

철계 초전도체 신물질의 연구동향

김 준 성
포항공과대학교 물리학과

1. 서 론

2008년 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 에서 처음 초전도성이 발견된 이래 [1] 고온 초전도성을 보이는 다양한 철계 층상구조물 군이 보고되어왔다.(그림 1참고) [2-8] 철계 초전도 물질은 FePn ($\text{Pn} = \text{As}, \text{P}$) 또는 FeCh ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) 으로 이뤄진 2차원 금속층이 적층된 공통된 결정 구조를 가지고 있으며, Fe 층에서 반강자성과 고온초전도성이 발현되는 것으로 알려져 있다 [2]. 철계 초전도체의 다양성은 FePn 또는 FeCh 층 사이에 삽입된 전하주입층의 종류가 바뀌기 때문에 생기는데, 이 전하주입층은 알칼리 토류 금속으로 이뤄진 단원소층에서부터 [3] 두꺼운 페로브스카이트 구조의 산화물 층에까지 이른다 [7-9]. (그림 2참고) 그동안 서로 다른 삽입층에 따라 반강자성이나 초전도성질을 연구함으로써 철계 초전도체의 초전도성의 원인을 규명하고, 초전도 특성을 최적화 하는 주요 인자가

무엇인지를 규명할 수 있다. 이 글에서는 그동안 연구되어온 다양한 철계 초전도 물질군의 결정구조를 정리하고, 결정 구조와 전자구조사이의 관계에 대해서 논의하고자 한다. 이를 통해 자성 또는 초전도 성질이 전자구조의 변화에 따라 어떻게 변하는지를 기술하고자 한다.

2. 철계 초전도체의 결정 구조

철계 초전도체는 소위 “1111” 상으로 불리는 LnFeAsO ($\text{Ln} =$ 란탄족 희토류) 화합물에서 최초로 보고 되었다. “1111” 상은 철계 초전도의 공통층인 FePn ($\text{Pn} = \text{As}, \text{P}$) 층과 LnO ($\text{Ln} =$ 란탄족 희토류) 층이 번갈아 가면서 적층된 구조를 가지고 있다 [1]. 이때 FePn 층은 -1가를 가지고 LnO 층은 +1가를 가지면서, 결과적으로 LnO 층이 FePn 층의 전하량을 조절하는 전하주입층으로서 역할을 하게된다. 이러한 경향은 구리산

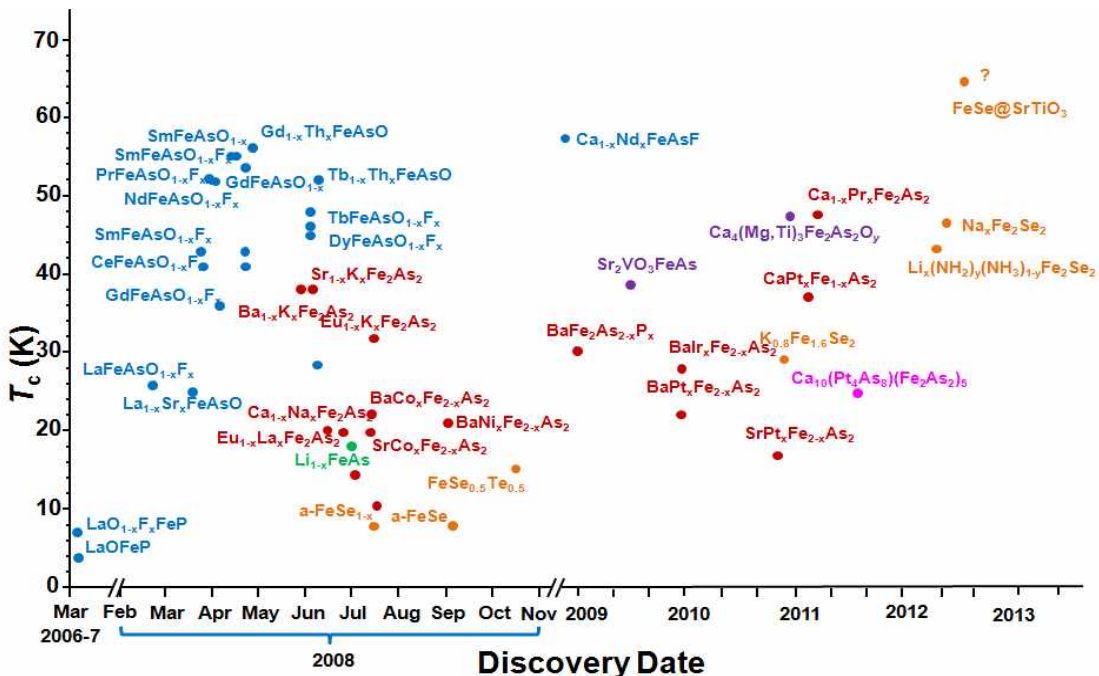


그림 1. 다양한 철계 초전도체의 초전도 상전이 온도(T_c).

