보다는 전자-전자 상호작용이 더 큰 주요 요인임을 설명하는 보고들이 있다[22,23].

초전도 연구 초기의 물리학자들의 ‘회의적’ 논의에 새로운 전환점이 된 것이 고온(High- $T_c$ ) 초전도체이다. 1986년 Bednorz and Müller[3]가 기존 이론이 한계로 지목한 임계온도 30 K를 넘어서는 LaBaCuO를 실험적으로 발견한 이후, 고온 초전도체의 임계온도 상승은 화학/재료공학자들에 의해 이후 10년 동안 괄목할 만한 임계온도 상승

[24,25]을 가지고 왔다. 이는 냉매로서 값비싼 액체 헬륨(liquid helium) 대신 상대적으로 값싼 액체 질소(Liquid nitrogen)에서 사용할 수 있는 것을 의미한다. 물론 이를 설명하기 위한 물리학자들의 접근은 초전도 전자들이 k-space에서 같은 에너지 상태를 갖는 Boson인 전자쌍 개념을 기반으로 할 수밖에 없으며, 높은 온도에서 전자쌍을 매개하는 실체가 무엇인가에 관심이 집중되었다.

그런 반면, 초전도체 단결정에 대한 k-space에서의 전자 에너지 상태를 3D 상태로 매핑할 수 있는 첨단 기술인 ARPES(Angle-resolved photoemission spectroscopy)의 등장으로 초전도 상태와 그렇지 않은 상태의 전자 에너지 분포를 구분하여 낼 수 있게 됨으로써, 초전도 현상의 본질적 현상확인에 더욱 근접하여 왔다[26,27]. 다만, 이 실험적 방식은 분광학적 측정값의 푸리에 변환을 통해 얻어지므로, 결정 내의 전자 에너지 분포가 k-space에서 어느 정도인지를 확인할 수 있을 뿐, 격자내의 전자 위치에 대한 정보를 얻을 수는 없다.

그럼에도 불구하고, 전자들의 위치에 대한 정보와 공간구조에 대한 새로운 힌트를 MIT의 연구진[28]이 찾아낸 것으로 보인다. 그것은 단일 탄소의 구조체인 그래핀(graphene)이 magic angle( $1.1^\circ$ ) 상태로 겹쳐져 있을 때 초전도 현상을 보임을 확인하였고, 이때 각 분자 오비탈을 기반으로 계산한 Band structure가  $1.1^\circ$  틀어져 겹쳐지면 fermi-level 근처에서 일정한 에너지 상태를 나타냄을 계산과 더불어 실험적으로 밝혀 낸 것이다. 이러한 Fermi-level 근처 혹은 바로 아래의 안정된 에너지 상태가 존재하고 있다는 예측은 ARPES의 측정 결과 와도 일치하며, 이에 따라 최근 숨겨진 초전도 band의 존재를 예측[26]하거나 이론적으로 그 근본을 제안[29]하는 새로운 이론 학자들이 속속 등장하고 있다.

저자는 통계 열역학을 기반으로 액체상태를 포함한 기체 상태(유체)를 명확한 물리적 정의를 갖는 세가지 파

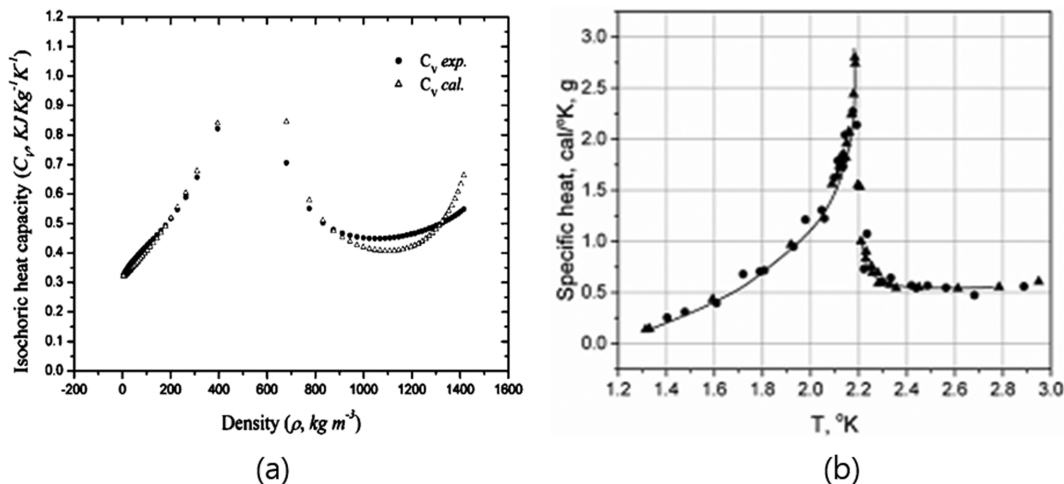


Fig. 2. Heat capacity  $\lambda$ -transition near critical point (a) Isochoric heat capacity ( $C_v$ ) of Ar (b) Isobaric heat capacity ( $C_p$ ) of  $^4\text{He}$ .

라메타를 이용하여, 최대한 정확히 기술하는 일반화된 반데르발스 상태방정식을 모델링을 통해 제안[30]하였으며, 이를 기반으로 액체의 점성이 물질의 상태에 기인한 상태함수라는 것을 Corresponding State까지 도출[31]함으로써 점성에 대한 새로운 관점을 제시하여 왔다. 이는 헨리 아이링의 액체에 대한 모델적 접근으로부터 출발한 것[32-34]이며, 그동안의 모델링에 대한 어려움 때문에 지체되었던 여러가지 유체에 대한 문제들을 상태함수의 관점에서 해결하는 새로운 대안을 제시한 것이다.

