

수소화합물 상온초전도의 발견과 도전

박기수, 서순범, 박두선
성균관대학교 물리학과 & 양자물질초전도체창의연구소

1. 서 론

1910년을 전후하여 K. Onnes와 그의 연구 동료들이 온도가 낮은 물질에서 전도도의 특성을 이해하기 위해 수은 금속에서 온도의 변화에 대응되는 저항을 관측하게 되었다. 온도를 4.2K 이하로 낮추면서 저항을 계속해서 관측할 때 금속의 저항이 완벽히 사라지는 완전 전도성(perfect conductivity)을 Onnes 그룹에서 1911년에 최초로 발견한다[1]. 1933년에 W. Meissner와 R. Ochsenfeld가 초전도 물질에 외부 자기장을 걸어줄 때 초전도체 안에 존재했던 주변 자기장을 초전도체 밖으로 완벽히 밀어내는 완전 반자성(perfect diamagnetism) 특성을 관측하게 된다[2]. 일반적으로 양자역학을 토대로 기술되는 물질이 완전 전도성과 완전 반자성의 두 가지 특성들을 모두 갖는 양자 물질을 초전도라 정의한다. 1957년에 J. Bardeen, L. Cooper, 그리고 R. Schrieffer가 전자와 격자 사이의 상호작용에 기초한 전통적인 초전도 BCS 이론을 제시한다[3]. 그러나 기존의 초전도는 섭씨 영하 270° 도에서 영하 수십 도의 극저온에서 구현되기 때문에 값비싼 액체 헬륨이나 액체 질소 등과 같은 특별한 냉각이 요구되어 일상생활에 응용하는데 상당히 큰 문제점을 갖고 있다. 따라서 상온초전도(room-temperature superconductivity)를 실현하는 것은 지난 100년간 전 세계의 많은 과학자와 공학자들의 도전이고 꿈이었다.

상온초전도를 실험적으로 실현하면 에너지 관련 응용 분야로 발전, 송전, 전기저장, 동력기기 등 에너지 전반 분야에 활용하게 될 것이다. 초전도의 완전 반자성 특성을 산업적으로 응용한 자기부상열차, 대형선박의 전자력 추진, 전자력 발사장치 등의 대규모 교통수단에 활용될 것이다. 그리고 현재 의료분야에 사용하는 저온 초전도자석을 대체하여 상온초

전도를 사용한 자기공명영상장치(MRI)에 응용된다. 상온초전도 양자간섭장치(SQUID)를 실온에서 이용한 자기 센서를 개발하여 심장이나, 뇌에서 발생하는 자기장을 정교하게 감지하게 되고 심전도나 뇌전도의 민감도(sensitivity)를 정확하게 측정하여 환자의 심장이나 뇌의 상태를 정밀하게 조사한다.

지난 100년 동안 상온초전도의 발견을 향한 도전의 긴 여정에서 최근에 고압에서 압력 조절을 토대로 수소화합물에서 구현된 고온 및 상온초전도의 도전을 살펴보고자한다.

2. 고압에 의한 수소금속화

수소는 지구 대기압조건에서 두 개의 수소가 쌍을 지어 수소분자를 형성한다. 온도와 압력의 변화에 따라 수소는 기체, 액체 그리고 고체의 상태들로 존재한다. 수소분자의 고체 상태는 전기가 통하지 않는 절연체다. 수소는 주기율표상에서 리튬과 같은 알칼리성 금속계열의 제 1족에 속하지만 다른 금속들과 달리 부도체 현상을 보인다. 부도체의 수소분자가 어떻게 전기를 잘 통하는 수소금속화의 상전이 현상을 발현할 수 있는지에 대한 연구는 그동안 해결되지 않은 중요한 난제였다.

임의 화학 원소에 상당히 높은 압력을 가하면 그 원소는 알칼리 금속계열과 같이 금속화 현상이 일어난다고 1926년에 J. D. Bernal이 제안했다[4]. 예를 들면 알칼리 금속의 이원자 분자들에 압력 매개변수를 기반으로 외부에서 압력이 작용하면 분자들 사이의 거리가 줄어들고 알칼리 금속들은 일정한 간격을 유지하면서 각각의 분자들은 단원자들로 재배열된다. 단원자들로 구성된 물질은 고체를 형성하고 각 원자의 가장 바깥에 있는 자유 전자들이 고체 속을 자유롭게 운동하게 된다.