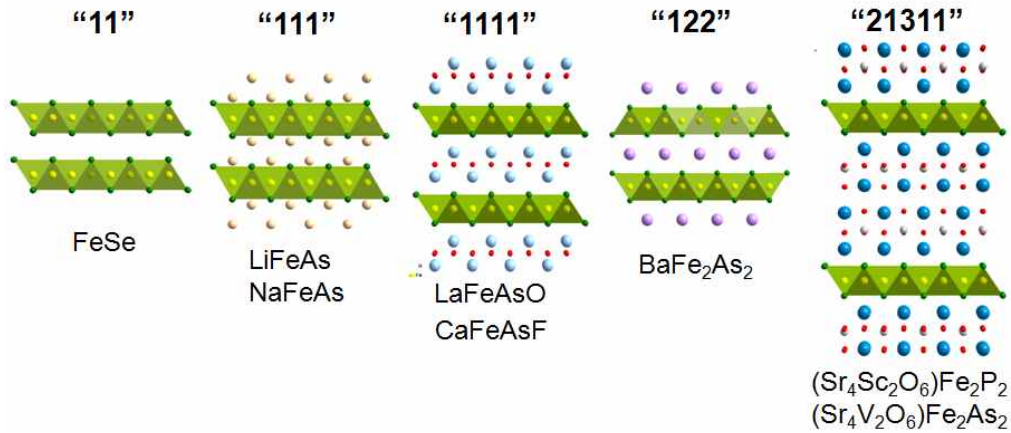


그림 2. 다양한 철계 초전도체의 결정구조(본문참고).

화물 고온초전도체에서 초전도성을 보이는 CuO_2 층과 산화물 전하주입층이 적층되었던 것과 유사하다. 실제로 구리산화물 초전도체와 유사하게, 철계 초전도체의 경우에도 LnFeAsO 상에서는 초전도성이 나타나지 않고 대신 반강자성을 띤 금속성이 나타난다. 초전도성은 LnO 층의 O^{2-} 원자를 F^- 로 치환하여 FeAs 층에 전자를 주입한 경우에 나타나게 된다. 유사하게 LnO 층에 산소결핍을 유도하거나, LnO 층에서 Ln^{3+} 를 Th^{4+} 로 치환한 경우에도 반강자성 금속상태에서 초전도상태로의 변화를 유도할 수 있다. FeAs 층의 전하량 변화는 FeAs 층에 $\text{Fe}(3d^6)$ 를 $\text{Co}(3d^7)$ 나 $\text{Ni}(3d^8)$ 로 직접 치환한 경우에도 가능하며, 앞서 기술한 경우와 비슷한 상그림이 관측되었다 [1,2].

“112” 상이나 “111” 상 역시 “1111”상과 마찬가지로 전하주입층과 FeAs 층으로 이루어져 있다. “122”의 경우는 알칼리토류 원소의 단원자층이 전하주입층이 되어 AEFe_2As_2 ($\text{AE} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}$) 화합물을 이룬다 [2,3]. “111”상은 FeAs 층 사이에 크기가 작은 알칼리 금속원소의 이중층이 삽입되어 있는 경우 [그림 2참고]에 해당되는데 대표적으로 LiFeAs 와 NaFeAs 가 있다 [2,4]. “11” 상의 경우는 FePn ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) 대신 FeCh ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) 층이 적층된 구조를 가지고 있다 [5]. 최근에는 FeCh 층 사이에 알칼리 금속층이 삽입된 $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 상에서도 초전도상태가 발견되었다 [6]. “21311”과 같이 FeAs 층사이에 페로프스카이트와 관련된 산화물층이 삽입된 구조를 가지는 화합물도 보고되었다. 이러한 화합물에서는 삽입

층의 두께가 20 Å까지 되는 경우도 보고되었다 [7-9].