이러한 경험을 바탕으로 하여, 초전도 전자들이 액체와 같은 특성을 갖는다는 초전도 연구 초기의 생각들을 다시 쳐다보게 되었다. 사실 초전도 현상의 초기 논의 당시, 온전하게 확립되지 못한 액체론의 한계로 초전도 현상 또는 초유체 현상의 논의에 참여할 수 없었다는 것은 아쉬움으로 남는다. 왜냐하면, BCS가 설명하지 못하는 초전도 전자들의 열용량 특성이 물질의 임계점(Critical point)에서의 열용량 변화 특성인  $\lambda$ -transition과 일치하기 때문이다(Fig. 2)[35,36].

### 1.1. 물질의 임계온도( $T_c$ )와 물질의 열용량( $C_p$ )에 대한 액체론적 해석

일반적으로 기체와 액체가 함께 공존하는 상태를 입자적 관점에서 보면, 기체는 각입자가 갖는 xyz 세방향으로의 자유도를 갖으나, 액체는 입자 간의 판데르발스 힘에 의해 클러스터가 형성되며, 중력장 내에서는 2-Dimension으로 바닥에 응축되며, 표면장력이 큰 경우 3-Dimension 입자들의 개수가 증가한다. 물론 무중력장에서는 클러스터의 표면장력에 의한 유사-2D입자들과 dense한 3D 입자들이 상호작용을 하는 상태가 혼재되어 있다. 그렇다면 물질의 임계온도( $T_c$ )에서의 입자들의 상태는 어떠한가? 저자의 논문에 의하면, 액체 상태를 모델링 한 셀(cell) 상태가 완전히 사라지게 되는  $N_{cc} = 0$ 이 되는 지점의 의미이며, 이 상태를 명확히 볼 수 있는 물리량이 바로 이 지점에서 열용량이 무한대로 발산하는  $\lambda$ -transition을 한다는 것이다.

### 1.2. 상태식과 점성, 그리고 전기저항

유체의 특성 중 일상에서 볼 수 있는 점성에 대한 주요 이슈는 과연 물질의 흐름과 연관되어 있는 점성이 물질의 상태와 연관 되어있는 상태함수로 기술될 수 있는가이다. 이는 점성이 단순히 동역학 적인 특성인가 물질의 고유 특성인 열역학적 특성인가를 판단하게 하는 기준이 되기 때문이다. 만약 유체 흐름의 정도를 나타내는 점성 일반식[31]을 만들 수 있다면, 이것은 점성이 물질의 고유 열역학적 특성임을 입증하는 것이라고 할 수 있

다. 이러한 일반식의 형태를 서술한 것이 최 동식 교수와 김 원수 교수의break 이론을 바탕으로 한 점성이론이다[37]. 이 점성이론은 점성을 상태함수로 계산할 때, 인력과 척력의 절대값의 합이 절대압이라는 새로운 개념을 가정하여 도출한 실제 유체에 적용되는 현상적 이론이다. 이러한 연구는 당시  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  초유체의 점성과 같은 특성을 계산해 내기에 이르렀으며[38], 직관적으로 전자 유체에도 적용할 수 있을 것이라는 가능성을 볼 수 있었다. 이는 초전도 전이 혹은 급속 전도성일 경우의 전기저항과 isopoise viscosity line(등점성 곡선)의 변화 형태가 유사한 것과 더불어, 열용량의 상전이 현상이 양쪽에서 같은 패턴인  $\lambda$ -transitio를 갖는다는 것 때문이다[13]. 당시로는 하나의 가설이자 수리적으로 증명되지 못한 문제였으나, 이러한 접근이 가능하다는 것은 2016년 Levitov and Flakovich의 실험으로 확인되었다[39].

### 1.3. 임계온도를 높이는 방법: 1-Dimensional electron-structure & electron correlation

앞서 언급된 기반으로 진행된 새로운 접근에서 눈에 띄는 것은, 상압 하에서 임계온도를 높이기 위해서는 전자 상태수를 심하게 제한하는 낮은 디멘전(2D, 1D etc)의 전자 구조를 갖는 것이 중요하다는 것이다. 이론적으로 물질의 임계온도가 디멘전이 낮아짐에 따라 다음과 같은 비율을 갖는 것을 약산 해 내었다[40].

$$3\text{차원}:2\text{차원}:1\text{차원} = 1:1.767:4.5 \quad (3)$$

$$2\text{차원}:1\text{차원} = 1:2.546 \quad (4)$$

이러한 관점에서 전자가 3차원의 자유도를 갖는 초전도 합금의 최고 임계온도인 28 K를 식(3)에 대입하였을 때, 2차원의 임계온도 상한은 약 50 K이며, 1차원의 임계온도 상한은 약 126 K이다. 식(4)에 의하면, 2차원 특성을 갖는 초전도체 중 임계온도가 가장 높은  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 의 경우인  $T_c = 138 \text{ K}$ 를 대입하면, 351 K에 이른다. 물론 이것은 chemical pressure와 같은 결합 구조내의 압력효과를 고려하지 않은 도식적 결과로서 1차원 전자구조를 갖는 물질의 임계온도가 약 126~350 K 정도의 가능성을 갖는다는 것을 정성적으로 의미할 뿐이다. 물론 앞에서 언급하였듯이 전자-전자 상호작용이 가능한 위치 내의 전자 분포가 높은 밀도로 존재해야 한다.

