

Cu/S-Pb₃(PO₄)₂ 강탄성 도메인 경계에서 초전도 및 기능성 전자상태의 가능성

우리는 수십 년간 축적된 강탄성 도메인 및 도메인 경계 연구를 조사하는 과정에서 매우 흥미로운 연구의 흐름을 포착했습니다.

강탄성 도메인 경계는 단순히 두 결정영역을 구분하는 경계가 아닙니다.

변형률과 도펀트, 전하 캐리어 및 국소 극성이 결합하면서 벌크에는 존재하지 않는 전도성·자기성·광전기적 특성과 초전도 상태까지 형성될 수 있는 기능성 공간입니다.

우리는 이러한 선행연구를 바탕으로 Cu와 S가 도입된 Pb₃(PO₄)₂의 강탄성 도메인 경계에서 반도체 기능성과 국소 초전도 상태가 발현될 수 있다는 가설을 검증하고 있습니다.

강탄성 도메인 경계의 기능성

강탄성 도메인 경계에서는 벌크와 다른 물리적·화학적 특성이 나타날 수 있습니다.

도메인 경계 중심에는 큰 변형률과 변형률 구배가 집중되며, 이에 따라 벌크 평균구조와 다른 국소 대칭성 및 원자배열이 형성될 수 있습니다.

도메인 경계는 벌크와 다른 화학퍼텐셜과 결합 형성에너지를 가지므로 특정 도펀트, 산소공공 및 격자결함이 선택적으로 이동하거나 안정화될 수 있습니다.

도메인 경계에 집중된 도펀트와 결합은 원자의 산화상태, 전하분포, 캐리어 농도, 결합환경 및 스핀상태를 변화시킬 수 있습니다.

이러한 국소 전자구조 재편성은 벌크에는 존재하지 않는 극성, 전도성, 자기적 응답, 광전기적 특성, 반도체 기능성 및 초전도 상태를 형성할 수 있습니다.

강탄성 계열에서 보고된 실제 초전도 사례

산소 결손을 갖는 WO_{3-x}에서는 벌크와 구별되는 고전도성 쌍정벽이 관찰되었으며, 이 도메인벽에서 약 3 K의 sheet superconductivity가 보고되었습니다.

또한 Na 증기와 반응시킨 WO_3 에서는 Na가 쌍정벽을 따라 우선적으로 이동하고 집적되는 현상이 관찰되었습니다.

이는 강탄성 도메인 경계가 도펀트의 이동경로이자 국소 농축영역으로 작용할 수 있음을 보여주는 직접적인 사례입니다.

별도의 sodium tungsten bronze 연구에서는 Na_xWO_3 의 벌크 초전도성이 약 0.57 K에서 처음 보고되었습니다.

표면에 Na가 도입된 WO_3 에서는 약 91 K 이하에서 20–150 nm 크기의 국소 초전도성 섬이 관찰되었으며, 이 영역들은 시료 표면의 약 10%를 차지하고 나머지 영역은 절연성을 유지하는 것으로 보고되었습니다.

산소 결손을 갖는 $\text{WO}_{2.90}$ 에서는 약 80 K의 필라멘트형 초전도 후보 신호가 보고되었으며, Li 삽입 후 그 특징적 온도가 약 94 K까지 증가하였습니다.

연구진은 이러한 국소 상태가 전하 캐리어가 풍부한 결정학적 shear plane과 연관된 것으로 해석하였습니다.

이 연구들은 도펀트와 결함이 공간적으로 집중된 제한된 구조영역이 벌크 전체로 퍼콜레이션되지 않은 국소 초전도 상태의 형성 공간으로 작용할 수 있음을 보여줍니다.

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 주목하는 이유

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 약 453 K에서 고온 삼방정계로부터 저온 단사정계로 구조상전이하며 강탄성 쌍정 도메인을 형성하는 대표적인 강탄성 물질입니다.

Salje와 동료들의 연구에서는 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 도메인 경계가 나노미터 규모의 국소 구조영역을 형성하며, 벌크 평균구조와 다른 구조적·화학적 특성을 가질 수 있음이 보고되었습니다.

2012년 Salje의 비교자료에서 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 전체 쌍정벽 폭 (2w)는 TEM에서 약 0.8 nm, X선 회절에서 1.3 nm 미만으로 정리되었습니다.

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 벌크는 반전대칭을 갖는 비극성 강탄성체이지만, w 및 w' 도메인 경계에서는 벌크에 존재하지 않는 국소 극성이 직접 관찰되었습니다.

또한 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 를 도입하면 도메인 경계의 이차조화파 신호가 크게 증가하며

국소 극성이 강화되는 것으로 보고되었습니다.

