

# Сверхпроводимость при высоких температурах: реальность и фальсификации.

## Часть 2. Почему южнокорейский LK-99 не признали сверхпроводником

Виктор Алексеев

Одним из последних ярких примеров несостоявшегося открытия сверхпроводимости при нормальных условиях стала история с веществом LK-99, названным так по первым буквам фамилий руководителей проекта Сукбэ Ли и Джи-Хун Кима. Группа южнокорейских учёных летом 2023 года разместила на сайте arXiv подробные результаты своих исследований, подтверждающих сверхпроводимость при температуре 127°C и атмосферном давлении синтезированного ими вещества LK-99. Детальное описание экспериментов не вызывало сомнений у мировой научной общественности. Однако попытки объяснить эти результаты поставили в тупик многих экспертов в области сверхпроводимости. Эта информация привела к взрыву в сетях комментариев и вопросов к авторам. Десятки лабораторий во всём мире попытались повторить эксперимент группы Ли Сукбэ. Однако никому не удалось получить точно такие же результаты, какие были опубликованы в южнокорейских препринтах.

Только совместные усилия лучших специалистов в области сверхпроводимости позволили установить, что LK-99 не является сверхпроводником. При этом резкий скачок удельного сопротивления объясняется фазовым переходом кристаллической структуры сульфида серы, содержащегося в виде примеси в образцах LK-99.

В первой части этой статьи было отмечено, что сверхпроводимость при комнатной температуре и нормальном давлении теоретически может полностью изменить современную науку и технику.

На сегодняшний день уже известно много случаев, когда сенсационные сообщения о новых сверхпроводниках публиковались без повторных длительных проверок. Нужно отметить, что все измерения эффектов сверхпроводимости проводятся с помощью крайне сложного современного оборудования на уровне фона аппаратуры. Поэтому для выявления полезной информации приходится использовать специальные математические методы обработки, позволяющие выявлять полезный сигнал из спектра шумов. В этом кроется одна из причин появления недостоверных сообщений.

Как пример такой ситуации можно привести статью индийских физиков, в которой сообщалось о сверхпроводимости при температуре и давлении окружающей среды в плёнках нано-

структурированного материала, состоящего из частиц серебра, внедрённых в золотую матрицу [1].

Однако тщательный анализ результатов измерений позволил экспертам сделать вывод, что всему виной была скрытая систематическая погрешность, искажающая конечные результаты. То есть была допущена ненамеренная ошибка.

Одним из последних ярких примеров несостоявшегося открытия сверхпроводимости при нормальных условиях стала история с «легендарным» веществом LK-99.

Исследовательская группа из Университета Сеула под руководством Сукбэ Ли и Джи-Хун Кима в 1999 году синтезировала компаунд из оксид-сульфата свинца ( $PbO \cdot PbSO_4$ ) и фосфида тримеди ( $Cu_3P$ ), который они назвали по первым буквам своих фамилий «LK-99». Это вещество авторы определили как новый сверхпроводник и подали в 2021 году заявку на его патент.

В 2023 году 30 апреля в журнале «Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology» группа корейских учёных в составе Сукбэ Ли, Джи-Хун Кима, Сонен Има, Сумин Ана, Ен-Ван Квона опубликовала статью, в которой сообщалось о наблюдении явления сверхпроводимости в соединении LK-99 при температуре 97°C и при атмосферном давлении [2].

В середине лета (22 июля) 2023 года Сукбэ Ли, Джи-Хун Ким и Ен-Ван Квон разместили на сайте arXiv в виде препринта подробные результаты своих исследований по сверхпроводимости LK-99.

В опубликованном препринте с громким названием «The First Room-Temperature Ambient-Pressure Superconductor» авторы Сукбэ Ли, Джи-Хун Ким и Ен-Ван Квон заявили, что им впервые в мире удалось синтезировать сверхпроводник, демонстрирующий эффект сверхпроводимости при атмосферном давлении и критической температуре выше комнатной  $T_{кр} \geq 400K$ , 127°C.

Сверхпроводимость LK-99 авторы этого препринта подтверждали достаточно подробными экспериментальными данными, среди которых главными были резкое падение сопротивления при температуре около 400 K и зафиксированный эффект Мейснера, проявлявшийся в слабой левитации.

При этом было представлено подробное описание не только процесса приготовления образцов, но также и использованного оборудования (установка для измерения электрических параметров; установка для измерений РФА; установка для измерения магнитных свойств на базе СКВИД; установка для измерения спектроскопических характеристик с помощью электронного парамагнитного резонанса; система измерения физических свойств «PPMS – DynaCool 9»; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопическая установка РФЭС) [3].