## 2. 실험 방법

이러한 이론적 배경을 갖고 상업화를 고려하여, 지구상에 가장 풍부한 물질들 중 4개 원소( $\text{Pb}, \text{Cu}, \text{S}, \text{P} = 1:1:1:0.2$ )

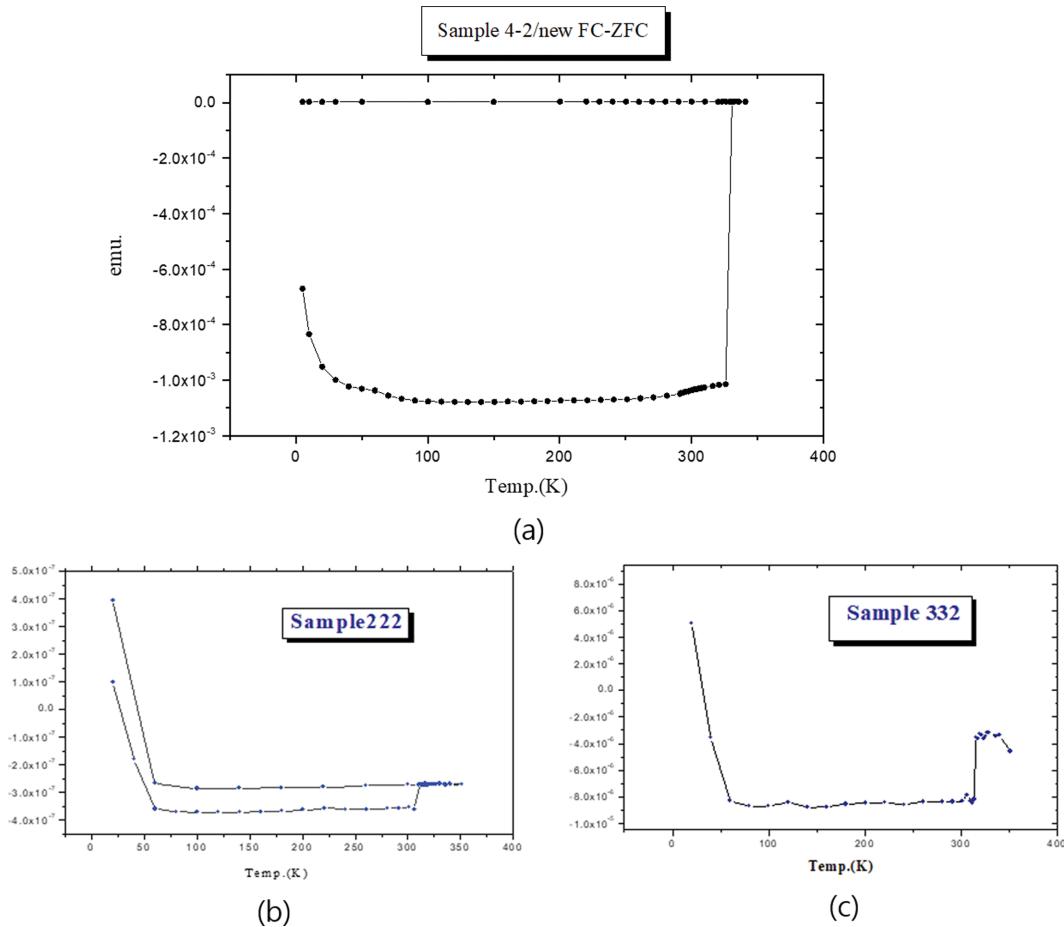


Fig. 3. Abnormal magnetic hysteresis behavior under Zero-Field-Cooling and Field-Cooling. (a) Transition temperature is about 323 K (50°C) (b), (c) Reproducibility results of same experiment procedure.

를 선택하여 간단한 시스템에서의 새로운 시도를 1999년 처음 진행 하였다. 제조방법은 선택된 원소를 막자로 충분히 갈아 직경 10 mm 석영관에 1 g씩 소분하여 담은 후, 진공 펌프로 석영관 내를  $10^{-3}$  Torr로 진공 상태를 유지한 상태에서 길이 15 cm 정도가 되도록 프로판-산소 토치로 석영관을 밀봉한다. 이후 퍼니스(Furnace, A-Jeon Industrial Co. Ltd)안에서 900도씨로 24시간 가열하여 퍼니스 쿨링하여 퍼니스로부터 꺼낸 석영관을 깨서 샘플을 취한다. 이를 잘 갈아 sampling하여 SQUiD (Superconducting quantum used interference Device, MPMS-XL, 기초과학연구소)를 이용하여 자화율을 측정 하였다. Magnetic Property Fig. 3a과 같은 결과를 확인할 수 있었고, 당시 반복적인 실험으로 임계온도의 재현성 Fig. 3b, 3c을 확인하였다.

그러나 제조방법의 문제로 매우 미량으로 추측되는, 300 K가 넘는 임계온도로 보이는 특성 물질의 구조조차 찾아 낼 수 없었다. 계속적인 의심속에 초전도 현상에 대한 공부를 해오던 중, 2017년 이 자료들을 바탕으로 본격적으로 반복 실험을 진행하였으며, 급냉 또는 반응 중 내부 압력으로 인해 퀴즈관이 파괴된 경우등에서 구

조를 알 수 없는 아몰퍼스 형태의 물질이 독특한 자성 특성을 갖는다는 것을 알게 되었다. (2018) 이물질의 자성은 초전도의 전형적인 특성이 아닌 superparamagnetism 특성을 보이는 것이었고, 이 특성과 관련하여 고려대학교 Ku-KiST 융합대학원 권영완 연구교수의 연구 주제인 DNA에 금을 붙여 EPR을 통한 전자의 상태와 자화율간의 관계와의[41] 유사성을 알게 되고, 초전도 현상도 EPR로 볼 수 있을 것이라는 의견에 따라 2017년부터 EPR 특성 평가를 바탕으로 진행하였으나, 물질의 구조가 명확히 확보되고 그 구조를 많이 포함하는 순도 높은 물질의 제조가 성공되기 전까지 EPR만의 방법으로는 진전을 보기 어려웠다. 이러한 과정을 명확히 하기 위해 관련 내용에 대하여, 1차적으로 2019년 위의 특성을 보이는 구조를 찾아내는 과정과 그 추측 내용과 결과를, 2차적으로 2021년 물질을 분리하는데 성공하고 구조분석이 가능하며 합성을 통하여 상온 상압 초전도 특성이 나타나는 결과를 정리하여 출원하였으며, 2022년 좀 더 세밀한 청구항 보강을 하여 3차로 특허를 출원하였다[42].