“11”, “111”, “122”, “21311”상도 “1111”상과 비슷하게 FePn (또는 FeCh)층에 정공이나 전자도핑을 통해 초전도상이 유도된다. LiFeAs 나 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ 와 같이 도핑없이 초전도상이 발견되는 경우도 있으나 비슷한 구조를 가지고 있는 NaFeAs [2]나 $\text{Ca}_2\text{AlO}_3\text{Fe}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ [10]에서 반강자성상이 나타나므로 뒤에서 기술할 구조적인 원인으로 초전도상이 발현된 것으로 생각할 수 있다.

3. 철계 초전도체의 결정 구조에 따른 초전도 물성 변화

여러 가지 종류의 철계 초전도체물질이 발견된 이래 초전도 성질과 결정구조와의 관계를 이해하고자 하는 노력이 경주되어 왔다. 먼저 앞서 언급한 전하 도핑에 따른 철계초전도체의 상그림이 산화수가 같은 원소치환을 통한 화학적인 압력변화나 외부 압력변화에 의해 거의 유사하게 재현되는 것이 발견되었다. 또한 똑같은 산화수의 변화에도 다른 상그림을 보이는 경우도 실험적으로 발견되었다 [2]. 이를 토대로 철계 초전도체의 초전도 성질이 전하량의 변화보다 FePn (또는 FeCh)의 국소적인 격자변화에 민감하다는 것이 제안되었다.

이후 FePn (또는 FeCh)의 국소적인 결정구조, 예를 들어 Pn-Fe-Pn 의 결합각도나 Pn 원소층이 Fe 층간의 간격등이 초전도 성질, 특히 상전이 온도 (T_c)에 밀접한 관련이 있음이 발견되었다. 예를 들어 “1111”상에서도 도핑된 LnFeAsO 에서 나타나는 초전도 상은

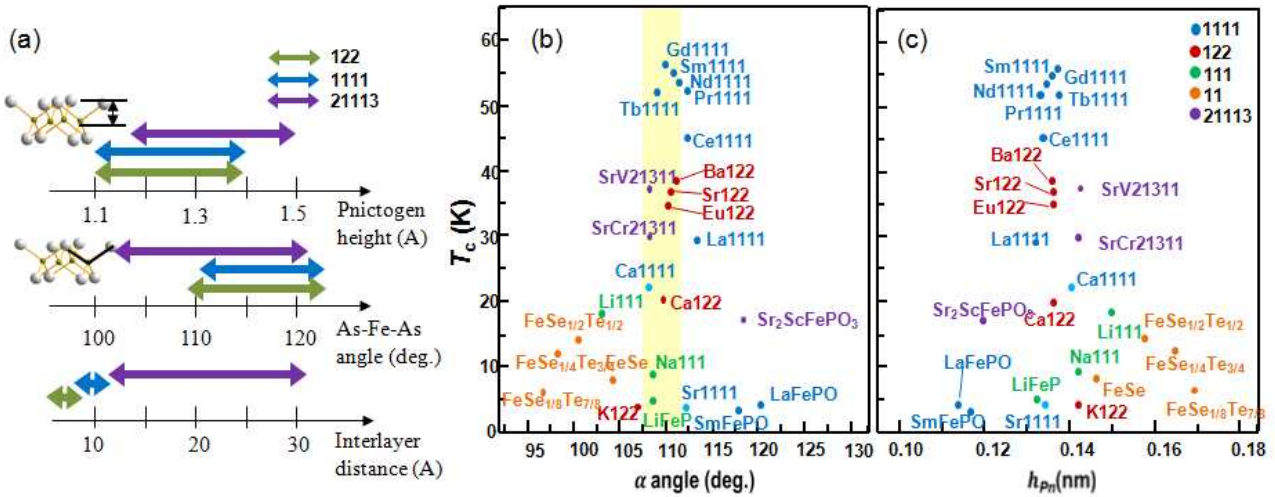


그림 3. (a) 다양한 철계 초전도체의 FeAs 격자의 특정 구조 (Fe와 Pn 층간거리, Pn-Fe-Pn 결합각, FePn층간 거리) 변화폭, (b) Pn-Fe-Pn결합각에 따른 철계 초전도체의 T_c 변화 (c) Fe와 Pn 층간거리에 따른 철계 초전도체의 T_c 변화.