22 июля 2023 года объединённая исследовательская группа под руко-

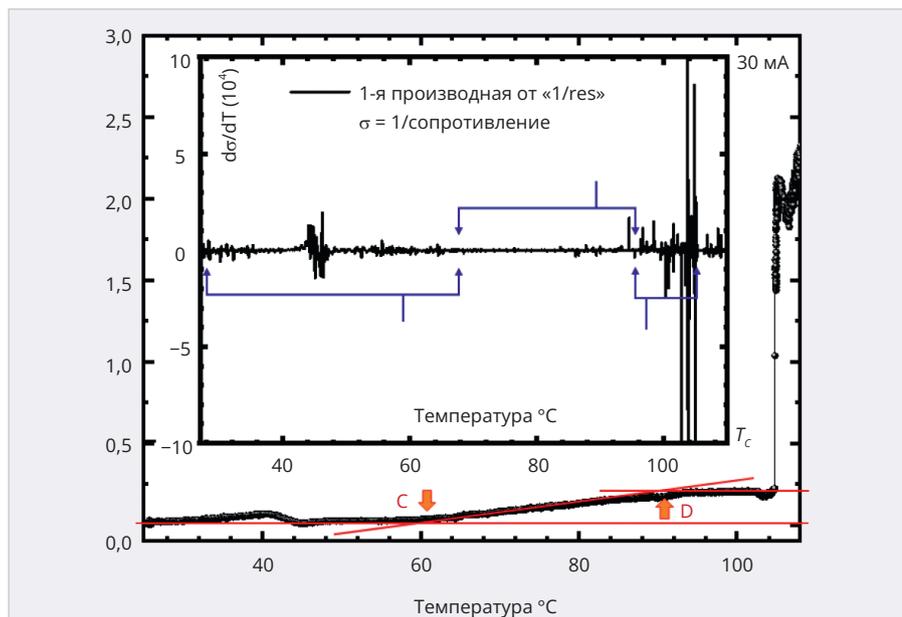


Рис. 1. Один из образцов LK-99 показал десятикратное падение удельного сопротивления с 0,02 до 0,002 Ом-см при достижении температуры  $d$  около 104°C

водством Сукбэ Ли, в которую вошли представители Quantum Energy Research Centre, ICT Basic Research Lab. ETRI, Department of Physics, College of William & Mary, Williamsburg, Nanyang University, разместила на сайте arxiv.org препринт, в котором была предоставлена дополнительная техническая информация. Например, подробно описывался эксперимент, в котором один из образцов LK-99 показал десятикратное падение удельного сопротивления с 0,02 до 0,002 Ом-см при достижении температуры около 104,8°C. Причём цифры были указаны авторами достаточно точно (рис. 1). Приведённое описание эксперимента не вызывало сомнений у экспертов. А вот попытки объяснить этот график поставили в тупик многих специалистов в области сверхпроводимости.

Кроме того, в этом препринте утверждалось, что эффект Мейснера (вытеснение внешнего магнитного поля из объёма сверхпроводника) подтверждается зафиксированным на видео эффектом левитации образца LK-99 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Также в препринте были приведены результаты измерений магнитного поля в процессе данного эксперимента [4]. Видео левитации LK-99 сразу появилось в Интернете и мгновенно стало вирусным [5]. На этих видео показано, как образец LK-99 одним краем приподнимается над поверхностью магнита (рис. 2)

В препринте была подробно описана трёхступенчатая методика синтеза LK-99. Для того чтобы понять, что произошло на самом деле, ниже приведено описание той методики с сохранением именно тех формул и химических названий, которые даны в оригинальном тексте южнокорейского препринта.

Согласно этой методике сначала из оксида свинца PbO и сернокислого свинца (Lead-II Sulfate) PbSO<sub>4</sub> был получен искусственный ланаркит (Lanarkite) Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> (молярная смесь 1/1, T = 725°C).

Затем при температуре 550°C и вакууме 10<sup>-5</sup> Торр синтезировали фосфид меди Cu<sub>3</sub>P из порошков Cu и P, взятых в молярной смеси 3/1.

Поликристаллические керамические образцы LK-99 получали методом твердофазного спекания искусственного ланаркита и фосфида меди



Рис. 2. Демонстрация «левитации» в качестве доказательства эффекта Мейснера в компаунде LK-99

под вакуумом 10<sup>-5</sup> Торр и температуре 925°C при различных длительностях процесса, варьирувавшемся от 5 до 20 часов.

Необходимо подчеркнуть, что сами южнокорейские авторы препринтов наблюдали вариации химического состава конечного продукта LK-99 от образца к образцу в зависимости от используемых параметров процесса (длительность, температура, вакуум, скорости нагрева и остывания).

На рис. 3 показаны дифракционные рентгеновские спектры образцов LK-99, полученные с помощью XRD (X-Ray Diffraction).

Химический состав LK-99 в первом приближении авторы определили формулой Pb<sub>9</sub>Cu(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O. Это соединение представляет собой искусственную модификацию природного минерала оксипироморфита (или апатита свинца) Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O, в котором около 25% ионов свинца Pb(II) замещены ионами меди Cu(II).

В представленном препринте отчетливо зафиксированы только пики, соответствующие: Pb(1) 137,39 eV; P 131,62 eV и 132,3 eV; O 529,31 eV; 529,9 eV, 530,58 eV, 531,49 eV; Cu(0) 932,05 eV, 951,91 eV; Cu(II) 933,78 eV и 954,03 eV.

Нужно сказать, что группа Сукбэ Ли неслучайно заинтересовалась LK-99.