현재까지 확인된 이 물질(LK-99)[43]의 제조방법을 정리하면 다음과 같다.



라나카이트(Lanarkite)와  $\text{Cu}_3\text{P}$ 를 막자 사발에서 막자로 1:1의 몰 비로 균일하게 혼합하였다. 시료를 반응관에 넣고  $10^{-3}$  Torr의 진공으로 밀봉한 후  $925^\circ\text{C}$ 에서 5~20 시간 동안 반응시켰다. 반응 후 어두운 회색 Ingots를 재

현 가능하게 얻은 다음 전기적 측정을 위해 얇은 직육면체 모양으로 만들었다. 기타 분석을 위해서는 남은 샘플을 분쇄하여 분말 형태로 사용하였다. 원료인 lanarkite와  $\text{Cu}_3\text{P}$ 는 전자의 경우  $\text{PbO}$ 와  $\text{PbSO}_4$  분말을 막자사발

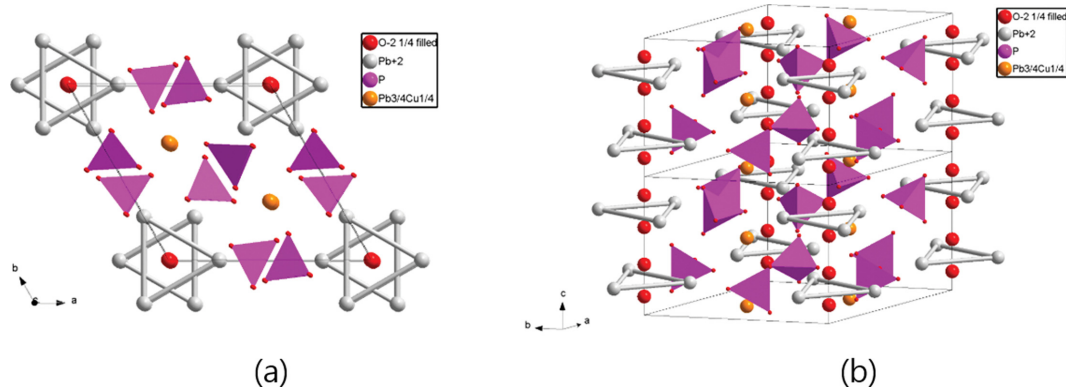
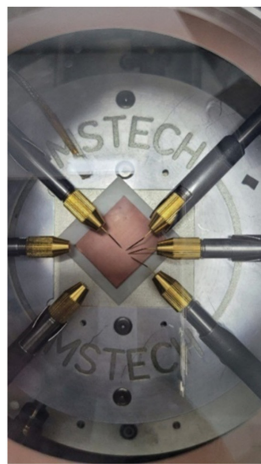
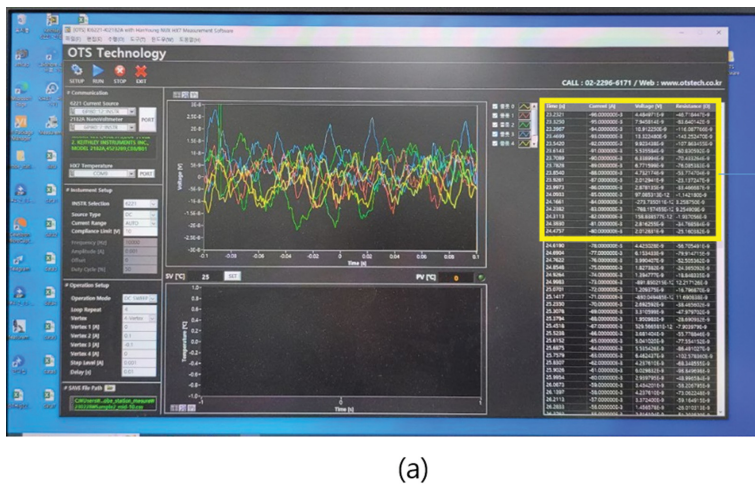


Fig. 4. Molecular unit cell structure of LK-99 (a) projection view from c-axis (b) double unit cell following c-axis.



Time [s]	Current [A]	Voltage [V]	Resistance [Ω]
23.2321	-96.000000E-3	4.484971E-9	-46.718447E-9
23.3250	-95.000000E-3	7.945814E-9	-83.640142E-9
23.3967	-94.000000E-3	10.912250E-9	-116.087766E-9
23.4699	-93.000000E-3	13.322480E-9	-143.252470E-9
23.5420	-92.000000E-3	9.923438E-9	-107.863455E-9
23.6143	-91.000000E-3	5.535584E-9	-60.830592E-9
23.7089	-90.000000E-3	6.338994E-9	-70.433264E-9
23.7828	-89.000000E-3	6.771599E-9	-76.085383E-9
23.8540	-88.000000E-3	4.732174E-9	-53.774704E-9
23.9261	-87.000000E-3	2.012941E-9	-23.137247E-9
23.9973	-86.000000E-3	2.878135E-9	-33.466687E-9
24.0933	-85.000000E-3	97.085313E-12	-1.142180E-9
24.1661	-84.000000E-3	-273.735011E-12	3.258750E-9
24.2382	-83.000000E-3	-768.157455E-12	9.254909E-9
24.3113	-82.000000E-3	158.838577E-12	-1.937056E-9
24.3830	-81.000000E-3	2.816255E-9	-34.768584E-9
24.4757	-80.000000E-3	2.012831E-9	-25.160382E-9
24.5475	-79.000000E-3	838.600976E-12	-10.615202E-9
24.6190	-78.000000E-3	4.423028E-9	-56.705491E-9
24.6904	-77.000000E-3	6.153433E-9	-79.914715E-9
24.7622	-76.000000E-3	3.990407E-9	-52.505362E-9

Fig. 5. Zero resistivity measurement of thin film sample (a) measurement window picture at R0 experiment (Keithley 6221 & 2182A) (b) uploaded thin film on copper plate in probe station (MSTech) (c) Measured data of LK-99 thin film (under  $\pm 3 \times 10^{-8}$  V) Zoom in data of yellow box.