이 결과는 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 도메인 경계 기능성이 원소 도입을 통해 제어될 수 있음을 보여주는 중요한 선행 근거입니다.

우리의 $\text{Cu/S-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 가설

우리는 이러한 선행연구를 기반으로 다음 가설을 검증하고 있습니다.

Cu와 S가 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 에 도입되면 일부 도펀트와 관련 결합이 강탄성 도메인 경계에 선택적으로 집중될 수 있습니다.

Cu/S 도입은 Pb와 Cu의 국소 배위환경, 산화상태, 전하분포 및 캐리어 상태를 변화시킬 수 있습니다.

Cu/S 도입에 따른 결합환경 변화는 도메인 경계에서 형성되는 국소 극성과 내부 전기장에 영향을 줄 수 있습니다.

Cu와 S의 도입은 PO_4 사면체의 회전, Pb-O 및 Cu-O 배위, 산소 결합각과 결합거리 및 단사정계 격자변형을 변화시킬 수 있습니다.

이러한 구조변형과 전자상태 재구성이 도메인 경계에 집중되면 벌크와 구별되는 저차원 전도경로, 비선형 전도, 기능성 반도체 특성 및 국소 초전도 상태가 형성될 수 있습니다.

즉, 우리가 제시하는 핵심 가설은 다음과 같습니다.

Cu/S가 도입된 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 강탄성 도메인 경계는 변형률, 국소 극성, 도펀트 및 전하 캐리어가 결합된 기능성 전자상태의 형성 공간이며, 이 영역에서 반도체적 기능성과 국소 초전도성이 발현될 수 있다.

현재 우리는 X선 회절에서 결정성 2차상이 검출되지 않은 Cu/S 도입 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 대상으로 결정구조, 화학적 결합상태, 전기수송, 자기특성 및 전자구조를 분석하고 있습니다.

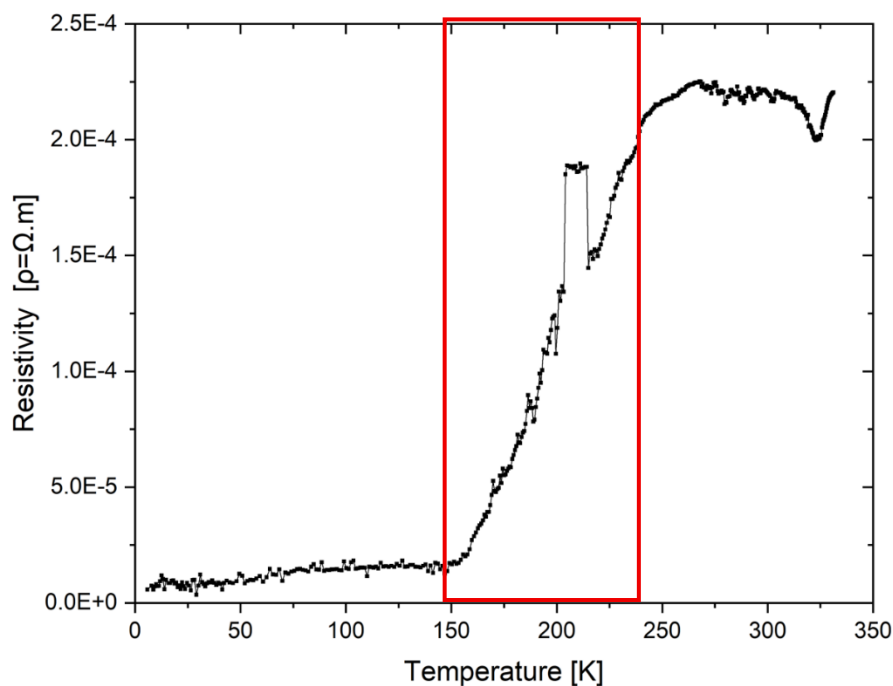
벌크 시료에서 관찰된 구조적 변형, 비선형 전도전환, 온도 의존적 열이력 및 약한 자기응답을 기반으로 도메인 경계 전자상태를 연구하고 있으며,

후속 박막 연구에서는 도메인 구조와 국소 전도경로의 공간적 상관관계를 검증할 계획입니다.

우리는 강탄성 도메인 경계가 단순한 결정 결함이 아니라, 새로운 전도·극성·자기·초전도 기능을 설계할 수 있는 저차원 물질 플랫폼이라고 보고 있습니다.

