

고압수소화물에서의 상온초전도 현상

전현수¹, 이세호^{1,2}, 조준형¹

¹ 한양대학교 물리학과

² 한국과학기술연구원 계산과학연구센터

1. 서 론

상온에서 작동되는 초전도체의 발견은 응집 물질 물리학 분야의 꿈이라고 할 수 있는 연구 주제이다. 상온 초전도 현상이 실현된다면 전력산업뿐만 아니라, 자기부상열차, 초정밀 전자소자, 고자기장을 이용하는 MRI 의료장비 등 다양한 분야에 활용되어 획기적인 기술 혁신을 통한 산업 변화를 가져올 것이다. 그동안 높은 초전도 상전이 온도(T_c)를 가지는 구리산화물, 철기반 화합물 등의 초전도체가 발견되어 많은 관심 속에 연구가 진행되어 왔으나 아직 상온에서 작동되는 초전도 물질의 실현은 요원하였다. 그러나 최근 백만 기압 이상의 고압에서 합성된 수소화물들에서 상온 초전도상이 실험적으로 보고되고 있어, 그동안 답보 상태의 고온초전도체 개발 연구를 수행하는 물리, 화학, 재료과학 분야의 연구자들은 새로운 전기를 맞게 되었다. 현재 백만 기압 이상에서의 고압 실험은 중국, 독일, 러시아, 미국 등의 소수 연구그룹에서만 가능하고, 이들 그룹을 주축으로 상온 초전도상을 가지는 다양한 수소화물에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

초전도 현상은 1911년 네덜란드의 물리학자 카메를링 오네스(Kamerlingh Onnes)에 의해 수은에서 처음으로 발견된 후부터, 새로운 초전도체 물질 발견과 그 현상의 원리를 규명하기 위한 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 초기에는 다양한 금속과 합금에서 초전도 현상이 발견되었고, 1957년 바딘, 쿠퍼, 슈리퍼 (Bardeen, Cooper, Schrieffer)의 세 물리학자가 제시한 BCS 이론으로 초전도 현상이 설명될 수 있었다. BCS 이론에 따르면 초전도성의 원인은 전자와 포논의 상호작용에 의한 두 전자 간의 끌림으로 생성된 쿠퍼전자쌍(Cooper pair)의 존재로 설명이 된다. 이러한 전자-포논 상호작용에 기반한 BCS 이

론에 의해 초전도성이 설명될 수 있는 초전도체를 BCS-타입 초전도체라 부른다. 2001년에 발견된 MgB_2 는 초전도 임계온도가 39 K으로써 BCS-타입 초전도체 중에서 가장 높은 T_c 를 보이고 있다.

초전도체 역사에서 획기적으로 T_c 가 높아지는 계기는 1986년 베드노즈와 뮐러 (Bednorz, Muller)에 의해 발견된 산화구리 화합물에서 비롯되었다. 이 물질의 T_c 는 액체질소 온도(77 K)보다 높아 고온초전도체로 불리어져 왔고, 이러한 고온초전도체의 쿠퍼전자쌍의 형성 메카니즘은 BCS 이론과는 다른 메카니즘, 즉 자기요동, 전하밀도파, 회전 전류 루프 등의 다양한 이론 등이 제시되었으나 아직 확립되지 않고 있다. 한편, T_c 가 높은 초전도체로 2008년에 호소노 (Hosono)에 의해 발견된 철기반 초전도체가 있는데, 산화구리 화합물과 더불어 고온초전도체 물질로 불리어지고 있다. 이들 고온초전도체에 대한 연구는 다양한 원소 및 새로운 조성비를 변화 시켜가면서 T_c 를 올리려는 노력과 더불어 이들 고온초전도 현상의 원리규명에 대한 연구는 현재에도 많은 연구가 진행되고 있다.