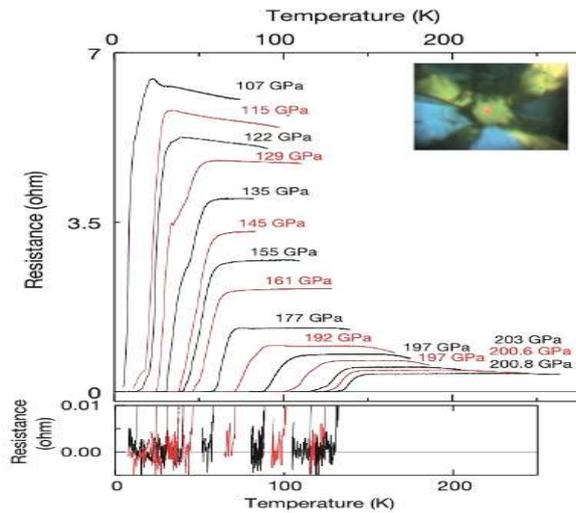


그림 1. 황화수소화합물 고온초전도 H_3S 의 압력 하 저항측정 [15]

이와 같은 화학 원소들로 구성된 고체물질은 압력에 의해 전류가 잘 흐르는 금속화 현상이 일어난다[4]. 1935년에 E. Wigner와 H. Huntington은 고체의 수소분자들도 이와 유사한 원리로 금속화 현상이 일어나게 될 것으로 예측하였다. 수소분자에 외부에서 높은 압력을 주게 되면 단원자 수소들로 구성된 고체가 되고 일정한 간격으로 배열된 양성자들과 그리고 자유롭게 돌아다니는 전자들로 구성된 양자 수소물질이 형성된다. 압력변수를 조절하면서 약 25만 기압 이상의 높은 압력을 외부에서 주게 되면 수소고체의 격자구조가 체심입방격자(body-centered cubic) 구조로 바뀌면서 Wigner-Huntington 상전이의 수소금속화 현상이 일어날 것으로 예측하였다 [5].

압력, 레이저, 다이아몬드 앤빌셀(diamond anvil cell, DAC) 등의 실험장비들이 요구되는 고압실험은 Caillet, Amagat 그리고 Bridgman의 개척적인 연구를 토대로 20세기 초에 시작되었다[6]. 특히, 다이아몬드를 이용한 앤빌 셀(DAC) 제작은 메가바 영역에서 다양한 스펙트럼 측정기술, 전자기적 특성 실험기법의 개발을 가능하게 함으로서 지난 반세기 동안 고압연구의 획기적인 발전을 가능하게 하였다.

2017년 Dias와 Silvera가 수소금속을 관측하기 위해 25만 기압부터 300만 내지 450만 이상의 압력을 조절하는 DAC의 고압실험을 수행했다. 그들은 495만 기압과 섭씨 영

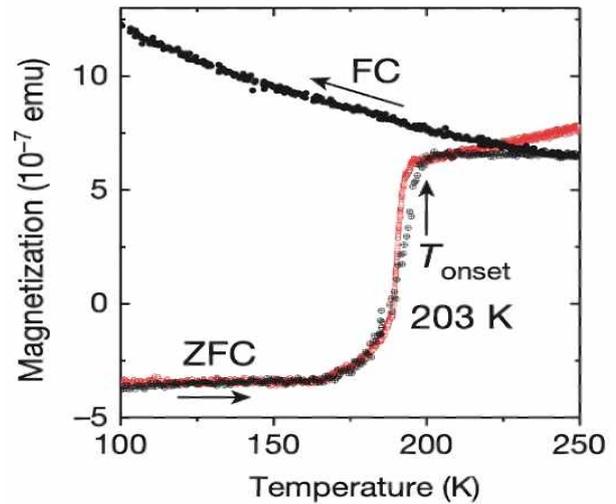


그림 2. 황화수소화합물 고온초전도 H_3S 의 자기장 냉각이 주어지지 않을(ZFC) 경우와 주어질(FC)때 자화율측정 [15]

하 267° 도의 온도에서 복잡한 분자수소의 기저 상들로부터 수소기체의 금속화로 전환되는 Wigner-Huntington 상변환을 관측하였다 [7]. 수소금속과 고온초전도의 관계는 주기율표에서 가장 가벼운 수소의 특성을 BCS 이론에 대입하여 예측되었다. 첫째, 상당히 높은 압력을 가하게 되면 수소 혹은 프로톤의 진동 주파수가 상당히 향상되고, 둘째 전자와 이온 사이의 강한 상호작용이 유도되며, 셋째 페르미 에너지 근처에서 상태밀도함수(DOS)들에 의해서 고온초전도 상태가 발현됨을 N. Ashcroft가 1968년에 제안하였다 [8]. 다음 장에서는 고온초전도의 발견과정들을 간략하게 살펴보고 수소화합물의 높은 압력에서 고온초전도 관측이 가능한지 알아보 고자 한다.

