

# Optical properties of LK-99 and Cu<sub>2</sub>S

Hong Gu Lee, Yu-Seong Seo, Hanoh Lee, Yunseok Han, Tuson Park, and Jungseek Hwang\*

Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Republic of Korea

(Received 25 March 2024; revised or reviewed 15 April 2024; accepted 16 April 2024)

## Abstract

We investigated Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (0.9 < x < 1.1) (LK-99) and Cu<sub>2</sub>S, presumed to be contained as an impurity in LK-99, in a wide spectral range from far infrared to ultraviolet using optical spectroscopy. The optical conductivity spectra of both samples were obtained from measured reflectance spectra at various temperatures from 80 to 434 K. Both samples showed several infrared-active phonons in the far and mid-infrared regions. LK-99 showed typical insulating features with a band gap of ~1 eV. Cu<sub>2</sub>S showed a nonmonotonic temperature-dependent trend and two energy gaps: one energy gap of ~93 meV and a band gap of 2.42 eV. Our results indicate that LK-99 cannot be a superconductor because it is an insulator with a large band gap.

**Keywords:** optical spectroscopy, LK-99, Cu<sub>2</sub>S, optical conductivity, band gap, insulat

## 1. 서 론

초전도 현상의 발견은 초전도 현상이 발견되기 3년전인 1908년에 헬륨을 최초로 액화시킨[1] 네덜란드의 물리학자 Heike Kamerlingh Onnes로부터 시작되었다. 초전도 현상이 발견되기 전, 과학자들은 물질(특히 금속)을 극저온으로 온도를 낮추었을 때 물질의 전기 비저항이 어떻게 바뀔지에 대해 세 가지 가설을 제시했다. 첫번째로 극 저온보다 높은 온도 영역처럼 어느정도 전기저항이 남아있을 것이라는 가설, 고체를 이루는 격자들의 진동이 완전히 사라져 전기 저항이 0이 될 것이라는 가설, 마지막으로 전자들이 얼어붙어 저항이 증가할 것이라는 가설이 있었다. 1911년 Onnes가 액체 헬륨을 활용하여 약 4.2 K(약 -269°C)에서 수은의 전기 저항이 극도로 낮아지는 현상의 발견[1]으로 인해 세가지 가설은 검증되었다, 이 혁신적인 발견을 첫 초전도 현상의 발견이라고 말하며, 이 업적으로 1913년에 Onnes는 노벨 물리학상을 수상하였다[2]. 수은의 초전도성 발견 이후에도 다양한 금속과 합금에서 초전도 현상이 발견되었고, 세 이론물리학자 Bardeen, Cooper 그리고 Schrieffer에 의해 처음으로 초전도 현상을 설명하는 BCS(Bardeen, Cooper and Schrieffer)이론이 발표되었으며[3], Michael Tinkham과 Rolfe Glover가 적외선분광학 실험을 통하여 초전도체의 흡수 스펙트럼에서 초전도 에너지 갭(superconducting energy gap)을 발견하였으며[4], BCS이론에 대한 최초의 실질적인 적외선분광학 실험적 증거를 제공했다.

1980년대 중 후반에 구리기반 고온 초전도체 등 액체질소 이상의 온도(약 77 K)에서 초전도성을 갖는 물질들이 발견되었고[5], BCS이론으로는 설명할 수 없는 많은 초전도체들이 발견되었으며, 고온 초전도체를 포함한 BCS이론으로

설명할 수 없는 초전도체에 대한 이론적인 이해는 2024년 현재까지도 되지 않은 상태이다. 2000년대 이후로도 많은 과학자들이 상온과 상압에서 초전도체를 구현하려고 노력 중이며, 초전도체의 원리를 밝히는 결정적 단서를 제공하기 위한 실험적인 연구도 진행 중이다. BCS 이론으로 설명할 수 없는 초전도체의 원리에 대한 이해를 통해 상온 상압 초전도체에 더욱 가까이 다가갈 수 있을 것으로 기대한다.