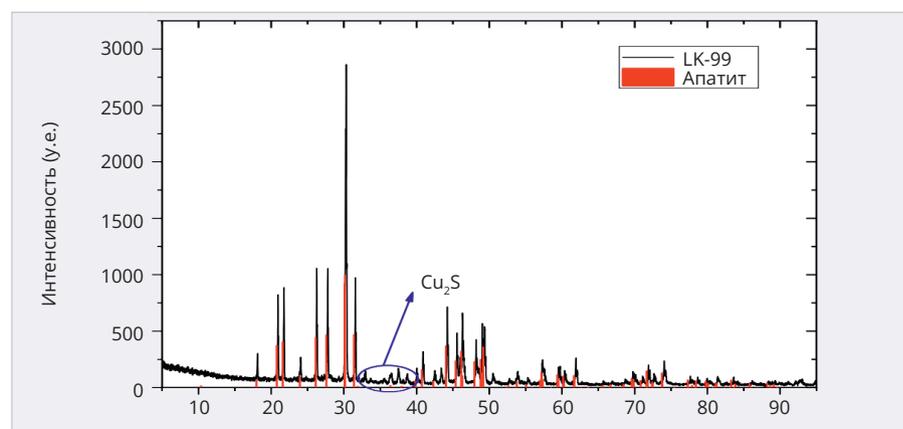


Рис. 3. Обработанные спектры образцов LK-99, полученные методом XRD (X-ray diffraction (XRD))

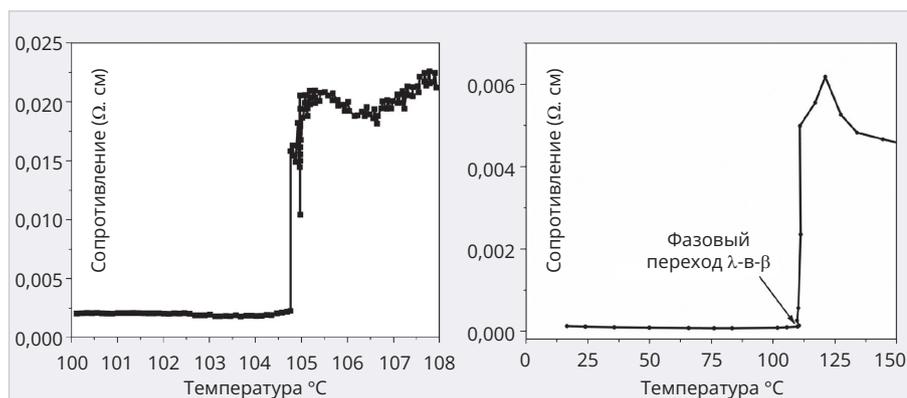


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления от температуры для LK-99 (левый рисунок) и сульфида меди (правый рисунок)

Входящие в состав этого искусственно-го минерала соединения меди наталкивали на мысль о сверхпроводимости в купратах, которую в 1986 году открыли Карл Мюллер и Йоханнес Беднорц, за что сразу же в 1987 году были удостоены Нобелевской премии по физике. Используя некоторые идеи из теории сверхпроводимости в купратах, Сукбэ Ли с сотрудниками предположили, что обнаруженные ими резкое уменьшение удельного сопротивления и частичная левитация в образцах LK-99 связаны с заменой ионов свинца на ионы меди. Такая модификация структурной решетки, по их мнению, вызвала возникновение квантовых ям в районе гетеропереходов между Pb(I) и кислородом.

Эти две публикации, естественно, привели к взрыву комментариев и вопросов. Особенно впечатляющими в южнокорейских препринтах были результаты потери удельного сопротивления (рис. 1) и видео левитации (рис. 2).

Следует сказать несколько дополнительных слов про сайт arXiv. Это сайт с полностью открытым доступом, поддерживаемый администрацией Корнеллского университета (США), предназначенный для обмена препринтами, которые представляют собой черновые версии ещё не опубликованных статей об экспериментальных или теоретических результатах в области естественных наук. Поэтому любой желающий может разместить на этом сайте свою работу с целью узнать мнение мировых экспертов о её научной ценности. Кроме того, подобная система быстрого оповещения научного мира о своих достижениях позволяет закреплять за собой первенство открытия. Важно то, что непосредственно перед публикацией статьи не рецензируются. Однако статьи прохо-

дят достаточно строгую проверку модераторами после размещения на сайте. При этом любой зарегистрировавшийся на сайте специалист может высказать своё отношение к статье, размещённой на сайте arXiv.

Одними из первых сомнения относительно химического состава и формулы образца LK-99, опубликованного в южнокорейских препринтах, высказали российские физики из «Центра высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов имени В.Л. Гинзбурга», ФИАН. В научном мире хорошо известны и по достоинству оценены исследования по сверхпроводимости искусственных компаундов, которые проводятся в Физическом Институте Академии наук РФ (ФИАН) [6].

В предложенной корейскими учёными реакции взаимодействия  $Pb_2SO_5$  и  $Cu_3P$  российские учёные усомнились в объявленном соотношении меди и фосфора в конечном образце LK-99. Кроме того, степень окисления в конечном образце у фосфора 5+, а у меди 2+ свидетельствует о наличии в полученном LK-99 примеси, которая принимала электроны в процессе восстановления. Например, таким элементом могла бы быть сера [7].

Многие исследователи, пытавшиеся повторить схему синтеза, предложенную Сукбэ Ли с сотрудниками, отмечали несбалансированность последней ступени реакции с образованием LK-99. Количество атомов свинца, меди и серы не совпадало в правой и левой частях уравнения реакции твердофазного спекания искусственного ланаркита и фосфида меди. Это говорит о том, что при остывании, для того чтобы система пришла в равновесие, должны образовываться какие-то дополнительные соединения.