3. 수소화합물 고압고온초전도 발견

J. G. Bednorz와 K. A. Müller가 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 의 구리산화물에서 임계온도가 40K 근처에 도달하는 특이한 초전도 현상을 1986년에 발견하였다[9]. 1990년대에 임계온도가 135K에 도달하는 고온초전도의 시대가 열리면서 수은 구리산화물 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ 에 고도의 압력실험을 토대로 30 GPa 근처까지 압력을 조절하면 초전도 임계온도가 164 K에 도달하게 된다[10].

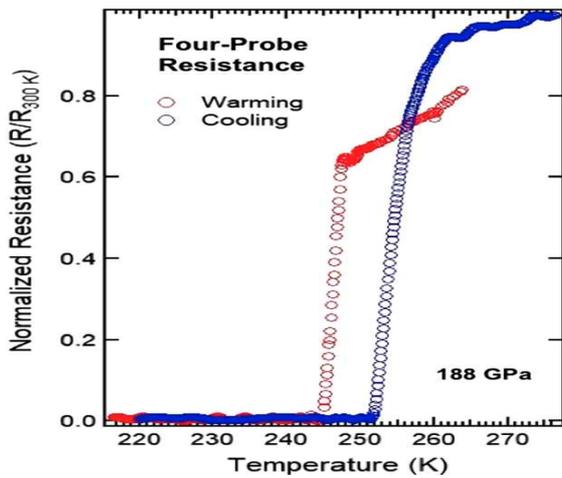


그림 3. 초수소화합물 LaH_{10} 에서 고온초전도 관측 [18]

2008년도 초에 Hosono 그룹에서 초전도의 임계온도가 26 K에 도달하는 철에 기반한 초전도체를 발견하였다[11]. 이 발견 이후 여러 그룹에서 T_c 가 55K 이상 108K에 도달하는 철기 기반 고온초전도 시대가 열리게 되었다[12].

N. Aschcroft가 1968년에 예측한 수소기반 고온초전도는 상당히 높은 압력이 요구되는 어려움으로 인하여 이를 극복하기 위한 노력이 2004년을 전후하여 새로운 실험과 이론적 접근이 시도되었다. 이론적인 측면에서는 수소금속화의 압력을 낮추는 방법으로 수소화합물의 화학적 구성성분, 사전압축, 화학적 도핑 등을 토대로 수소가 풍부한 수소합성 초전도 물질을 N. Aschcroft가 새롭게 제안하게 된다[13]. 2008년 M. Eremets 그룹에서 화학적 구성과 사전압축의 디자인 원리를 바탕으로 실리콘과 수소로 구성된 SiH_4 화합물을 합성하여 메가바 이하의 외부 압력에서 구현되는 수소금속화와 초전도를 유도하는데 성공하게 된다[14].

2014년을 전후하여 M. Eremets 그룹에서 황과 수소로 구성된 황화수소 화합물을 합성하여 메가바 이상의 고압에서 유도되는 고온초전도체를 디자인하게 된다. 그림 1과 2에서 보여주는 것과 같이 다양한 압력변화에 관한 저항과 자기장을 황화수소 고온초전도체 H_3S 에서 측정하면 155 GPa의 압력에서 임계온도가 203K에 도달하는 완전 전도성과 반자성을 만족하는 고온초전도를 최초로 실험하게 되었다[15].

