

LK-99“室温超导”假象源自Cu₂S一级结构相变

朱世林¹ 吴伟^{1,2,†} 李政^{1,2} 雒建林^{1,2,††}

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 中国科学院大学物理科学学院 北京 100049)

2023-12-21收到

† email: welyman@iphy.ac.cn

†† email: jlluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20240205

1 引言

超导体具有零电阻和完全抗磁性(迈斯纳效应)两个特征,可用于电力传输、超导磁悬浮、核聚变等能源领域。此外,超导是一种宏观量子现象,可以用于量子计算、量子通讯等信息领域。自1911年第一个超导体被发现以来,超导体临界温度(T_c)从最初的液氮温区提升到了液氮温区,已发现的常压下最高 T_c 的超导体是 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, T_c 约134 K^[1]。然而目前已知的常压下超导体的 T_c 都远低于室温,这极大限制了超导材料的应用。2023年7月22日韩国高丽大学 Sukbae Lee 等人声称在常压下铜掺杂的铅磷灰石中观测到 T_c 为127 °C(400 K)的超导转变^[2-4],其化学式为 $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ($0.9 < x < 1.1$)。他们以两位主要发现者 Sukbae Lee 和 Ji-Hoon Kim 的姓氏缩写以及发现时间1999年,将这种材料命名为LK-99。该韩国团队的结论基于LK-99表现出的两种特性:室温下能在磁铁上以倾斜姿态悬浮以及电阻率陡降。室温超导体在电力传输、强磁场和信息等领域都具有巨大的应用潜能,可能引起能源领域的重大变革,甚至引起工业革命^[5-8]。因此LK-99的提出不仅受到科研工作者的关注,也吸引了众多社会人士的讨论,并且在社交媒体上被广泛报道。

随后,若干科研团队尝试重复LK-99的实验,有多个LK-99悬浮视频在社交媒体上流传,但没有任何科研团队观测到完全抗磁性和零电阻行为^[9-12]。有一些团队在几十微米的样品中观测到半磁悬浮现象,他们认为这可能与超导体中的迈斯纳效应有关,但由于样品过小,无法测量其电阻。而另外一些团队对半悬浮现象给出了理论分

析,认为这些现象和超导电性无关。虽然不同研究组制备样品的物性各不相同,但是LK-99中电阻陡降的行为一直未被复现,而对LK-99电阻陡降行为的重复是判断其是否为超导体的关键。

2 数据猜测

韩国团队论文中提及的XRD数据表明LK-99中有Cu₂S杂质,因其含量不到10%而被忽视。然而超导探索中很多类似超导转变的行为都是杂质引起,因此对杂质的分析是排除假象的关键一步。根据文献报道,离子导体Cu₂S在400 K附近有一个从高温六角相转变为低温单斜相的相变^[13-15],Cu₂S的电导以及热膨胀系数在这个相变温度会发生明显的变化,因此LK-99的电阻陡变行为可能

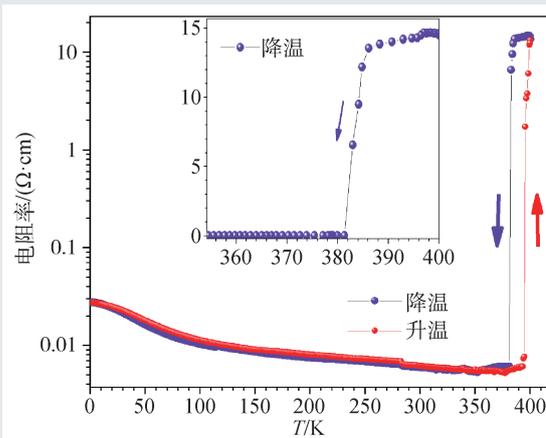


图1 对数坐标下Cu₂S电阻率随温度的变化关系。电阻率在400 K相变附近变化超过3个数量级。升降温曲线在相变温度不重合,有明显迟滞,说明此相变是一级相变。相变后电阻率不为零,而是保持一个有限值。插图为线性坐标下Cu₂S电阻随温度的变化关系,因为电阻变化几个数量级,所以画成线性坐标后电阻率变化和超导相变很像^[16]

是杂质 Cu_2S 导致。之前的文献没有 Cu_2S 详细的升降温电阻率数据，因此我们团队将 99.5% 纯度的 Cu_2S 粉末冷压成片，用标准四电极法测量其电阻率。图 1 的测量结果表明， Cu_2S 的电阻率在 400 K 附近确实存在一个陡峭的跳变，电阻率从高温到低温减小超过 3 个数量级。这个电阻陡降行为貌似超导转变，并且相变温度与 LK-99 的电阻率陡降温度接近^[16]。升温和降温的电阻率实验曲线显示，相变有约 10 K 的迟滞行为，说明这是一级相变。虽然 Cu_2S 电阻率下降超过 3 个数量级，但并未达到零电阻，并且在低温区，电阻随温度降低逐渐变大。 Cu_2S 的电阻行为使我们猜测，在 LK-99 中的类似超导转变可能源于其杂质 Cu_2S 的结构相变导致的电阻率骤降。