서로 다른 Ln(란탄족 희토류) 원소에 대해 공통적으로 발견되지만, 초전도 상전이 온도 (T_c)의 최대값은 종류에 따라 다르게 나타나는 것이 발견되었다. 도핑된 LaFeAsO의 경우 T_c 가 최대 26 K로 나타나는 반면, 도핑된 SmFeAsO의 경우는 T_c 가 최대 55 K까지 나타난다 [11]. Ln(란탄족 희토류) 원소가 LnO층에서 산화수 3+임을 고려할 때 Ln 원소 종류에 따른 변화는 원자 크기의 변화에 의한 FeAs 층의 격자 구조 변화 때문인 것으로 여겨진다. 이는 초전도 성질을 최적화하기 위한 특정한 격자구조가 존재함을 시사한다.

그림 3에서 보는 것과 같이 초전도 상전이 온도의 최대값이 Pn-Fe-Pn의 결합각도가 정사면체의 결합각인 109도에 근접할 경우 초전도 상전이 온도가 높고 [11], Fe층과 Pn층의 간격이 약 1.35 Å이 되는 경우에 상전이 온도가 최대가 되는 것이 발견되었다 [12]. 초전도 상전이 온도 뿐만 아니라 초전도 갭의 모양역시 결정구조에 따라 민감하게 변화하는 것이 보고되었다. 철계초전도체는 초전도 갭의 노드가 있는 경우와 없는 경우로 나뉘는데 대부분의 경우, Fe층과 Pn층의 간격이 1.35 Å이 되는 것을 경계로 나뉘는 것으로 나타났다.

따라서 결정구조를 조절하여 초전도 성질과 초전도 상전이를 최적화하는 것이 가능할 것으로 생각된다. 그림 3에서 보듯이, 산화물/FePn의 이중접합구조의 경우 Pn-Fe-Pn각도나 Fe층과 Pn층간 거리의 변화폭이 다른

상에 비해 월등히 큰 것을 알 수 있다. 이는 삽입된 산화물층과 FePn층간의 스트레인으로 인해 FePn의 격자결정구조가 더 크게 바뀌기 때문으로 생각된다. 이런 관점에서 산화물/FePn의 이중접합구조를 이용하면 기존의 “1111”상이나 “122”상에서 가능하지 않은 구조변화를 유도할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 철계 초전도체의 결정 구조에 따른 전자구조의 변화

앞서 언급한 것과 같이 철계초전도체의 초전도성질이 결정구조에 민감한 것은 철계초전도체의 독특한 전자구조와 밀접한 관련이 있다. 철계초전도체의 전자구조는 Pn (또는 Ch)와 공유결합을 하는 Fe의 3d 전자띠가 페르미면에 복잡하게 걸쳐있는 반금속 형태의 전자구조를 띈다 [13-15]. 따라서 페르미 준위에 전자의 성질을 띈 페르미면과 정공의 성질을 띈 페르미면 여럿이 공존하게 된다. 이때 전자밴드의 밴드바닥과 정공밴드의 밴드천장이 페르미준위에 매우 가깝게 위치하고 있어 전하량이나 밴드띠 폭의 미세한 변화에 의해 페르미면의 개수나 각각의 크기가 민감하게 변화한다.

단위격자에 Fe이 하나 포함된 경우를 생각할 때 브릴루안 영역의 중심의 Γ 점에는 1-2개의 정공 페르미면이 생기게 되고, X 또는 Y점에는 각각 전자 페르미면이 생기고, M 점