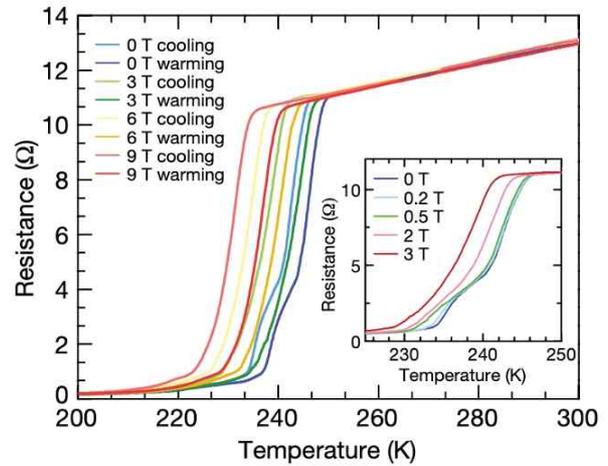


그림 4. 외부 자기장이 주어질 때 초수소화합물 LaH_{10} 의 초전도 관측 [19]

수소금속화에 필요한 압력을 줄이는 요소인 화학적 구성 및 도핑 그리고 사전압축을 위한 후보원소로서 희토류 혹은 칼코겐에 확장하는 것이 제안되었다[16, 17]. 뾰뾰이 밀집된 구조를 형성하는 풍부한 수소분자들과 손님(guest) 원소들이 최적화된 수소화합물을 이론적으로 디자인하였다. 특히 이중수소화합물들의 구조들에서 이론적인 수치계산을 수행하여 초전도 임계온도들을 예측하게 되었다. 예를 들면 고압에서 CaH_6 의 임계온도는 235 K로 예측되었다[16]. 그리고 200 GPa 이상의 고압에서 LaH_{10} 와 YH_{10} 의 초수소화합물은 이론적으로 초전도의 상전이온도 T_c 가 274–286 K와 290–320K로 각각 실온 근처에서 예측되었다[17].

R. J. Hemley 그룹에서 150 GPa 이상의 고압에서 다이아몬드 DAC에 $La + H_2$ 혼합체의 레이저 열처리를 이용하여 란타니움 초수소화합물 LaH_{10} 을 합성하였다. Hemley 그룹의 실험연구 동료들은 메가바 이상의 고압을 조율하면서 이론적으로 예측한 초수소화합물 $La-H$ 계의 고온초전도 결과들을 2018년에 검증하였다. 란타니움 초수소화합물에 188–200 GPa의 고압력이 주어질 때 그림 3에서 보여주는 것과 같이 260K 이상의 온도에서 고온초전도가 나타나는 현상을 관측했다 [18].

A. P. Drozdov 등은 독립된 연구를 통해 $La-H$ 초전도체에 그림 4와 같이 외부 자기장을 걸어주고 고압의 고온초전도 상태를 측정하였다[19].

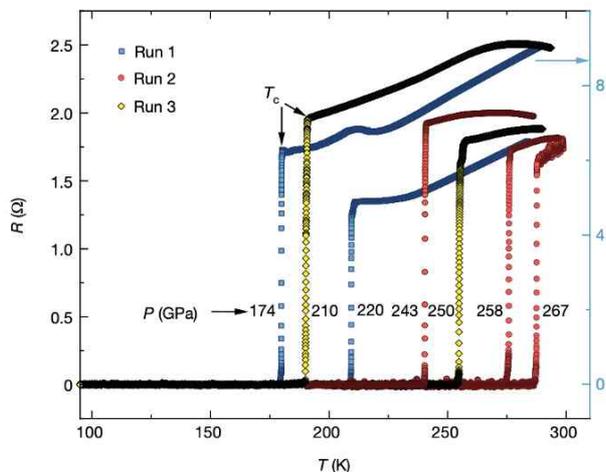


그림 5. 삼중수소화합물 상온초전도 [28]

H_3S 와 LaH_{10} 의 이중수소화합물에서 관측된 주요 결과들은 수소기반 고온초전도가 전통적인 BCS 이론을 만족함을 시사하고 있다. 첫째, 초전도의 임계온도와 동위원소(isotope) 효과 사이의 관계를 $T_c = AM^{-\alpha}$ 로 표현할 때 H_3S 에서 α 는 0.35이고 LaH_{10} 의 α 는 0.46으로 관측된다[19, 20]. 둘째, 150 메가바 이상의 고압에서 전자와 포논 사이의 강한 상호작용에 의해 포논이 초전도를 매개하고 있다. 셋째, 수소 원자 혹은 프로톤의 양자효과에 의한 영점 운동과 에너지(zero-point energy)가 존재하며 전자, 프로톤 그리고 격자들 사이의 강한 상호작용들에 의한 섭동과 비섭동 그리고 비조화(anharmonicity) 효과가 초전도에 주어진 역할을 할 것으로 예측되었다[20].