2023년 7월 한국 연구진들에 의해서 LK-99로 불리는 Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (0.9 < x < 1.1) 물질이 상온과 상압에서 초전도성을 보인다는 두 연구 결과가 arXiv에 발표되었다[6]. 이후 전세계 과학자들은 이를 재현하기 위해 많은 연구를 진행하였지만, 초전도성을 확인할 수 없었으며, 오히려 반도체 혹은 반도체의 특성을 확인하였다[7-10]. 원 arXiv 논문에서 390 K 근처에서 도체-초전도체 상전이가 있었다고 주장을 했으며[6], 이 상전이는 LK-99에 불순물로 포함된 Cu<sub>2</sub>S에 기인할 수 있다는 가능성이 제기되었다[11]. 이에 본 연구에서는 적외선/광 분광학 기술을 이용하여 LK-99와 Cu<sub>2</sub>S의 광학적 특성을 연구하여 실험적인 근거를 제공하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료합성과 반사율 스펙트럼 측정

LK-99시료는 arXiv 논문[6]에서 제시한 방법으로 제작되었고, 자세한 내용은 다음과 같다. PbO (Thermos Scientific, 99.9%)와 PbSO<sub>4</sub> (Alfa Aesar, reagent grade)를 1:1 몰 비율로 유발에서 섞어주어 알루미늄 도가니에 넣고 725 °C에서 24시간 열처리하여 Lanarkite를 합성하였고, Cu (Alfa Aesar, 99.9 %)와 P (Alfa Aesar, 99.999 %)을 3:1.1의 몰 비율로 아르곤 환경의 글로브박스 안에서 유발에 함께 갈아 압착성형하여 10<sup>-3</sup> torr 이하에서 진공 용접하여 550 °C에서 48시간 동안 열처리하였다. LK-99 화합물은 앞서 합성된 전구체

\* Corresponding author: [jungseek@skku.edu](mailto:jungseek@skku.edu)

Lanarkite와 Cu<sub>3</sub>P를 0.9:1의 몰 비율로 혼합하여 수정관에 넣고 10<sup>-3</sup> torr 이하에서 진공 용접하여 925 °C까지 온도를 올리고 24시간 동안 열처리로 제작되었다. Cu<sub>2</sub>S시료는 분말 형태의 Cu<sub>2</sub>S (Alfa Aesar, 99.5 %)를 5 톤의 압력 하에서 압축하여 펠릿(pellet) 형태로 만들어졌다.

넓은 스펙트럼 영역에서 준비된 LK-99와 Cu<sub>2</sub>S의 온도의존 광학적 특성을 조사했다. 이 조사를 위해, 독일 Bruker사의 Fourier transform infrared-type Vertex 80v 분광기와 Advanced Research Systems helium flow LT3 cryostat와 in-situ Au (또는 Al) evaporation 방법[12]을 이용하여 원적외선에서 자외선에 이르는 넓은 에너지 영역에서 액체 질소를 이용하여 정교한 반사율 측정하였다.

## 2.2. 반사율 스펙트럼 분석

측정된 넓은 에너지 영역에서 측정된 시료의 반사율 스펙트럼( $R(\omega)$ )으로부터 반사계수의 위상( $\phi(\omega)$ )과 반사율 사이의 크래머스-크로닉 (Kramers-Kronig) 관계식[12, 13]인

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln\sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

을 이용하여 반사계수( $\tilde{r}(\omega)$ )의 위상을 얻었다. 크래머스-크로닉 관계식의 적분구간이 0에서 무한대까지 이므로 적분을 수행하기 위해서는 유한한 진동수 영역에서 측정된 반사율 스펙트럼의 0과 무한대로 외삽(extrapolation)이 필요하다. LK-99의 경우에 100 cm<sup>-1</sup> 이하에서 반사율이 상수로 이어지는 부도체(또는 반도체) 특성을 이용하여 외삽하였으며, Cu<sub>2</sub>S는 80 cm<sup>-1</sup> 이하에서 0 cm<sup>-1</sup>까지 반사율이 1로 접근하는 하겐-루벤스 관계식(Hagen-Rubens relation) ( $1 - R(\omega) = A\sqrt{\omega}$ )를 이용하여 외삽했다. LK-99와 Cu<sub>2</sub>S 각각 33,000 cm<sup>-1</sup>, 37,000 cm<sup>-1</sup>에서 10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup>까지는  $R(\omega) \propto \omega^{-1}$  식을 이용하였고, 10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup> 이상의 진동수는 자유전자 거동인  $R(\omega) \propto \omega^{-4}$ 를 이용하였다[12, 13]. 얻은 반사계수의 위상과 측정된 반사율로부터 아래 수직입사의 프레넬 방정식(Fresnel equation)을 이용하여 복소 굴절율( $\tilde{N}(\omega) \equiv n(\omega) + ik(\omega)$ )을 얻었다.