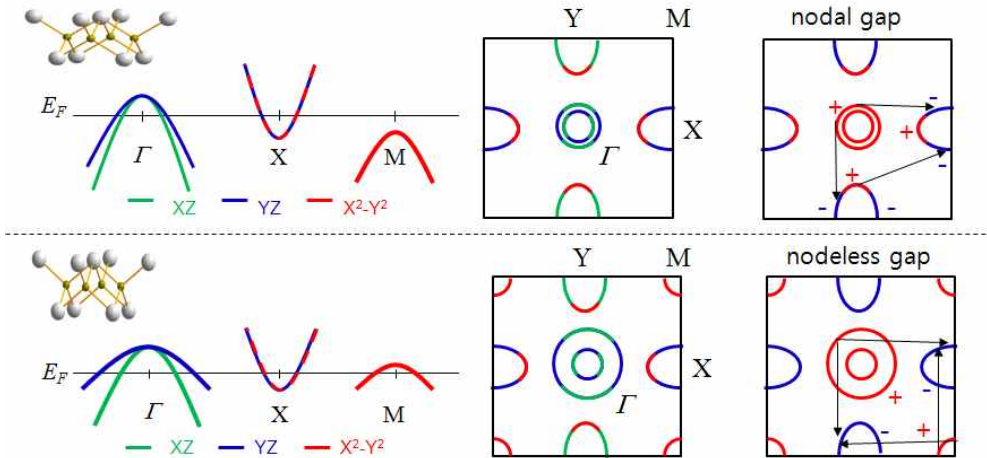


그림 4. Fe층과 Pn층간 거리에 따른 전자구조의 변화 및 페르미면의 변화, 이에 상응하는 스핀상호작용 및 초전도 갭 형태의 모식도 (위) Fe층과 Pn층 간 거리가 작은 경우 (아래) Fe층과 Pn층 간 거리가 큰 경우.

에는 0-1개의 정공페르미면이 생기게 된다. 이와 더불어, 각각의 페르미면은 위치에 따라 다른 오비탈 성질을 가지는데, 예를 들어 Γ 점의 정공 페르미면은 Fe의 d_{XZ} 와 d_{YZ} 상태로 이뤄져 있고, X 점에는 $d_{X^2-Y^2}$ 과 d_{YZ} 상태로 이뤄진 전자페르미면이 생기게 된다 [13-15].

예를 들어 전자도핑이 되는 경우 도핑에 따라 정공 페르미면의 크기는 감소하고 전자 페르미면의 크기는 증가하게 된다. 어느 정도 이상의 전자도핑이 되면 정공페르미면의 개수가 감소하게 되고 결국에는 정공페르미면이 모두 사라지게 된다. 정공도핑의 경우도 비슷한 일이 일어나게 된다. 결정 구조가 바뀌는 경우는 주로 $d_{X^2-Y^2}$ 밴드의 폭이 바뀌면서 M 점에서의 정공 페르미면이 생기거나 사라지게 된다. 예를 들어 Fe층과 As층의 간격이 줄어드는 경우 (그림 4참고) 또는 As-Fe-As 결합각이 커지는 경우 Fe의 $d_{X^2-Y^2}$ 상태와 As p 상태간의 중첩이 커지고 이에 따라 $d_{X^2-Y^2}$ 밴드폭이 늘어나게 된다. 이 경우는 M 점 근처의 $d_{X^2-Y^2}$ 이 페르미준위 아래로 내려가서 정공 페르미면은 생기지 않는다. 이에 반해 Fe층과 As층의 간격이 커지거나 As-Fe-As 결합각이 작아지는 경우는 M 점 근처에 정공 페르미면이 생기게 된다. 결합각이 더 작아지게 되면 Γ 점의 정공 페르미면이 2개에서 1개로 줄게 된다 [13-16].

이러한 특이한 전자구조는 초전도 상호작용의 크기와 부호에 중요한 영향을 미치게 되고,

초전도의 상전이나 초전도 갭의 모양에 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각된다 [13,14]. 전자간의 상호작용, 특히 $(\pi, 0)$ 스핀 상호작용이 초전도성을 유도하는 주된 원인이라면, 전자간 상호작용의 세기는 페르미 준위에 $(\pi, 0)$ 상호작용 조건을 만족하는 상태가 많을수록 커지게 된다. 따라서 초전도 유도를 위해서는 Γ 점의 정공 페르미면이 1 개 있는 것보다 2개 있는 것이 더 유리하게 된다. 또한 상호작용하는 페르미면의 크기가 서로 유사할 경우가 초전도 유도에 더 유리하다. 밴드 폭은 작을수록 유리하다 [16]. 그러므로 전하량이나 결정구조의 미세한 변화에 따라 페르미면의 크기, 개수가 변하면서 초전도를 일으키는 스핀 상호작용의 세기의 최적화시키는 경우가 생기게 되고 이를 통해 전하량에 따른 상그림이나 그림 3에서 보이는 최적의 결합각이나 최적의 층간거리등이 설명될 수 있다.