4. 다중수소화합물 상온초전도 도전

양자물질의 관점에서 상온초전도체의 구현은 일차원 유기체 폴리머 물질이 상온초전도가 될 수 있다고 이론적으로 예측한 W. Little에 의해 1964년에 시작되었다[21]. V. L. Ginzberg는 도체와 유전체를 교차로 샌드위치 층들을 만들면 2차원의 금속-부도체 고온초전도가 가능하다고 1964년에 예측하였다[22].

상온초전도 물질들을 찾는 긴 여정에서 Carlsson과 Aschcroft는 화학적 구성과 도핑들을 토대로 수소의 금속-부도체의 상전환 압력을 낮추면서 풍부한 고밀도 금속수소를

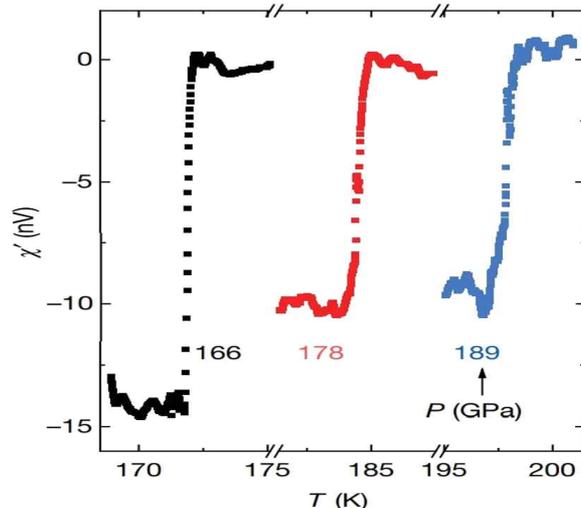


그림 6. 압력에 따른 삼중수소화합물의 자기감수율과 초전도 관찰 [28]

만들 수 있다는 아이디어를 1983년에 이론적으로 제시하였다[23]. 이 예측을 실험적으로 실현하기 위해 Hemley와 그의 공동연구자들이 고압에서 산소, 탄소, 황, 질소, 희소 가스를 포함한 물질들과 수소가 혼합되는 이중 및 삼중 혼합수소화합물인 H_2O-H_2 , CH_4-H_2 , H_2S-H_2 , $Xe-H_2$ 등을 만들고 높은 압력에서 안정적으로 형성되는 분자수소들의 수소혼합물들을 성공적으로 합성하였다[24-27].

상온초전도 연구의 패러다임 전환은 Dias 등이 광화학 합성방법을 통해 탄소와 황 그리고 수소분자로 이루어진 탄소질 삼중수소화합물(carbonaceous sulfur hydride)을 구현하여 상온초전도 현상을 2020년 10월에 발견한 것이다[28]. 그림 5에서 보여주는 것과 같이 267 GPa의 고압에서 초전도 임계온도가 288 K (섭씨 15°도)에 도달하고 다이아몬드 DAC 안에서 140-275 GPa의 다양한 압력들에서 급격히 초전도 상태로 들어가는 현상을 관측했다. 그림 6에서 나타나는 것과 같이 외부에서 자기장을 9 T 이하로 작용하고 동시에 압력을 190 GPa 까지 조율하면서 완전 반자성과 완전 전도성을 확인하였다.

다이아몬드 DAC에서 탄소-황-수소로 이루어진 삼중수소화합물의 상온초전도 구현은 초전도 양자물질 분야에 연구하는 전 세계의 과학자들에게 실험적으로 그리고 이론적으로 당장 해결해야 할 중요한 이슈들을 제시하고 있다. 첫째, 실험적으로 $C-S-H$ 물질을 합성하여 고압의 상온초전도에 관한 반복 실험들을 통

하여 Dias 그룹의 실험결과들을 검증해야 한다. 둘째, 새로 발견된 탄소질 황화수소 상온 초전도체는 구조적인 특성, 기본전자구조, 화학적 특성들, 그리고 물리적인 성질들이 거의 밝혀지지 않은 미지의 물질이다. 새로운 초전도 양자물질의 합성기술과 다양한 이론적인 계산방법들을 토대로 *C-S-H* 물질계의 특성들을 탐구해야 된다. 셋째는 상온에서 다중 수소화합물의 초전도 압력을 메가바 이하로 어떻게 내릴 수 있는가? 이 질문의 핵심은 실용화 및 과학적 측면에서 가장 중요한 문제로서 낮은 압력을 조율하면서 다양한 다중수소화합물의 합성 및 구조적 특성 파악, 화학적 도핑 등을 융합하여 새로운 상온초전도를 발견하기 위한 도전적인 이슈다.