$$\begin{aligned} \tilde{r}(\omega) &\equiv \sqrt{R(\omega)}e^{i\phi(\omega)} = \frac{1 - \tilde{N}(\omega)}{1 + \tilde{N}(\omega)} \\ &= \frac{1 - n(\omega) - ik(\omega)}{1 + n(\omega) + ik(\omega)}. \end{aligned}$$

복소 굴절율의 실수부인  $n(\omega)$ 는 일반 굴절율이고 허수부인  $k(\omega)$ 는 소광 계수이다. 복소 굴절율은 복소 유전율( $\tilde{\epsilon}(\omega) \equiv \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ )과  $\tilde{N}(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)}$ 로 연관되며, 복소 유전율은 복소 광학적 전도도( $\tilde{\sigma}(\omega) \equiv \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ )와  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_H + i\frac{4\pi}{\omega}\tilde{\sigma}(\omega)$ 로 연관된다. 여기서  $\epsilon_H$ 는 높은 에너지 영역의 흡수로 인해 나타나는 배경 유전율이다. 참고로 광학적 전도도는 에너지의존 전도도로 진동수 영역에서의 광학적 전도도의 실수부는 직류 수송측정(DC transport measurement)에서 측정된 전도도(비저항의 역수)와 동일하다. 측정한

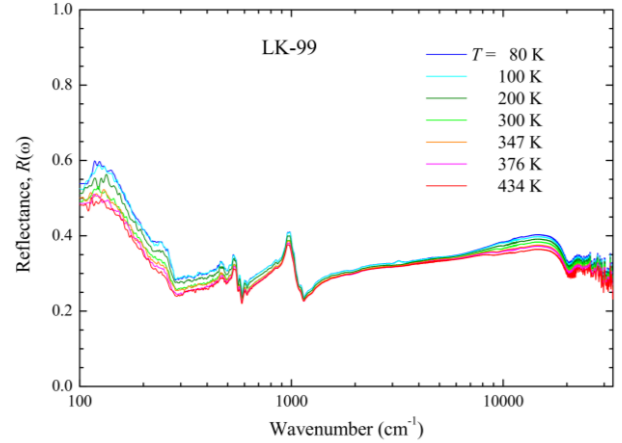


Fig. 1. Measured reflectance spectra of LK-99 in the far-infrared to ultraviolet at various temperatures.

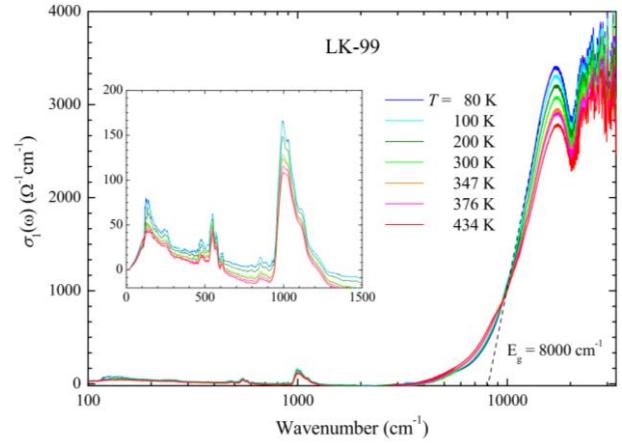


Fig. 2. Real parts of the optical conductivity of LK-99 in the far-infrared to ultraviolet at various temperatures.

반사율로부터 크래머스-크로닉 관계식과 광학상수들 사이의 관계를 이용하여 위에서 언급한 광학상수인 에너지 의존 굴절율, 유전율, 전도도 등을 얻을 수 있다.

## 3. 결과 및 논의

그림 1은 여러 온도에서 측정된 LK-99의 반사율 스펙트럼을 보인다. LK-99의 복잡한 결정 구조로 인한 여러 적외선 활성 포논(infrared-active phonon)들이 관측되었고, 온도의존성은 매우 크지는 않다. 흥미롭게도 진동수가 0으로 갈 때 반사율이 1로 접근하는 금속성의 경향은 전혀 관측되지 않았고, 원적외선 영역에서 반사율은 0.6을 넘지 않아, 반사율만 보아도 LK-99는 전형적인 부도체의 특징[13, 14]을 보여 부도체로 예측된다.