에 막자로 1:1의 몰 비로 균일하게 혼합하였다. 그런 다음 시료를 알루미늄이나 도가니에 옮긴 후 퍼니스에서 725°C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 백색 시료를 얻었으며 이를 모르타르로 분쇄하였다. 후자의 경우는 Cu 및 P 분말을 각각의 조성비로 혼합하였다. 그리고 시료를 석영관으로 옮겼다. 두꺼운 석영관을  $10^{-3}$  Torr의 진공 상태에서 샘플 1 g에 약 20 cm 정도로 밀봉하고, 퍼니스에서 550°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 튜브에서 꺼낸 후 암회색의 ingot을 얻어 분쇄하였다. 상기 고상 반응에 사용된 시약은 PbO(JUNSEI, GR), PbSO<sub>4</sub>(KANTO, GR), Cu(DAEJUNG, EP) 및 P(JUNSEI, EP)였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. LK-99의 초전도 특성

(1) 물질의 구조는 납(Pb)을 기반으로 하는 Apatite 구조

(Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) 중 납 Pb 10개 중 1개 정도가 구리(Cu)로 치환되어 수축이 일어난 형태이다(Fig. 4)(Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>,  $0.9 < x < 1.1$ )(Space group: P 63/m(no. 176), Unit cell dimensions:  $a = 9.8430 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.4280 \text{ \AA}$ )[42].

(2) 저항 0 특성: 재료를 열증착하여 순도 높은 박막으로 제조 시, 좁은 영역의 전류-전압 특성에서 국제 표준(International Electrotechnical Commission standards)인  $1.0^{-6} \text{ V/cm}$  이하인  $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ V/cm}$  영역의 자료를 확보하였다(Fig. 5).

(3) 전류-임계온도 특성: 4-probe method를 이용하여, 안정적인 측정이 가능한  $\pm 30 \text{ mA}$ 를 기반으로 저항(Resistivity)을 Ingot 샘플의 측정 시 임계온도( $T_c$ )가 104도씨(약 377 K)[42],  $\pm 60 \text{ mA}$ 를 기반으로 저항(Resistivity)을 측정하였을 때 임계온도( $T_c$ )가 97도씨(약 370 K)임을 확인하였다(Fig. 6a, Fig. 6b). 상온에서 거의 400 K까지 전류-전압 특성에서 일반적인 초전도 특성인 온도가 올라감에 따라 임계전류가 줄어들며 400 K에서도 10 mA 미만의 미세전류가 초전도-전도 전이되지 않고 유지됨을