5. 요약과 결론

실험적인 측면에서 최근 6년 동안 진행된 메가바 이상의 높은 압력에서 수소금속화, 고온 및 상온 초전도들의 중요한 결과들을 살펴 보았다. 2015년을 시작으로 임계온도가 203 K인 황화수소 고온초전도의 발견, 2017년에 Dias와 Silvera가 관측한 495 GPa에서 수소금속화의 상전이 현상이 관측되었다. 수소금속화의 압력을 줄이는 이론적 예측을 토대로 180-200 GPa의 압력에서 임계온도가 250-260K에 도달하는 란타니움-초수소화합물의 초전도가 구현되었다. 황과 란타니움의 이중수소화합물 초전도는 전통적인 BCS 이론을 만족하는 고온초전도이다. 2020년에 발견된 새로운 탄소질 삼중황화수소화합물에 외부압력이 267 GPa로 주어질 때 임계온도가 288 K의 상온에 도달하는 상온초전도체가 발견되었으며 이를 이해하기 위해서는 향후 실험과 이론적 연구가 매우 절실하다.

감사의 글

이 글은 그동안 많은 분들의 지원과 노력으로 이루어진 것입니다. 특히, 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 연구비 지원에 감사드립니다 (No.2012R1A3A2048816).

참고문헌

- [1] H. K. Onnes, Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911)
- [2] W. Meissner and R. Qchsenheld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933)
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. 108, 1175 (1957)
- [4] P. Ball, Nature Mats. 16(3), 288 (2017)
- [5] E. Wigner and H. Hutington, The J. Chem. Phys. 3 (12), 764 (1935)
- [6] P. W. Bridgman, The way things are, The Novel Prize in Physics 1946
- [7] R. P. Das and I. F. Silvera, Science 355, 715 (2017)
- [8] N. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. 21, 1748 (1968)
- [9] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)
- [10] L. Cao, et al. Phys. Rev. B 50, 4260 (1994)
- [11] Y. Kamihara, et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3296 (2008)
- [12] J.-G. Ge, et al., Nature Mats. 14, 285 (2015)
- [13] N. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. 92, 187002 (2004)
- [14] M. I. Eremets, et al., Science 319, 1506 (2008)
- [15] A. P. Drozdov, et al., Nature 525, 73 (2015)
- [16] H. Wang, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 109, 6463 (2012)
- [17] H. Liu, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 114, 6990 (2017)
- [18] M. Somayazuhu, et al., Phys. Rev. Lett. 122, 027001 (2019)
- [19] A. P. Drozdov, et al. Nature 569, 528 (2019)
- [20] I. Errea, et al., Nature 532, 81 (2016); Nature 578, 66 (2020)
- [21] W. A. Little, Phys. Rev. 134, A1416 (1964); Sci. Am. 212, 21 (1964)
- [22] V. L. Ginzburg, Phys. Lett. 13, 101 (1964); Sov. Phys. JETP 19, 269 (1964)
- [23] A. E. Carlsson and N. W. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. 50, 1305 (1983)

- [24] W. L. Vos, et al., Phys. Rev. Lett. 71, 3150 (1993)
- [25] M. Somayazulu, et al., Science 271, 1400 (1996)
- [26] T. A. Strobel, et al., Phys. Rev. Lett. 107, 255503 (2011)
- [27] M. Somayazulu, et al., Nature Chem. 2, 50 (2010)
- [28] E. Snider, et al., Nature 586, 373 (2020)

저자이력



박기수

2001년 Univ of Illinois at Urbana-Champaign 물리학 박사, 현재 성균관대학교 물리학과 & 양자물질초전도체창의연구소 연구교수



서순범

2010-2016년 성균관대학교 물리학 박사, 2017-2020년 Los Alamos 국립연구소 Director's Postdoctoral Fellow, 현재 성균관대학교 물리학과 & 양자물질초전도체창의연구소 박사후 연구원



박두선

1997-2003년 Univ of Illinois at Urbana-Champaign 물리학 박사, 2003-2008년 Los Alamos 국립연구소 박사후 연구원, 2008-현재 성균관대학교 물리학과 교수