Десятки лабораторий во всём мире пытались повторить эксперимент группы Сукбэ Ли. Однако никому не удалось получить точно такие же результаты, какие были опубликованы в корейских препринтах. В этой статье отметить все появившиеся за прошедший год статьи на эту тему не представляется возможным, поэтому ниже рассмотрены только основные работы, позволившие объяснить результаты экспериментов южнокорейских учёных.

Более подробный анализ истории с LK-99 можно найти, например, на сайте [8], где проанализировано около сотни публикаций, посвящённых LK-99.

Известный специалист по сульфидам меди из Университета Иллинойса Прашант Джайн сразу связал температуру 104,8°C, приведённую южнокорейской группой в качестве критической температуры сверхпроводимости LK-99, с температурой фазового перехода  $Cu_2S$ .

Сульфид меди – это очень интересное соединение, которое может принимать различные кристаллические формы в зависимости от степени окисления меди, вплоть до самых экзотических [9].

При температуре 104°C сульфид меди переходит из одного фазового состояния «γ-фаза  $Cu_2S$ » с моноклинной/псевдоорторомбической кристаллической структурой в другое фазовое состояние «β-фаза  $Cu_2S$ » с гексагональной кристаллической структурой. При этом резко меняются такие физические характеристики вещества, как, например, теплопроводность и удельное электрическое сопротивление.

Температура фазового перехода γ-β, равная 104°C, практически совпадает с температурой 104,8°C, при которой, как утверждает группа Сукбэ Ли, синтезированный ими LK-99 демонстрирует резкое падение удельного сопротивления [10].

На рис. 4 показаны зависимости удельного сопротивления от температуры для LK-99, полученного по данным, представленным группой Сукбэ Ли (левый рисунок), и сульфида меди (правый рисунок) [11].

Кроме того, графики зависимости удельной теплоёмкости при постоянном давлении, как и функции температуры, приведённые в препринтах южнокорейских исследователей для LK-99, демонстрируют λ-образную особенность, которая, однако, более характерна для сульфида меди (I).

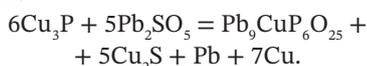
На основании этих данных Прашант Джайн, химик из Университета Иллинойса (University of Illinois at Urbana-Champaign), предположил, что приведённые в препринтах группы Сукбэ Ли результаты резких скачков удельного сопротивления, теплоёмкости и намагниченности LK-99, скорее всего, обусловлены сульфидом меди (Copper Sulfide  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), возникающим как побочный примесный продукт в отмеченной выше неравновесной реакции синтеза LK-99.

Поэтому для однозначного решения вопроса о сверхпроводимости LK-99 необходимо проведение тщательного тестирования образцов, не содержащих сульфида меди.

Идея «балансирующих остатков» была проверена другими исследователями, которые обратили особое внимание на примеси сульфида меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) в рентгеновском спектре образца LK-99, представленном в южнокорейском препринте (рис. 3) [12].

В другой работе [13] использовалась методика синтеза LK-99, общая схема которой была описана Сукбэ Ли. Однако были несколько изменены параметры, для того чтобы в максимально возможной степени снизить содержание примесей сульфида серы в конечном образце. С этой целью были использованы особо чистые препараты и специальное химическое оборудование. С помощью рентгеновского спектрометра PXRD (Powder X-Ray Diffraction – PXRD) осуществлялся контроль чистоты полученного вещества на каждом шаге синтеза. На последнем этапе два прекурсора  $\text{Cu}_3\text{P}$  и  $\text{Pb}_2\text{SO}_5$ , взятые в стехиометрическом соотношении 6:5, герметизировались в кварцевой трубке и нагревались в течение 10 часов при  $925^\circ\text{C}$ . В результате были получены небольшие поликристаллические кусочки LK-99.

Химическая чистота синтезированного образца LK-99 была тщательно проверена с помощью дифракционного рентгеновского анализа. Сравнение полученных в этой работе спектров с аналогичными данными других публикаций позволили говорить, что был синтезирован практически чистый образец LK-99, не содержащий примесей. При этом наиболее возможным представляется следующий вариант сбалансированной реакции:



Здесь в качестве «балансирующего компонента» выступает  $\text{Cu}_2\text{S}$ , которое представляет собой твёрдое нерастворимое в воде и этаноле вещество. Следует отметить, что авторы этой очень тщательной и аккуратной с научной точки зрения работы однозначно утверждают, что полученное в результате вещество типа LK-99 не обладало ни одним из признаков сверхпроводника, о которых сообщалось в препринтах группы Сукбэ Ли. Не было обнаружено никаких элементов левитации. Образец LK-99 неподвижно лежал на сильном постоянном магните.

При этом изотермические измерения намагничивания (Isothermal Magnetization – МН) и измерения М-Т при 280К показали, что полученное в этом эксперименте вещество типа LK-99 обладает некоторыми свойствами диамагнетика [14, 15].

Во многом прояснить ситуацию помогла статья группы физиков из Академии Наук Китая (CAS), в которой они подробно описали свои результаты, показывающие однозначную зависимость содержания примесей  $\text{Cu}_2\text{S}$  в конечных образцах LK-99 от параметров процесса на разных этапах синтеза.