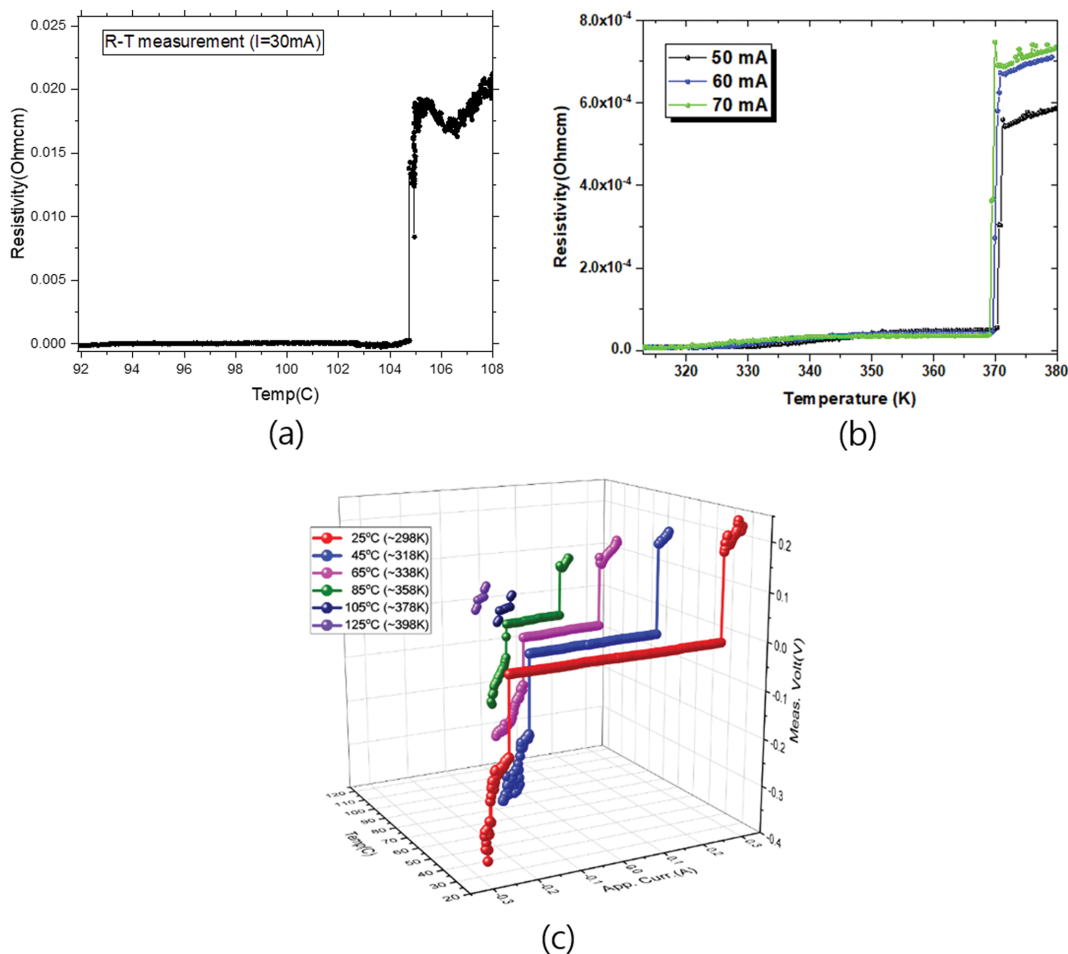


Fig. 6. LK-99 Ingot sample results of 4-probe measurement for Transition temperature ( $T_c$ ) following applied Currents (a)  $\pm 30 \text{ mA}$  (from patent: 10-2021-0112104) (b)  $\pm 50$ ,  $\pm 60$ ,  $\pm 70 \text{ mA}$ , respectively. (c) Current-voltage measurement results following temperature variation ( $T$ ) (Keithley 228A, 182, 2000).

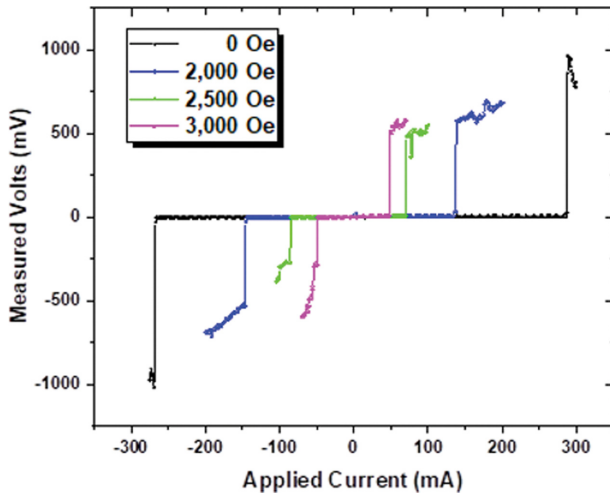


Fig. 7. Current-voltage measurement results following external magnetic field (H) variation (Keithley 228A, 182, 2000).

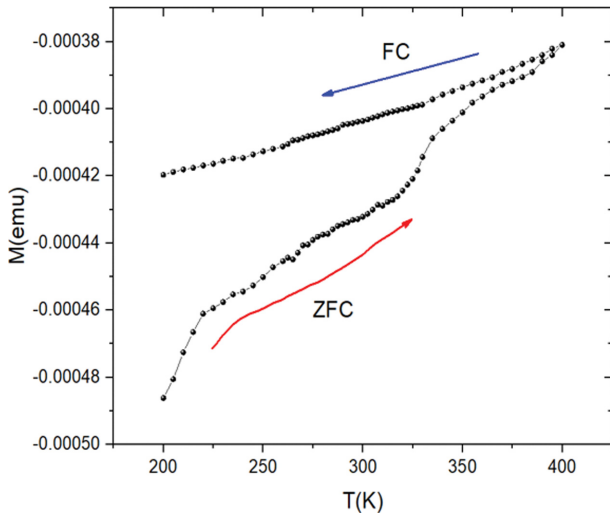


Fig. 8. Hysteresis results through zero field cooling and field cooling of LK-99.

확인하였다.

(4) 전류-임계 자기장 측정: Ingot 샘플의 측정 시, 외부 자기장 하에서 전류-전압 특성 실험 시 외부자기장의 증가에 따른 임계전류 강하 현상을 확인하였다(Fig. 7).

(5) 자화율: 박막 샘플의 온도에 따른 자화율 측정에서 정밀 측정기기(SQUID)의 한계인 400 K까지의 ZFC(zero field cooling)-FC(field cooling)의 hysteresis 확인하였다(Fig. 8)(KARA: MPMS 3-evercool).

(6) 전류인가를 바탕으로 정밀한 전압-온도 측정을 통한 열용량( $C_p/T$ )의 계산 결과: 임계온도( $T_c$ )에서의 열용량의 특성 변화는 앞에서 언급 되었듯이  $\lambda$ -transition의 특성을 갖는다. 계측장비가 측정할 수 있는 한계 내에서 온도를 일정하게 올리며, 일정한 전류를 400 msec 단위로 인가하며 전압과 샘플의 온도를 측정 한 결과를 바탕

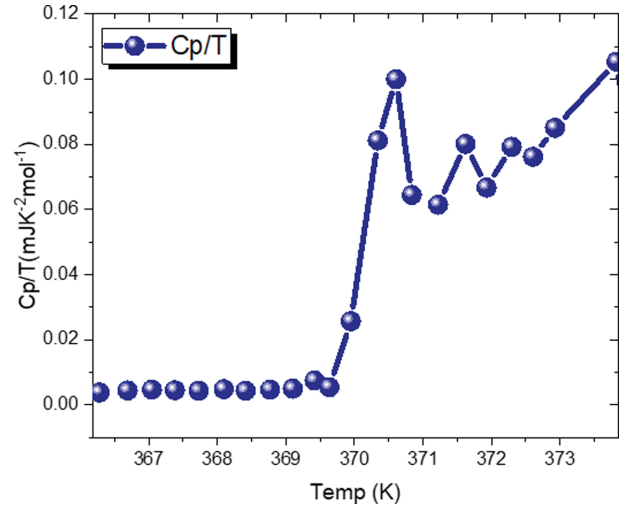


Fig. 9. Calculated specific heat capacity over Temperature ( $C_p/T$ ) of LK-99 at  $\pm 60$  mA current near  $T_c$ . It shows the characteristic form of  $\lambda$ -transition near  $T_c$ .