그림 2는 측정된 반사율로부터 크래머스-크로닉 분석 방법을 이용하여 얻은 여러 온도에서의 광학적 전도도의 실수부( $\sigma_1(\omega)$ )이다. 참고로  $\sigma_1(\omega)$ 은 흡수계수(absorption coefficient:  $\alpha(\omega)$ )와 비례관계( $\alpha(\omega) = 4\pi\sigma_1(\omega)/cn(\omega)$ )에 있어,  $\sigma_1(\omega)$ 이 0이 아닌 값을 가진다는 것은 해당 에너지에서의 흡수가 있음을 의미한다. 삽입그림에서 볼 수

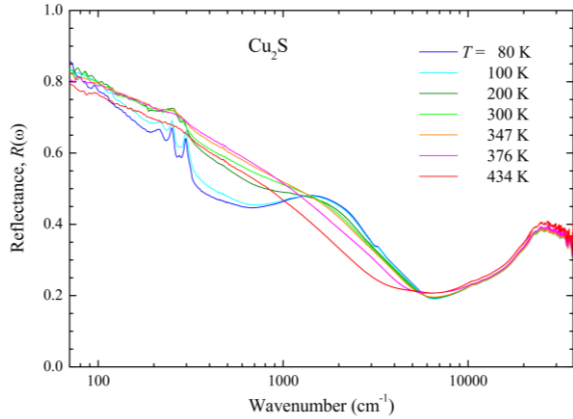


Fig. 3. Measured reflectance spectra of  $\text{Cu}_2\text{S}$  in the far-infrared to ultraviolet at various temperatures.

있듯이, 원적외선과 중적외선 영역에서 많은 뾰족한 봉우리를 볼 수 있으며, 이는 적외선 활성 포논들의 고유한 진동수에 해당하는 전자기파를 흡수함으로써 나타난다. 근적외선 영역에서( $\sim 7200 \text{ cm}^{-1}$ )  $\sigma_1(\omega)$  이 급격하게 증가하고, 이는 LK-99의 밴드 간 전이(interband transition)에 해당된다. 전형적인 부도체의 경우 밴드 갭(band gap)에 해당한다. 참고로 밴드 갭보다 낮은 에너지에서의 작은 흡수는 무시할 정도로 작으며, 데이터 분석에서 올 수 있는 인공(artificial)으로 보인다. 그림에서 보인 것처럼 80 K에서 급격하게 증가하는 부분을 외삽하여 얻은 밴드 갭은 대략  $8000 \text{ cm}^{-1}$  (1 eV)이다. 상대적으로 높은 에너지에 해당하는 가시광선과 자외선영역에도 밴드 간 전이가 관측된다. 결론적으로 LK-99는 약 1 eV의 밴드 갭을 가지는 부도체로 보인다.

그림 3은 여러 온도에서 측정된  $\text{Cu}_2\text{S}$  펠렛시료의 반사율 스펙트럼을 보인다. 온도가 낮아짐에 따라 중적외선 영역인  $1200 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 반사율이 교차하였다. 이는 에너지 갭의 형성의 전형적인 특징과 유사하다[15]. 따라서 낮은 온도에서 에너지 갭이 형성되는 것으로 보여 이 물질의 기저상태는 밴드 갭을 가진 부도체로 예상된다. 원적외선 영역(약  $600 \text{ cm}^{-1}$  보다 낮은 진동수 영역)에서 온도 의존한 적외선 활성 포논들을 관측할 수 있었으며, 온도가 낮을수록 봉우리가 더 날카로워지고, 온도가 높아질수록 봉우리는 빠르게 넓어졌다. 또한 원적외선 영역에서 에너지가 낮아질수록 반사율이 1로 접근하는 특성을 보여 크래머스-크로닉 분석에서 진동수 영역으로의 외삽을 하겐-루벤스 관계식을 이용했다. 낮은 진동수 영역인  $80 \text{ cm}^{-1}$  근처에서  $\text{Cu}_2\text{S}$ 의 1차 구조 상전이가(monoclinic to hexagonal) 일어나는 임계온도인 약 394 K [11] 이상인 434 K에서 반사율이 감소하였다. 참고로 전하 캐리어의 강한 스크리닝(screening)으로 인해 구조 상전이로 인한 포논의 변화는 관측할 수 없었다.