Опуская подробное описание данной методики, приведённое в оригинальной статье, отметим только основные отличительные черты этих экспериментов. Так, отжиг прекурсоров на последнем этапе синтеза проводился в различных режимах либо в вакууме, либо на воздухе. Химический состав конечного продукта LK-99 определялся с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа на спектрометре с источником рентгеновского излучения Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Удельное сопротивление измеряли стандартным 4-зондовым методом в диапазоне от 2К до 400К в системе PPMS производства фирмы Quantum Design. Результаты экспериментов показали, что образцы, отожжённые в вакууме, содержали примерно 5%  $\text{Cu}_2\text{S}$ . При этом их удельное сопротивление плавно увеличивалось по мере снижения температуры ниже 400 К. В другой серии образцов, которые нагревались на воздухе, содержалось уже около 70%  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Важно то, что удельное сопротивление таких образцов резко падало почти на четыре порядка при температуре около  $112^\circ\text{C}$  (385К). Однако оно останавливалось на нижней границе и не достигало нуле-

вого значения, что могло бы характеризовать эти образцы как сверхпроводники. Полученные результаты были очень близки к той ситуации, которая была описана в препринтах Сукбэ Ли.

В своём заключении учёные из CAS объяснили резкое падение удельного сопротивления структурным фазовым переходом  $\text{Cu}_2\text{S}$  из  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу при снижении температуры ниже  $112^\circ\text{C}$  [16].

Многие авторы отметили, что магнитные свойства образцов LK-99, синтезированных по разным схемам, сильно зависели от содержания в них сульфидов серы.

Так, например, авторы статьи [17] получили методом твёрдофазного спекания поликристаллические керамические образцы типа LK-99. Порошковый рентгеновский дифракционный анализ показал, что основными компонентами этих образцов были  $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Некоторые крохотные чешуйчатые фрагменты этих образцов приподнимались одним концом в общем слое измельчённой смеси, нанесённой на мощный неодимовый магнит  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Измерения намагниченности этих микрофрагментов LK-99 показали, что они содержат ферромагнитные включения. Однако авторы этой статьи не обнаружили ни наличия эффекта Мейснера, ни достижения нулевого сопротивления, свидетельствующих о реальном эффекте сверхпроводимости.

Несбалансированность реакции на последней стадии синтеза LK-99, выполненного точно по оригинальной схеме Сукбэ Ли, приводила к тому, что в разных лабораториях при различных режимах получались образцы, обладающие разными свойствами. Одни образцы LK-99 вообще не чувствовали внешнего магнитное поле, другие реагировали на него аналогично тому, как это демонстрируют диамагнетики, которые намагничиваются против направления внешнего поля [18]. Данное свойство при сильных полях, комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении обеспечивает эффект диамагнитной левитации, который никак не связан со сверхпроводимостью [19].

Многочисленные исследования, последовавшие за упомянутыми выше публикациями, показали, что образцы типа LK-99, синтезированные различными методами, в основном демонстрировали парамагнитные или диамагнитные свойства [20].

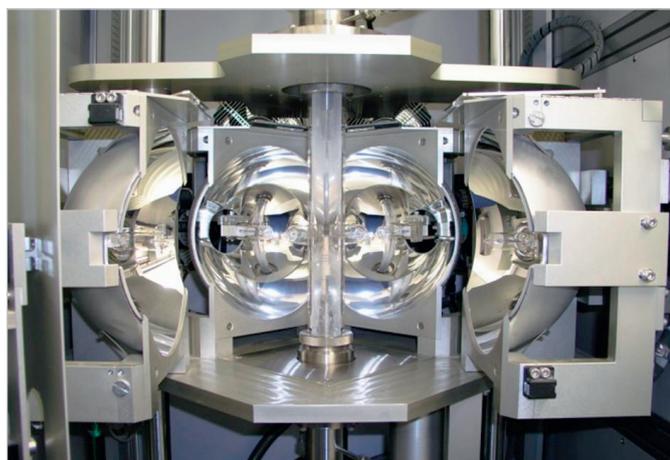


Рис. 5. Установка для выращивания монокристаллов с использованием «технологии подвижной зоны расплава» (TSFZ- T-10000-H-VI-VP, CSI Japan)

Таким образом, на определённом этапе исследований было установлено, что «странные свойства» образцов типа LK-99 обусловлены примесями сульфидов меди. Поэтому дальнейшие исследования были связаны с поиском вариантов синтеза, которые позволяли получить чистый образец без примеси  $Cu_2S$ .

Немецкие химики из Университета Дрездена экспериментально проверили варианты синтеза, исключаяющие промежуточные этапы с присутствием серы. В своих экспериментах они проверяли перечисленные ниже реакции [21]: а)  $9PbO + CuO + 3P_2O_5 \rightarrow Pb_9Cu(PO_4)_6O$ ; б)  $3Pb_3(PO_4)_2 + CuO \rightarrow Pb_9Cu(PO_4)_6O$ ; в)  $8Pb_3(PO_4)_2 + Cu_3(PO_4)_2 + 3PbO \rightarrow 3Pb_9Cu(PO_4)_6O$ ; г)  $9PbO + CuO + 6NH_4H_2PO_4 \rightarrow Pb_9Cu(PO_4)_6O + 6NH_3 + 9H_2$ .

Синтез в вариантах «а» и «б» проводился в вакуумированных кварцевых трубках при температуре  $925^\circ C$  и временем выдержки 10–20 ч.