현재까지 주요 실험 결과

150~220K 저항 드롭



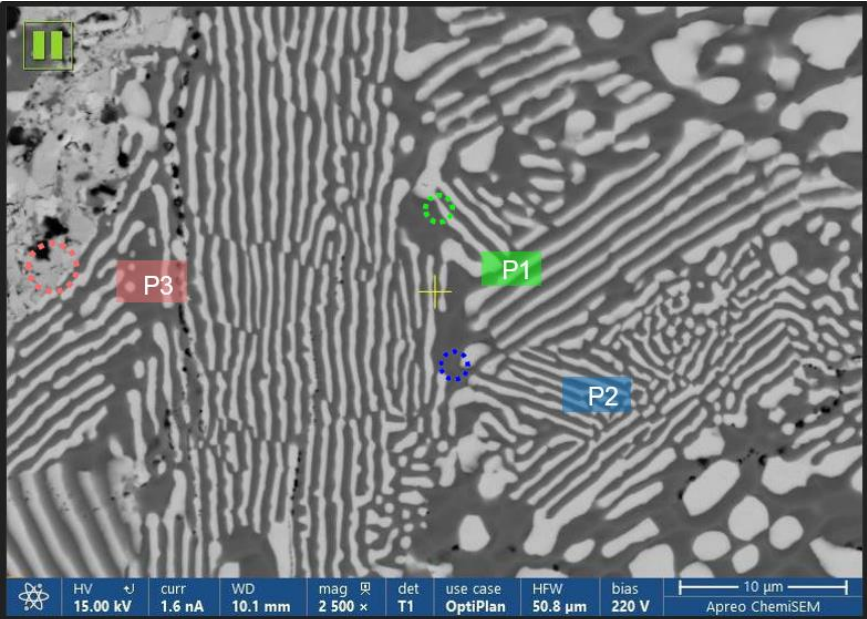
저항 드롭 구간을 퍼콜레이션 모델 $\rho(T)=A(T-T_c)^t+\rho_0$ 로 피팅해보면

$T_c \approx 157.5K$ / $t \approx 1.22$ / 결정계수 $R^2 \approx 0.91$ 가 나타납니다.

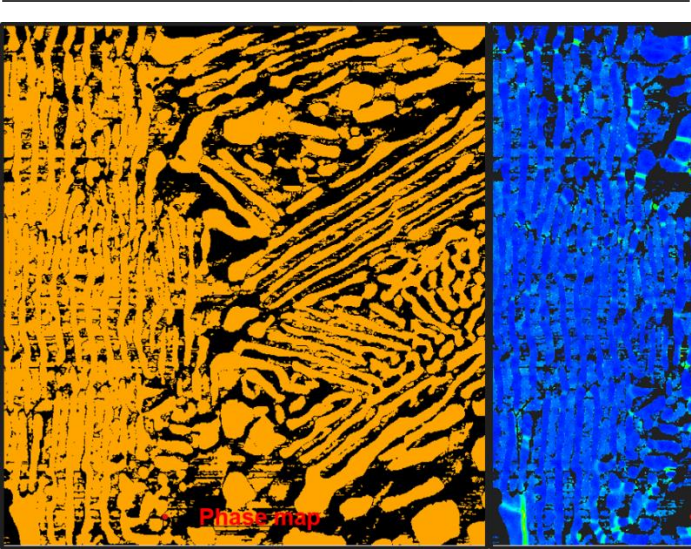
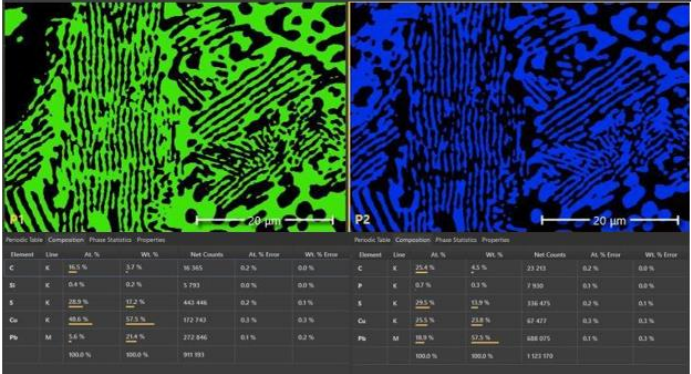
퍼콜레이션 지수 1.22는 1D 또는 2D에 해당하는 저차원 퍼콜레이션 범위에 해당하며 이는 수학적으로 해장 전기수송 특성이 저차원 전도경로에 적합하다는 해석이 가능하고 도메인경계 전도채널 가설과 정합 합니다.

다만 해당 퍼콜레이션은 초전도 임계온도(T_c) 후보로 볼 수도 있지만 도메인 관련 아발란체 현상으로도 설명이 가능합니다. 다만 저항 드롭 이후 1 μ 옴.미터의 비저항은 준금속에 해당하며 도메인경계의 초전도채널의 퍼콜레이션이 불완전한 경우 완전한 제로저항이 나타나지 않을 수 있다는 선행 연구결과를 감안하면 초전도의 가능성을 배제할 수 없습니다.