그림 4는 측정된  $\text{Cu}_2\text{S}$  반사율 스펙트럼으로부터 크래머스-크로닉 분석방법을 이용해 얻은 여러 온도에서의 광학적 전도도의 실수부이다. 반사율로부터 예측할 수 있듯이 삽입 그림에서 온도를 낮추며 따라 대략  $2000 \text{ cm}^{-1}$ 보다 낮은 진동수에서 광학적 전도도의 스펙트럼 가중치(spectral weight)가 낮은 에너지 영역에서 높은 에너지 영역으로 옮겨가 낮은 에너지 영역에 에너지 갭이 형성되는 것이 관측되었다.

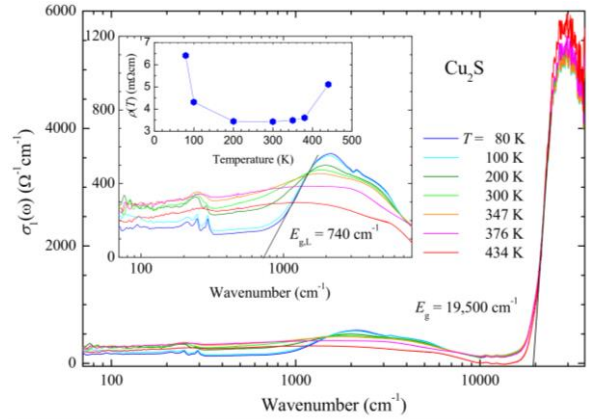


Fig. 4. Real parts of the optical conductivity of LK-99 in the far-infrared to ultraviolet at various temperatures.

80 K에서 추정된 에너지 갭의 크기는 약  $740 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 93 \text{ meV}$ )이다. 이 에너지 갭의 근원은 아직 파악하지 못한 상태이다. 원적외선 영역에서 뾰족한 봉우리를 볼 수 있으며, 이는 반사율로부터 예측한대로 적외선 활성 포논의 고유한 진동수에서 전자기파를 흡수함으로써 나타난다. 낮은 온도에서 더 도드라지게 나타나며, 특히 80 K에서  $295 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되는 포논의 진동수가 온도가 높아질수록 진동수가 감소하는 전형적인 적색편이(red shift) 현상을 볼 수 있다. 광학적 전도도의 진동수  $80 \text{ cm}^{-1}$  근처에서 얻은 전도도로부터 얻은 비저항은 측정된 직류 비저항의 결과[11]처럼 복잡한 온도 의존성을 보인다 (삽입그림의 삽입그림 참조). 높은 온도에서 온도를 낮추면 비저항이 줄어들다가 온도를 더 낮추면 비저항이 증가하는 부도체의 온도특성을 보인다. 그리고 다른 연구에서 관측된 380에서 400 K 근처에서 나타나는 급격한 비저항 변화[11]는 관측되지 않았다. 참고로 광학적 전도도로부터 얻은  $\text{Cu}_2\text{S}$ 의 비저항을 간략히 수  $\text{m}\Omega \text{ cm}$  정도의 비저항 값을 갖는 것을 확인하였다. 그림에서 보인 것처럼, 가시광선 영역에서 광학적 전도도가 굉장히 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 전형적인 밴드 갭의 특징이며, 80 K에서 추정된 밴드 갭은  $19,500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 2.42 \text{ eV}$ )로, 앞서 연구된  $\text{Cu}_2\text{S}$ 의 밴드 갭과 잘 일치한다[16, 17].