В случаях «в» и «г» спекание проводилось в воздушной атмосфере в платиновых тиглях при тех же условиях нагрева.

Моноклинный  $Pb_3(PO_4)_2$  и триклинный  $Cu_3(PO_4)_2$  были получены с помощью прямых стехиометрических реакций  $(NH_4)_2HPO_4$  с  $PbO$  и  $CuO$  соответственно.

При этом были предприняты исключительные меры предосторожности, позволившие избежать любого возможного загрязнения образцов посторонними примесями. Например, использовались титановые тигли, кварцевые трубки и химикаты с чистотой 99,99%, а также предварительная проверка чистоты с помощью PXRD.



Рис. 6. Использование технологии «плавающей зоны» (floating zone) позволило получить химически чистые по всему объёму образцы: оптически прозрачные монокристаллы LK-99 [24]

Рентгеноструктурный анализ показал, что во всех четырёх вариантах отсутствовала фаза оксиапатита свинца, образующаяся только при использовании в качестве прекурсора  $PbSO_4$  или  $Pb_2OSO_4$ .

Для образцов «а» и «б» характерными были в основном моноклинные фазы  $Pb_3(PO_4)_2$  и  $Pb_3Cu_3(PO_4)_4$  с очень мелкими непрозрачными кристаллами серого цвета.

В образце «в» преобладающими были фазы  $Pb_9(PO_4)_6$  и  $Pb_3Cu_3(PO_4)_4$  с конечными прозрачными кристаллами зелёного цвета.

Образец «г» имел конечные кристаллы жёлтого цвета с преобладающими фазами  $Pb_8O_5(PO_4)_2$ .

Было замечено, что в некоторых образцах варианта «г» несколько крошечных чешуек в присутствии мощного магнита располагались вертикально. Элементный анализ этих частиц показал, что они содержат следы железа на своей поверхности. Авторы статьи предполагают, что наиболее вероятным источником загрязнения железом стало использование металлического шпателя для взвешивания образца. В других вариантах этот эффект не был замечен.

Ни в одном из рассмотренных вариантов не было обнаружено скачков удельного сопротивления и плотности.

В середине августа 2023 года группа учёных из Института Макса Планка под руководством Паскаля Пуфяля, эксперта по выращиванию монокристаллов, опубликовала препринт с результатами синтеза монокристаллов  $Pb_{10-x}Cu_x(PO_4)_6O$  [22].

Паскаль Пуфаль является экспертом по выращиванию монокристал-

лов с использованием «технологии подвижной зоны расплава» (Traveling Solvent Floating Zone – TSFZ). Эта технология, по существу, представляет собой модернизированный метод зонной плавки.

В этом методе не используются плавающие тигли, что очень удобно для выращивания монокристаллов химически активных материалов с высокими температурами плавления. В современных печах TSFZ прекурсоры размещены внутри питающего и затравочного стержней, которые расположены на небольшом расстоянии друг от друга внутри нагревательного цилиндра.

Зона плавления разогревается внешними галогенными излучателями через специальные окна и удерживается между питающим и затравочным стержнями за счёт собственного поверхностного натяжения.

Галогенные лампы позволяют фокусировать излучение в узкую полосу вокруг материала и нагревать до нужной температуры. После того как небольшой участок стержня расплавлен, плавающую зону перемещают с помощью галогенных ламп с очень маленькой скоростью. При этом монокристалл выращивается на затвердевающем конце зоны плавления. На рис. 5 показана коммерческая установка для выращивания монокристаллов методом TSFZ T-10000-H-VI-VP, CSI Japan [23].

Применение TSFZ позволило полностью исключить использование при синтезе соединений серы и тем самым гарантировать отсутствие примеси  $Cu_2S$ , вызывающей скачок удельного сопротивления при структурном фазовом переходе. Кроме того, метод TSFZ обеспечивал максимальную защи-

ту также и от других внешних загрязнений в процессе выращивания кристаллов.

Порошок-прекурсор готовили в виде стехиометрической смеси  $9\text{PbO}/1\text{CuO}/9\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , которую в глинозёмных тиглях запекали в печи при  $750^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Затем после шлифовки ещё раз помещали в печь на 10 ч при той же температуре.

Из приготовленных таким образом прекурсоров были сделаны питающие и заправочные стержни. Эти стержни помещали в цилиндрический реактор печи TSFZ (Crystal System Corporation CSC FZ-T-10000), заполненный аргоном особой чистоты. В процессе синтеза поддерживалась скорость перемещения зоны плавления 1 мм/ч. В результате были получены фазово-чистые по всему объёму оптически прозрачные фиолетовые монокристаллы с уровнем легирования медью, близкой к единице (рис. 6). Порошковый рентгеноструктурный анализ измельчённого кристалла показал фазово-чистый состав  $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  с гексагональной структурой P63/m (пространственная группа № 176).

Этот монокристалл, полностью свободный от посторонних примесей, является изолятором с сопротивлением в миллионы Ом, что слишком много для проведения стандартного теста сверхпроводимости с потерей удельного сопротивления. Образцы из всех партий демонстрировали незначительный ферромагнетизм и диамагнетизм. Никаких признаков даже частичной левитации не было обнаружено.