저항 드롭 시료에서의 결정학적 단서



Periodic Table Composition Phase Statistics Properties					
Name	Color	Area (μm ²)	Area (px)	Area %	Component
Phase 1 (P1)	■	879.5	201 008	51.12 %	C1
Phase 2 (P2)	■	810.7	185 286	47.12 %	C2
Phase 3 (P3)	■	30.3	6 922	1.76 %	C3



SEM 분석결과 저항 드롭 시료에서 강탄성 도메인과 연관된 결정학적 라멜라 구조를 관찰하는데 성공하였고 페이즈 및 KAM 분석결과 강탄성 도메인의 특성과 정합 하였고, 키쿠치 패턴과 그레인 각도가 특성 각도 30° , 60° 도 등에 포화되는 특징은 강탄성 쌍정 특성과 잘 맞습니다.

참고문헌

1. G. F. Nataf, E. K. H. Salje, and B. Casals, eds., *Ferroelastic Materials*, IOP Publishing (2025). ISBN 978-0-7503-6089-0.

<https://store.ioppublishing.org/page/detail/Ferroelastic-Materials/?k=9780750360890>

2. E. K. H. Salje, S. A. Hayward, and W. T. Lee, “Ferroelastic Phase Transitions: Structure and Microstructure,” *Acta Crystallographica Section A* 61, 3–18 (2005).

<https://doi.org/10.1107/S0108767304020318>

3. E. K. H. Salje, “Ferroelastic Materials,” *Annual Review of Materials Research* 42, 265–283 (2012).

<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155022>

4. A. Aird and E. K. H. Salje, “Sheet Superconductivity in Twin Walls: Experimental Evidence of WO_{3-x} ,” *Journal of Physics: Condensed Matter* 10, L377–L380 (1998).

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/22/003>

5. A. Aird and E. K. H. Salje, “Enhanced Reactivity of Domain Walls in WO_3 with Sodium,” *European Physical Journal B* 15, 205–210 (2000).

<https://doi.org/10.1007/PL00011037>

6. Ch. J. Raub, A. R. Sweedler, M. A. Jensen, S. Broadston, and B. T. Matthias, “Superconductivity of Sodium Tungsten Bronzes,” *Physical Review Letters* 13, 746–747 (1964).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.746>

7. S. Reich, G. Leitus, Y. Tssaba, Y. Levi, A. Sharoni, and O. Millo, “Localized High- (T_c) Superconductivity on the Surface of Na-Doped WO_3 ,” *Journal of Superconductivity* 13, 855–861 (2000).

<https://doi.org/10.1023/A:1007867710512>

8. A. Shengelaya, K. Conder, and K. A. Müller, “Signatures of Filamentary Superconductivity up to 94 K in Tungsten Oxide $\text{WO}_{2.90}$,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 33, 301–306 (2020).

<https://doi.org/10.1007/s10948-019-05329-9>

9. B. Wruck, E. K. H. Salje, M. Zhang, T. Abraham, and U. Bismayer, “On the Thickness of Ferroelastic Twin Walls in Lead Phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$: An X-Ray Diffraction Study,” *Phase*

Transitions 48, 135–148 (1994).

<https://doi.org/10.1080/01411599408200357>

10. H. Yokota, S. Matsumoto, E. K. H. Salje, and Y. Uesu, “Polar Nature of Domain Boundaries in Purely Ferroelastic $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ Investigated by Second Harmonic Generation Microscopy,” *Physical Review B* 100, 024101 (2019).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.024101>

11. H. Yokota, S. Matsumoto, N. Hasegawa, E. K. H. Salje, and Y. Uesu, “Enhancement of Polar Nature of Domain Boundaries in Ferroelastic $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ by Doping Divalent-Metal Ions,” *Journal of Physics: Condensed Matter* 32, 345401 (2020).

<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab8b9b>

12. G. F. Nataf and E. K. H. Salje, “Avalanches in Ferroelectric, Ferroelastic and Coelastic Materials: Phase Transition, Domain Switching and Propagation,” *Ferroelectrics* 569, 82–107 (2020).

<https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791662>

13. E. K. H. Salje, E. Dul’kin, and M. Roth, “Acoustic Emission during the Ferroelectric Transition $\text{Pm}(\bar{3})m \rightarrow \text{P4mm}$ in BaTiO_3 and the Ferroelastic Transition $\text{R}(\bar{3})m \rightarrow \text{C2/c}$ in $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$,” *Applied Physics Letters* 106, 152903 (2015).

<https://doi.org/10.1063/1.4918746>