으로 열용량을 계산하였으며, Fig. 9와 같이 임계온도 주변에서  $\lambda$ -transition과 매우 유사한 특성을 확인할 수 있었다.

이에 대한 정밀한 구조와 전자 구조에 대한 자세한 분석, 논쟁이 될 만한 외부 자기장에 따른 자화율 곡선(M-H)의 측정 결과에 대한 해석은 정리하여 국제 저널에 발표할 예정이다.

Apatite 구조는 독특하게도, c 축과 ab 축에 따른 물리적 특성이 달라 anisotropic한 전자 구조를 갖는 물질이며 전자구조가 1D에 가까운 특성을 갖는 복잡한 물질이다. 이 구조에 대한 불순물 doping 시 결정구조의 응축이 일어난은 오근호 명예교수의 선행 연구[44]에 자세히 나와 있다. 본 논문에서는 1D에 가까운 전자적 구조를 갖는 이 물질(LK-99)에서 임계온도가 400 K 넘는 것으로 측정된, 다시 말해 상압 하에서 상온을 넘어 100도씨를 넘는 초전도 현상 유지라는 놀랄 만한 자료를 제공하며, 이 물질에 대한 물리적 의미와 해석의 이해를 돕기 위해 물리학자들의 기존 관점의 접근 방법과 새로운 보이지만 오래 된 최 동식교수의 통계 열역학적 논리를 통해 초전도현상에 접근하여 온 차이를 약술하였다. 그리고 벤처 회사의 특성상, 먼저 특허화 하고 공개되는 시점에 이에 대한 학문적 논의를 할 학자들의 이해를 돕기 위해 접근 방법을 공유하게 되었다.

사실 이러한 접근들은 물리학자들 사이에서 정설로 받아들여지지 않는 것으로 보이는 상온 상압 초전도 물질의 가능성을 제시한 A. Mourachkine[45]의 책, 'Room-Temperature Superconductivity'와 철(Fe)을 기반으로 한 새로운 초전도 물질의 계열을 연 일본의 Hosono[46] 박사의 논문에서 같은 Apatite 구조를 갖는 1D 물질의 초전도의 가능성을 제시한 것을 확인할 수 있다. 그리고



그들의 경험을 바탕으로 한 상온 상압 초전도체의 기준에 LK-99이 부합하고 있음을 알 수 있다.

현재의 온갖 환경, 에너지 문제를 해결할 수 있는 상온 상압 초전도체의 출현은, 앞의 오근호 교수의 기고문에 [2] 정리되어 있듯이, 앞으로 인류의 미래 환경(양자 컴퓨터, 전기 에너지의 효율적인 사용, 양자 무선통신, 고자장을 바탕으로 한 초고효율 모터, MRI를 포함한 정밀 계측기, 하이퍼 루프 등)에 사용될 수 있는 것으로 판단하고 있다. 초전도체라는 전자 재료의 특성상 단결정 재료를 바탕으로 정밀한 분석이 선행되고 재료에 대한 중점적인 연구와 다양한 시도가 필요한 시점이라 판단하여 본 논문을 제출한다.

## 감사의 글

최동식 교수의 별세 이후 교수님의 유훈에 따라 6년에 걸친 상온 상압 초전도체를 찾아내려는 연구 개발에 매진할 수 있도록 재정적 지원을 해 주신 기세웅 회계사, 이병규 대표님((주)프로셀테라퓨틱스), 윤상익 회장님((주)화인), 그리고 함께 투자에 참여해 주신 많은 투자자 분들께 감사드립니다. 무엇보다도 함께 동고동락한 개성 강하고, 재능 있는 공동 연구자들과 최근 연구팀에 헌신적으로 어려움을 분담해 주고 있는 방재규, 김경철에게도 감사의 말씀을 전합니다. 본 연구는 주로 (주)퀀텀에너지연구소의 연구개발비로 진행되었고, 재원의 일부분은 2019년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2019R111A1A01059675)와 고려대학교의 승인(Korea University Grant)을 통해 지원을 받았습니다.