В одной из последних работ относительно LK-99 (2024 г.) [25] образцы типа LK-99, синтезированные по методике, описанной в оригинальном препринте Сукбэ Ли, были исследованы методами рентгеновской дифракции и нейтронной спектроскопии. В результате этих экспериментов авторы установили, что кристаллическая структура основной фазы образцов имеет гексагональную структуру с пространственной группой P63/m, а также наличие примесных фаз Cu и  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Место замещения Cu соответствует узлам в основном Pb1 (6h) и Pb2 (4f). В исследованном температурном диапазоне от 10 до 300 К не наблюдалось явных структурных искажений, вызванных легированием медью. В образцах LK-99 диамагнитный сигнал сопровождался слабой ферромагнитной составляющей при 2К.

Измерения неупругого рассеяния нейтронов не выявили магнитных

возбуждений при энергиях до 350 мэВ. В спектре возбуждений этого материала не было никаких признаков сверхпроводимости.

Таким образом, в результате объединённых усилий ведущих специалистов мира было достигнуто общее мнение о том, что LK-99 не является сверхпроводником ни при каких температурах, а чистый монокристалл этого вещества, не содержащий посторонних примесей, представляет собой классический тип изолятора с удельным сопротивлением в десятки МОм [24].

Основной причиной, вызвавшей иллюзию эффекта сверхпроводимости, была примесь сульфида меди, образующегося в конечном продукте LK-99 при синтезе по схеме, предложенной Сукбэ Ли. Кроме того, эта примесь  $\text{Cu}_2\text{S}$  вызывала резкое падение удельного сопротивления за счёт фазового изменения кристаллической структуры при температуре в районе  $104^\circ\text{C}$ . Явление неполной левитации в микроскопических образцах обусловлено примесями магнитных материалов.

По состоянию на конец мая 2024 года ни один из рассмотренных препринтов Сукбэ Ли не прошёл рецензирование.

Корейское научно-исследовательское объединение по криогенике и сверхпроводимости учредило комитет по проверке истории с LK-99, в который вошли физики и химики из Сеульского национального университета, Университета Сонгюнган и Университета науки и технологий Пхохан.

Предварительные очень осторожные выводы этого комитета говорят о том, что препринты, написанные группой Ли, не доказывают сверхпроводимость LK-99 [26].

Сами авторы нашумевших препринтов отметили, что опубликованные ими данные были недостаточно проверены и требуют дальнейших исследований [27].

К чести авторов этого нашумевшего «открытия» нужно сказать, что они не пытались оправдываться формальными ответами на задаваемые вопросы. Вместе с другими учёными команда Сукбэ Ли всячески способствовала поиску правильной трактовки своих экспериментальных данных.

Следует обратить внимание на то, что с материалами типа LK-99 всё не так просто и однозначно. Несмотря на то что международная научная общественность не признала LK-99 сверхпроводником, он продолжает демонстриро-

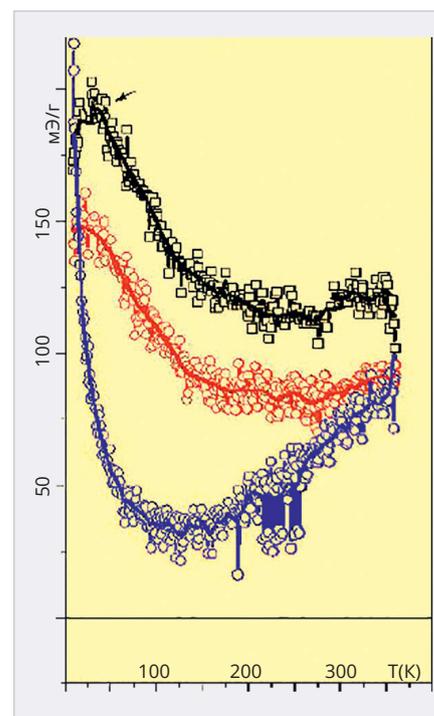


Рис. 7. Зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле 200 эрстед (чёрная кривая – измерение ZFC до включения магнита, создающего поле; красная и синяя кривые, соответственно, – измерения ZFC и FC после включения магнита, создающего поле)

вать новые удивительные свойства. Так, например, китайская объединённая исследовательская группа, в которую входят учёные из Института технологического проектирования Китайской академии наук, а также шести крупнейших университетов, продолжает исследовать вещества типа LK-99. В январе 2024 года эта группа опубликовала препринт, в котором описано обнаруженное ими свойство образцов медьзамещённого апатита свинца (Copper-Substituted Lead Apatite – CSLA) проявлять как диамагнитные, так и парамагнитные свойства при охлаждении ниже 250К. При этом было зарегистрировано заметное различие между измерениями с охлаждением в нулевом поле (Zero Field Cooling – ZFC) и охлаждением в мощном магнитном поле (Field-Cooling – FC).

В магнитном поле (25 эрстед) образцы проявляли диамагнитные свойства, а при охлаждении в магнитном поле образцы вели себя, как парамагнетики. На рис. 7 показаны кривые зависимости намагниченности (DC Magnetization) от температуры в магнитном поле с напряжённостью 200 эрстед.

На этом графике ось ординат – намагничённость в единицах  $\text{micro emu/g}$  (электромагнитные единицы на грамм в минус шестой степени); ось абсцисс – температура в градусах Кельвина.

Эти кривые напоминают типичные петли гистерезиса, характерные для сверхпроводников. Намагничённость начинает меняться при температуре в районе 100К. Существует также точка поворота около 250К, аналогичная критической температуре для сверхпроводников. При достижении температуры ниже 50К кривые становятся похожими на зависимости остаточной намагничённости, наблюдаемые в купратных сверхпроводниках [28].