#### 4. 결론

최근에 상온과 상압에서 초전도체라고 주장된 LK-99와 LK-99에 포함된 불순물로 알려진  $\text{Cu}_2\text{S}$ 의 온도와 진동수 의존한 반사율을 측정하여 분석하였다. 흥미롭게도 원 arXiv 논문에서의 보고와 달리 LK-99는 측정된 온도 내의 모든 온도에서 초전도체(또는 금속)의 성질은 관측되지 않았으며, 전형적인 부도체 특성을 보였다. LK-99의 복잡한 구조로 인해 여러 적외선 활성 포논들이 관측되었고, 근적외선 영역에서 약 1 eV 크기의 밴드 갭을 관측했다.  $\text{Cu}_2\text{S}$ 는 원적외선 영역에서 낮은 진동수로 접근할수록 반사율이 1로 접근하는 특성을 보였으나, 낮은 온도에서 약 93 meV 크기의 에너지 갭 또한

관측되었고 낮은 온도영역에서 부도체의 온도특성을 보였다. 적외선 영역에서 다수의 적외선 활성 포논들이 관측되었고, 온도가 높아질수록 포논들의 봉우리가 넓어져 포논들을 구분하기가 용이하지 않았다. 약 2.4 eV에서 밴드 갭이 관측되었다. 광학적 전도도로부터 추정된 Cu<sub>2</sub>S의 비저항은 수 mΩcm 정도의 비저항 값을 가지는 것으로 확인되었다. 결론적으로 적외선/광분광학 기술을 이용한 연구결과는 LK-99는 약 1.0 eV의 밴드 갭을 가진 부도체라는 것을 보여준다.

### ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by the National Research Foundation of Korea (NRFK Grant Numbers: 021R1A2C101109811, 2021R1A2C2010925, RS-2023-00248099, and 2021R1A2C1014319).

### REFERENCES

- [1] Dirk van Delft, "History and significance of the discovery of superconductivity by Kamerlingh Onnes in 1911," *Physica C*, vol. 479, pp. 30, 2012; H. Kamerlingh Onnes, "The resistance of pure mercury at helium temperatures," *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*; No. 120b, 1911.
- [2] [www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/ceremony-speech/](http://www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/ceremony-speech/).
- [3] J. Bardeen, et al., "Theory of superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 108, pp. 1175, 1957.
- [4] R. E. Glover, III and M. Tinkham, "Transmission of Superconducting Films at Millimeter-Microwave and Far infrared Frequencies," *Phys. Rev.*, vol. 104, pp. 844, 1956.
- [5] T. G. Bednorz and K. A. Muller, "Possible High *T<sub>c</sub>* Superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Z. Phys. B*, vol. 64, pp. 189, 1986.
- [6] Sukbae Lee, et al., "The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor," *arXiv:2307.12008*, 2023; Sukbae Lee, et al., "Superconductor Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O showing levitation at room temperature and atmospheric pressure and mechanism," *arXiv:2307.12037*, 2023.
- [7] H. Wu, L. Yang, et al., "Observation of abnormal resistance-temperature behavior along with diamagnetic Transition in Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-based composite," *arXiv:2308.05001*, 2023.
- [8] K. Guo, Y. Li, and S. Jia, "Ferromagnetic half levitation of LK-99-like synthetic samples," *Sci. China Phys., Mech* 66, pp. 107411, 2023.
- [9] P. Puphal, et al., "Single crystal synthesis, structure, and magnetism of Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>," *APL Mater.*, vol. 11, pp. 101128, 2023.
- [10] H. Singh, et al., "On the experimental evidence for possible superconductivity in LK99," *arXiv:2308.06589*, 2023.
- [11] Shilin Zhu, et al., "First order transition in Pb<sub>10-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (0.9<x<1.1) containing Cu<sub>2</sub>S," *arXiv:2308.04353*, 2023.
- [12] C. C. Homes, et al., "Technique for measuring the reflectance of irregular, submillimeter-sized samples," *Appl. Opt.*, vol. 32, pp. 2976, 1993.
- [13] F. Wooten, "Optical properties of solids," Academic Press, New York, 1972.
- [14] D. B. Tanner, "Optical effects in solids," Cambridge University Press, Cambridge, 2019.
- [15] J. Hwang, J. Yang, T. Timusk, and F. C. Chou, "Infrared conductivity of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: Evidence of gapped states," *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 024549, 2005.
- [16] João V. M. Lima, et al., "Anomalous diode behavior of Cu<sub>2</sub>S/SnO<sub>2</sub> p-n junction," *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, vol. 32, pp. 21804, 2021.
- [17] Madhuri Patil, et al., "Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>S Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition Method," *Procedia Manufacturing*, vol. 20, pp. 505, 2018.