## References

- [1] H.K. Onnes, "Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures", *Proceedings of the Section of Sciences* 13 (1911) 1274.
- [2] K.H. Auh "A short note of superconductors", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 31(5) (2021) i.
- [3] J.G. Bednorz and K.A. Müller, "Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system". *Z. Phys. B.* 64(1) (1986) 189.
- [4] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, "Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ", *Nature* 453 (2008) 376.
- [5] P. Phillips, "Advanced solid state physics. perseus books", Phillips ed. Overseas Press (2008) p. 224.
- [6] M. Cross, "Fermi liquid theory: Principles", California Institute of Technology (2004, Caltech Statistical Physics Lecture: Physics 127, Third term Lecture 9 <http://www.pmaweb.caltech.edu/~mcc/Ph127/c/Lecture9.pdf>) 1-5.
- [7] P. Kapitza, "Viscosity of liquid helium below the  $\lambda$ -point", *Nature* 141 (1938) 3558.
- [8] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, "Microscopic theory of superconductivity", *Physical Review* 106 (1957) 162.
- [9] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, "Theory of superconductivity", *Physical Review* 108 (1957) 1175.
- [10] E. Maxwell, "Isotope effect in the superconductivity of mercury", *Physical Review* 78(4) (1950) 477.
- [11] H. Fröhlich, "Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature", *Phys. Rev.* 79 (1950) 845.
- [12] B.D. Josephson, "The discovery of tunnelling supercurrents", *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974) 251.
- [13] F. London, "Superfluid", vol. 1 F. London ed. (Wiley and sons, 1950) p. 152.
- [14] H.S. Deaver Jr. and W.M. Fairbank, "Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders", *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 43.
- [15] R. Doll and M. Nübauer, "Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring", *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 51.
- [16] O. Yilmaz, M. Saglam and Z.Z. Aydin, "Solution of Dirac equation for an electron moving in a homogeneous magnetic field: Effect of magnetic flux quantization", *New and Old Concepts in Physics* 4 (2007) 141.
- [17] J.E. Jacak, "Magnetic flux quantum in 2D correlated states of multiparticle charged system", *New J. Phys.* 22 (2020) 093027.
- [18] A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov, S.P. Besedin, M.A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F.F. Balakirev, D.E. Graf, V.B. Prakapenka, E. Greenberg, D.A. Knyazev, M. Tkacz and M.I. Erements, "Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures", *Nature* 569(7757) (2019) 528.
- [19] 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* 525 (2015) 73.
- [20] N. Dasenbrock-Gammon, E. Snider, R. McBride, H. Pasan, D. Durkee, N. Khalvashi-Sutter, S. Munasinghe, S.E. Dissanayake, K.V. Lawler, A. Salamat and R.P. Dias, "Evidence of near-ambient superconductivity in a N-doped lutetium hydride", *Nature* 615 (2023) 244.
- [21] N.W. Ashcroft, "Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor?", *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1748.
- [22] H.T. Kim, "Room-temperature-superconducting  $T_c$  driven by electron correlation", *Sci. Rep.* 11(2021) 10329.
- [23] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta and K. Yamada, "Theory of superconductivity in strongly correlated electron systems", *Physics Reports* 387(1-4) (2003) 1.
- [24] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Physical*

- Review Letters 58 (1987) 908.
- [25] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo and H.R. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system", *Nature* 363 (1993) 56.
- [26] I.M. Vishik, W.S. Lee, R.-H. He, M. Hashimoto, Z. Hussain, T.P. Devereaux and Z.-X. Shen, "ARPES studies of cuprate Fermiology: superconductivity, pseudogap and quasiparticle dynamics", *New J. Phys.* 12 (2010) 105008.
- [27] T. Yu, C.E. Matt, F. Bisti, X. Wang, T. Schmitt, J. Chang, H. Eisaki, D. Feng and V.N. Strocov, "The relevance of ARPES to high-Tc superconductivity in cuprates", *npj Quantum Mater.* 5 (2020) 46.
- [28] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S.L. Tomarken, J.Y. Luo, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori and P. Jarillo-Herrero, "Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices", *Nature* 556 (2018) 80.
- [29] Y. Bang, "Pairing mechanism of heavily electron doped FeSe systems: dynamical tuning of the pairing cutoff energy", *New J. Phys.* 18 (2016) 113054.
- [30] S.B. Lee, J.H. Jeon, W.S. Kim and T.S. Chair, "A new model approach for the near-critical point region: 1. Construction of the generalized van der waals equation of state", *J. Phys. Chem. B* 112(49) (2008) 15725.
- [31] W.S. Kim and S.B. Lee, "A corresponding state theory for the viscosity of liquids", *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 33.
- [32] H. Eyring and R.P. Marchi, "Significant liquid structures", *J. Chem. Educ.* 40(11) (1963) 562.
- [33] M.S. Jhon and H. Eyring, "Physical Chemistry, An Advanced Treatise Vol. X: Liquid State", D. Henderson Ed. (Academic Press, New York) (1971) p. 335.
- [34] J.O. Hirschfelder, "Henry Eyring, 1901-1982", *Annual Review of Physical Chemistry* 34 (1983) xi.
- [35] F. London, "The  $\lambda$ -phenomenon of liquid helium and the bose-einstein degeneracy", *Nature* 141 (1938) 643.
- [36] J.D. Van der Waals, "The equation of state for gases and liquids", Nobel Lectures, Physics 1901-1921 (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967) p. 254.
- [37] T.S. Chair, W.S. Kim, H.S. Pak and M.S. Jhon, "A calculation for the viscosity of fluids by using van der Waals equation of state", *Korean J. Chem. Eng.* 6 (1989) 121.
- [38] W.S. Kim, J.Y. Kim and T.S. Chair, "Viscosity of helium calculated by using the brake theory of viscosity", *J. Korean Chem. Soc.* 36 (1992) 376.
- [39] L. Levitov and G. Falkovich, "Electron viscosity, current vortices and negative nonlocal resistance in graphene", *Nature Phys.* 12 (2016) 672.
- [40] S.H. Park, M. Kim, T.S. Chair and W.S. Kim, "The dependence of the critical temperature on the dimensions of the electron motion", *J. Korean Chem. Soc.* 40 (1996) 401.
- [41] Y.W. Kwon, C.H. Lee, D.H. Choi and J.I. Jin, "Materials science of DNA", *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1353.
- [42] Quantum Energy Research Institute, patent registration number: Republic of Korea 10-2020-0092373, patent application number: 10-2021-0112104, patent application number: 10-2022-0106845.
- [43] Named LK-99 after the initials of the family name (Lee and Kim) of the two people who first discovered a substance with a critical temperature of over 320 K and continued research on it with the last two digits of the year of discovery (1999).
- [44] S.H. Hwang, K.K. Orr, C.K. Lee, C.M. Lee and D.W. Kim, "A study on color in apatite with the addition of transition element", *J. Korean Chem. Soc.* 23 (1986) 43.
- [45] A. Mourachkine, "Room-temperature superconductivity", 1st ed. A. Mourachkine Ed. (Cambridge International Science Publishing (CISP). Cambridge, 2006) p. 271.
- [46] Y. Zhang, Z. Xiao, T. Kamiya and H. Hosono, "Electron confinement in channel spaces for one-dimensional electride", *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4966.