Таким образом, изучение свойств ЛК-99 продолжается и, возможно, принесёт в будущем немало сюрпризов.

Хорошо известно, что в науке каждый результат, даже если он оказался бесполезным или был признан ошибочным, тем не менее потенциально способствует дальнейшим революционными открытиями.

К сожалению, этого нельзя сказать в случае с другой историей, автором

которой является преподаватель Университета Рочестера Ранга Диас, который в марте 2023 года заявил, что обнаружил сверхпроводник, способный работать при комнатной температуре. Ему удалось опубликовать свои статьи в Nature, одном из наиболее авторитетных научных журналов в мире. Когда ему стали задавать вопросы, он их игнорировал, но активно отстаивал свою позицию в других изданиях и выступлениях на семинарах и конференциях. Для того чтобы уличить Диаса в фальсификации и лжи, понадобилось проведение специального расследования, результаты которого недавно были опубликованы. Эта история будет описана в третьей части статьи.

### Литература

1. URL: <https://arxiv.org/vc/arxiv/papers/1807/1807.08572v1.pdf>.
2. URL: <https://journal.kci.go.kr/jkcgct/archive/articleView?artiId=ART002955269>.
3. URL: <https://arxiv.org/abs/2307.12008>.
4. URL: <https://arxiv.org/abs/2307.12037>.
5. URL: [www.bit.ly/4c0YcPr](http://www.bit.ly/4c0YcPr).
6. URL: [www.bit.ly/3yOSjXm](http://www.bit.ly/3yOSjXm).
7. URL: <https://bit.ly/4aH2jPY>.
8. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/LK-99>.
9. URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-11229-2>.
10. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.3c05684>.
11. URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1951JPSJ....6..428H/abstract>.
12. URL: <https://arxiv.org/pdf/2307.16402>.
13. URL: <https://arxiv.org/pdf/2308.03544>.
14. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.3c05684>.
15. URL: <https://arxiv.org/pdf/2308.05222>.
16. URL: <https://arxiv.org/pdf/2308.04353>.
17. URL: <https://arxiv.org/pdf/2308.03110>.
18. URL: <https://arxiv.org/abs/2308.01723>.
19. URL: <https://bit.ly/4br2bF1>.
20. URL: <https://arxiv.org/pdf/2307.16402>.
21. URL: <https://arxiv.org/pdf/2308.05776>.
22. URL: <https://arxiv.org/pdf/2308.06256>.
23. URL: <https://www.psi.ch/en/lmx-ssc/equipment>.
24. URL: <https://www.nature.com/articles/d41586-023-02585-7>.
25. URL: <https://arxiv.org/pdf/2401.08834>.
26. URL: <https://www.kedglobal.com/tech,-media-telecom/newsView/ked202308020020>.
27. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/LK-99>.
28. URL: <http://arxiv.org/pdf/2401.00999>. 



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

# ЭЛЕКОНД

РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО КОНДЕНСАТОРОВ

<p><b>Оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы K50-...</b>                      Номинальное напряжение, <math>U_{ном}</math>, В,                      Номинальная ёмкость, <math>C_{ном}</math>, мкФ,                      Диапазон температур среды при эксплуатации, <math>T_{ср}</math>, °С</p>	<p>3,2 ... 485                      1,0 ... 470 000                      -60 ... 125</p>	
<p><b>Объёмно-пористые танталовые конденсаторы K52-...</b>                      Номинальное напряжение, <math>U_{ном}</math>, В,                      Номинальная ёмкость, <math>C_{ном}</math>, мкФ,                      Диапазон температур среды при эксплуатации, <math>T_{ср}</math>, °С</p>	<p>3,2 ... 200                      1,5 ... 60 000                      -60 ... 175</p>	
<p><b>Оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы K53-...</b>                      Номинальное напряжение, <math>U_{ном}</math>, В,                      Номинальная ёмкость, <math>C_{ном}</math>, мкФ,                      Диапазон температур среды при эксплуатации, <math>T_{ср}</math>, °С</p>	<p>2,5 ... 63                      0,033 ... 2 200                      -60 ... 175</p>	
<p><b>Суперконденсаторы K58-...</b>                      Номинальное напряжение, <math>U_{ном}</math>, В,                      Номинальная ёмкость, <math>C_{ном}</math>, Ф,                      Диапазон температур среды и эксплуатации, <math>T_{ср}</math>, °С</p>	<p>2,5 ... 2,7                      1,0 ... 4 700                      -60 ... 65</p>	
<p><b>Накопители электрической энергии на основе модульной сборки суперконденсаторов НЭЭ, МИК, МИЧ, ИТИ</b>                      Номинальное напряжение, <math>U_{ном}</math>, В,                      Номинальная ёмкость, <math>C_{ном}</math>, Ф,                      Диапазон температур среды при эксплуатации, <math>T_{ср}</math>, °С</p>	<p>5,0 ... 48                      0,08 ... 783                      -60 ... 65</p>	

Россия, 427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул, ул. Калинина, 3  
 Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53  
 e-mail: [elecond-market@elcudm.ru](mailto:elecond-market@elcudm.ru), [www.elecond.ru](http://www.elecond.ru)


Реклама