이러한 페르미면의 모양이나 개수와 더불어 각 페르미면의 오비탈 상태의 분포도 초전도 상호작용을 일으키는 데 중요한 역할을 하는 것으로 여겨지기 때문에 다양한 결정구조와 전하량을 가지는 철계 물질의 초전도성을 이해하는 것은 매우 복잡하다. 아직 스핀 상호작용과 오비탈 상호작용 중 어느 것이 초전도성유도에 더 중요한지도 명확하지 않다. 앞서 언급한 결정구조-전자구조-초전도 성질에 대한 연관성은 철계 물질 설계의 가이드 라인이 될 수 있지만, 정확한 물질설계와 물성 예측까지 이루기에는 철계 초전도체에 대한 이해가 더 필요하다.

5. 철계 초전도체의 전망

2008년 철계 고온 초전도체가 발견된지 약 5년이 지났다. 그동안 다양한 결정구조를 가지는 철계물질이 합성되었고, 이들 물질에 대한 초전도성질에 대한 이해도 심화되었다. 그럼에도 불구하고 철계 초전도체에 대한 이해는 아직 부족하다. 특히 최근들어 FeSe층을 기반으로 하는 고온 초전도체의 경우 앞서 언급했던, FeAs층을 기반으로 하는 초전도체와 그 성질이 많이 다르다는 결과들이 속속 발표되고 있다.

KFe_{1.6}Se₂ 물질의 경우 초전도 상전이 가 30 K 정도로 높은 편에 속하나 전자구조에서는 전자 페르미면만이 발견되고 정공 페르미면은 관측되지 않았다 [17]. 이는 앞서 논의한 초전도에 유리한 몇 가지 조건에 부합되지 않는 결과이다. 또한 Na이나 암모니아 유기물이 층간삽입된 FeSe 화합물의 초전도 상전이 온도가 50 K에 육박하고[18,19], SrTiO₃위에 올려진 FeSe단일 층의 경우 초전도 상전이가 65 K 정도로 높을 수도 있다는 실험적인 결과들이 보고되고 있다 [20]. 이처럼 최근 FeSe을 기반으로 하는 고온초전도 물질에서 높은 초전도 상전이온도가 보고되면서 새로운 철계초전도 물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 2009년 이후 잠시 주춤하고 있는 액체질소온도 이상의 철계 초전도 물질 발견의 노력도 다시금 활발해 질 것으로 기대된다.

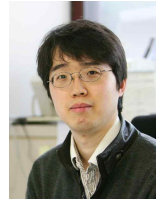
참고문헌

[1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3296 (2008).
 [2] As a review, see I. Mazin, *Nature* 183, 464 (2010); D. C. Johnston, *Adv. Phys.* 59, 803 (2012); Y. Mizuguchi, Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 102001 (2010).
 [3] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* 101, 107006 (2008).
 [4] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C.W. Chu, and A. M. Guloy, *Phys. Rev. B* 78, 060505(R) (2008).
 [5] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and

M.-K. Wu, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 105, 14 262 (2008).
 [6]] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen, *Phys. Rev. B* 82, 180520 (2010).
 [7] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, and J.-I. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* 22, 075008 (2009).
 [8] X. Y. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* 79, 7220512(R) (2009).
 [9] P. M. Shirage, K. Kihou, C.-H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010).
 [10] H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, Nao Takeshita, P. M. Shirage, H. Eisaki, A. Iyo, arXiv:1304.5360 (2013).
 [11] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 083704 (2008).
 [12] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano: *Supercond. Sci. Technol.* 23, 054013 (2010).
 [13] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* 79, 224511 (2009); K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* 101, 087004 (2008).
 [14] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* 101, 057003 (2008).
 [15] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, I. I. Mazin *Rep. Prog. Phys.* 74, 124508 (2011).
 [16] H. Usui and K. Kuroki, *Phys. Rev. B* 84, 024505 (2011).
 [17] Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H. C. Xu, J. Jiang, B. P. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, X. H. Chen, J. P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, and D. L. Feng., *Nat. Mat.* 10, 273-277 (2011).
 [18] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, W. Y. Wang, *Sci. Rep.* 2, 426 (2012).
 [19] M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J. Corkett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell and S. J. Clarke, *Nat. Mater.* 12, 15 (2013).

[20] D. Liu, W. Zhang, D. Mou, J. He, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, L. Zhao, S. He, Y. Peng, X. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, J. Hu, Nat. Commun. 3, 931 (2012).

저자이력



김준성 (金俊成)

1994-2004년 서울대학교 물리학과, 2004-2008년 독일 막스플랑크 고체연구소, 2008-2009년 서울대학교 BK 사업단, 2009년-현재 포항공과대학교 물리학과, 현재 포항공과대학교 물리학과 조교수.