3 实验设计

为了判断 Cu_2S 对 LK-99 的影响，我们制备了两种 Cu_2S 含量的 LK-99：S1 (含 Cu_2S 5%) 和 S2 (含

Cu_2S 70%)。如图 2 所示，所有样品的电阻率都有一级结构相变特有的热迟滞行为，相变温度均在 400 K 附近。S1 样品是绝缘体，在低温下，电阻率已经超过仪器的量程范围。在纯 Cu_2S 和 S2 中，400 K 附近的电阻率行为和超导相变相似，转变温度区间很窄。S2 样品在相变处电阻率下降达到 70%，而且在 100 K 到相变温区，电阻率行为表现出金属行为，在 100 K 以下才慢慢表现出半导体行为。图 2(b) 和 (d) 为 S2 和 S1 样品在相变温度附近的放大图，从图中也能看出，这两个样品以及纯 Cu_2S 的相变温度并非完全重合，也说明 Cu_2S 在 LK-99 中的性质会受到一定的影响，可能来源于 Cu_2S 中 S 含量的差别。在 S2 样品中的电阻转变与韩国团队报道的 LK-99 的转变极其类似，完全重复了韩国团队关于电阻陡降的实验现象。

磁化率数据也说明这个混合物是一个抗磁性材料^[15]。如图 3(a) 所示，在 1 T 下磁化率随温度 (MT) 的升降温曲线显示 S2 在 2—400 K 都是抗磁行为，且在 380 K 能看到明显的相变，而且具有迟滞，再次确认这是一个一级相变，

而且温度范围也对应于 Cu_2S 的结构相变温度^[15]。如图 3(b) 所示，磁化强度随磁场 (MH) 的曲线也表明 M 在第二和第四象限，是标准的抗磁行为，磁场越大，抗磁性的行为越强。而第二类超导体在更高的磁场下，抗磁行为会减弱，最终完全变为零，S2 样品的这些性质和超导体不同。

综上所述，对比纯 Cu_2S 以及包含不同比例的 Cu_2S 的 LK-99 电阻率，发现韩国小组在 LK-99 中的类超导行为和 Cu_2S 在 400 K 附近的电阻行为极为相似。与超导体的不同之处在于在 400 K 附近有升降温的热迟滞行为。超导相变是二级相变，在相变温度不会出现热迟滞行为，而只有一级相变才会有热迟滞。通过电阻和磁化率精密测量结果判断：在

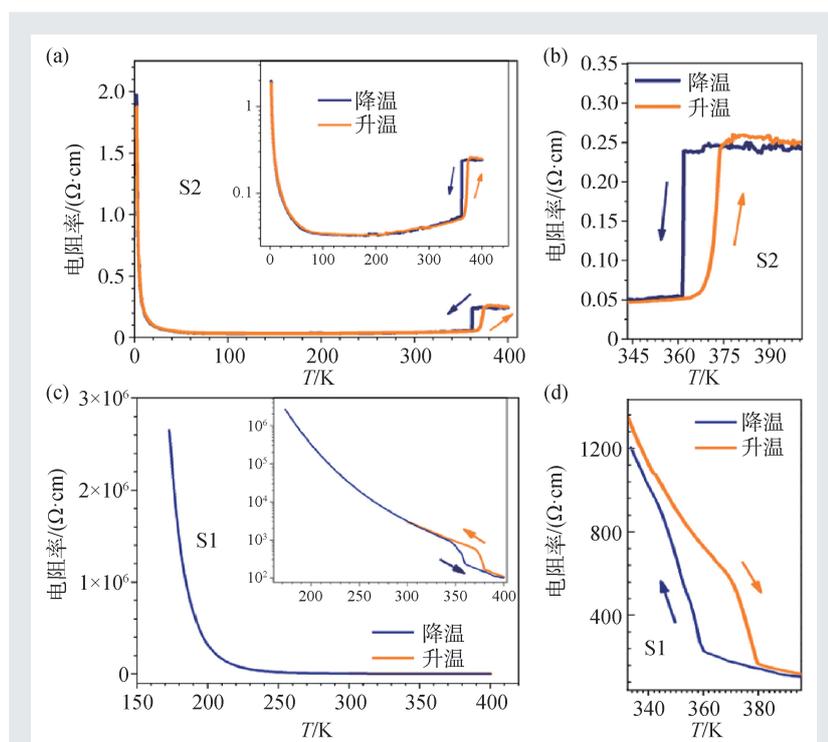


图 2 (a) S2 样品电阻率随升降温的变化关系，插图为对数坐标下电阻率和温度的对应关系；(b) S2 样品相变附近放大图，此图和 LK-99 在 400 K 左右的行为基本一致；(c) S1 样品电阻率随升降温的变化关系，整体表现出绝缘体行为，说明纯的 LK-99 应该更绝缘；(d) S1 样品相变附近的放大图^[16]

LK-99中的类似超导行为起源于Cu₂S的一级结构相变引起的电阻率下降^[16]。

4 后记

韩国团队合成LK-99的反应中产物不唯一：合成1份铜掺杂铅磷灰石(纯LK-99)，会同产生17份铜和5份硫。这些残留物会导致大量杂质，尤其是韩国团队报道的样品中存在Cu₂S。为了得到没有Cu₂S的LK-99，8月14日，德国Max-Planck固态研究所的一个团队报道合成了纯的单晶LK-99。与之前需要用到坩埚的合成方法不同，该团队采用浮区法晶体生长技术，不需要在反应中加入硫，可以避免Cu₂S杂质的产生。最终得到透明的纯LK-99紫色晶体，化学式为Pb_{8.8}Cu_{1.2}P₆O₂₅。分离了杂质的LK-99不是超导体，而是具有百万欧姆电阻的绝缘体。由于电阻过高，无法进行标准的电导率测量。纯LK-99晶体在较大的抗磁背景上表现出很小的铁磁性。该团队在结论中表示，“排除了存在超导性的可能。”另外该团队指出，LK-99中观察到的超导现象要归因

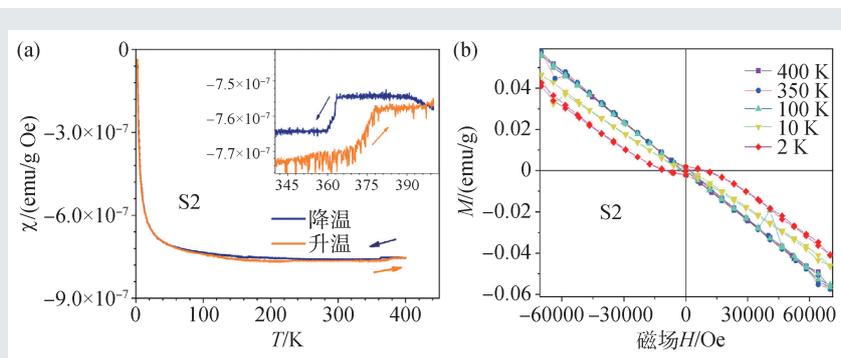


图3 (a) S2样品的 MT 曲线，在380 K能看到明显的一级相变，右上角小图是相变附近的局部放大图；(b) S2样品 MH 曲线，磁场越强，抗磁性的行为越明显。这些普通抗磁材料的性质和超导体的迈斯纳抗磁行为完全不同^[16]

于Cu₂S杂质，而他们的晶体中没有这种杂质^[17]。

判断一个材料是超导体的判据是这个材料具有零电阻和完全抗磁性。对电阻率急速下降和半悬浮的解释，以及纯的Pb_{8.8}Cu_{1.2}P₆O₂₅单晶的实验结果^[16-19]，充分证明LK-99不具有零电阻和完全抗磁性，并非室温超导体。这个结论打破了对于LK-99是首个室温常压超导体的希望。此次事件的起因是Cu₂S的一级结构相变被误认为超导转变，之后众多团队合作使其在短时间内得到澄清，这为今后的科研工作提供了很好的范例。去伪才能存真，可以避免在错误的方向上浪费资源和精力，让科学研究保持在重要的方向上。

参考文献

- [1] Kazakov S M, Itskevich E S, Bogacheva L N. *Jetp. Lett.*, 1993, 58:343
- [2] Lee S, Kim J, Im S *et al.* *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 2023, 33: 61
- [3] Lee S, Kim J H, Kwon Y W. The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor. 2023, arXiv:2307.12008
- [4] Lee S, Kim J, Kim H T *et al.* Superconductor Pb_{10-x}Cu_x(PO₄)₆O Showing Levitation at Room Temperature and Atmospheric Pressure and Mechanism. 2023, arXiv:2307.12037
- [5] Bednorz J G, Müller K A. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 1986, 64:189
- [6] Gao L, Xue Y Y, Chen F *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, 50:4260
- [7] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A *et al.* *Nature*, 2015, 525: 73
- [8] Kong P, Minkov V S, Kuzovnikov M A *et al.* *Nat. Commun.*, 2021, 12: 5075
- [9] Wu H, Yang L, Xiao B *et al.* 2023, arXiv:2308.01516
- [10] Liu L, Meng Z, Wang X *et al.* *Advanced Functional Materials*, 2023, 33:2308938
- [11] Kumar K, Karn N K, Awana V P S. *Superconductor Science and Technology*, 2023, 36: 10
- [12] Hou Q, Wei W, Zhou X *et al.* *Matter*, 2023, 6:4408
- [13] Hirahara E. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1951, 6:422
- [14] Nieroda P, Leszczyński J, Mikula A *et al.* *Ceramics International*, 2020, 46:25460
- [15] Chakrabarti D J, Laughlin D E. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1983, 4:254
- [16] Zhu S L, Wu W, Li Z *et al.* *Matter*, 2023, 6:4401
- [17] Guo K, Li Y, Jia Sh. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy.*, 2023, 66: 107411
- [18] Puphal P, Akbar M Y P, Hepting M *et al.* *APL Mater.*, 2023, 11: 101128
- [19] Timokhin I, Chen C, Wang Z *et al.* 2023, arxiv:2308.03823