본 글에서 다루는 고압수소화물에서 보이는 상온초전도 현상에 관한 연구는 강한 전자-포논 상호작용으로 인해 높은 T_c 를 가지는 다양한 수소화물들의 초전도성이 이론적으로 예측되었고, 2015년 황화 수소화합물 H_3S [1]에서 T_c 가 ~203 K, 2019년 란타늄 수소화합물 LaH_{10} [2,3]에서 ~260 K의 T_c 를 보이는 것이 실험적으로 관찰되면서 빠르게 진행되고 있다. 수소화물에서 초전도성의 가능성은 애쉬크로프트 (Ashcroft)가 1968년 Phys. Rev. Lett. 논문에서 제안하였다. 그는 이 논문에서 BCS 이론에 의한 T_c 는 물질의 탄성 특성을 나타내는 포논 주파수(질량의 1/2승에 반비례)에 비례하기 때문에 존재하

는 원소 중 제일 가벼운 수소 원자로 구성된 금속수소에서 높은 T_c 값을 예측하였다 [4]. 그러나 수소에서 초전도상의 전제조건인 금속화가 이루어지기 위해서는 높은 압력이 요구되는데, 2017년 495 GPa (100 GPa는 백만 기압에 해당)의 초고압에서 금속수소의 존재가 실험적으로 관찰되었다 [5]. 금속 수소의 상온초전도상은 너무 높은 압력에서 이루어지기 때문에 압력을 낮추는 방안으로, 수소를 성분으로 포함하는 물질인 수소화물(hydrides)에서 초전도상을 연구하게 되었다. 즉, 수소화물의 화학적 결합에 의한 내부 압력으로 인해 상대적으로 낮은 압력에서 수소의 금속화를 이루게 할 수 있다. 최근에 합성된 H_3S 와 LaH_{10} 의 수소화물들은 ~200 GPa의 고압에서 초전도상이 구현되었다. 비록 초전도 수소화물들이 합성되는 압력이 금속 수소화 압력의 절반 이하로 상당히 줄어들기는 했어도, 아직 상압의 2백만 배 이상으로 다루기 쉽지 않은 압력이다. 따라서 더욱 낮은 압력에서 초전도성을 가지는 수소화물을 합성하는 연구가 초미의 관심이 되고 있다.

2. 고압수소화물의 고온초전도 메카니즘

본 글에서는 LaH_{10} 의 구조적 성질, 전자구조와 ~260 K의 높은 T_c 를 보이는 초전도성의 미시적 메카니즘에 대해 살펴보고자 한다. 그림 1은 높은 T_c 를 가지는 H_3S 와 LaH_{10} 의 격자 구조를 보여준다. H_3S 는 황 원자들이 bcc 격자에 위치하고, 수소 원자들은 황 원자 사이에 위치하면서 황과 수소 사이에는 강한 공유결합을 하고 있다. 이에 반해 LaH_{10} 는 La 원자 주위를 둘러싼 수소원자들이 뼈대 구조를 보이고 있고, La 원자와 수소 뼈대 사이는 이온 결합 및 공유 결합이 혼합된 본딩을 가지고 있다 [6].

LaH_{10} 의 전자구조는 그림 1에서 보는 바와 같이 페르미 준위 근처에 수소의 s 오비탈과 La f 오비탈의 혼성으로 반호프 특이점(van Hove singularity: vHs)을 보이고 있다. 또한 LaH_{10} 의 밴드들은 구조적 대칭성에 의해서 보호되는 디락노드선(Dirac nodal line)이 있는 특성을 가지고 있다 [7]. 이러한 반호프 특이점과 디락노드선은

페르미 준위에 큰 전자상태밀도(Density of states: DOS)를 주게 되어, 그 결과 강한 전자-포논 상호작용을 통해 높은 T_c 값을 가지게 된다. 흥미롭게도 높은 T_c 를 가지는 H_3S 의 전자구조에서도 LaH_{10} 의 경우와 동일하게 페르미 준위에 반호프 특이점을 가지는 특성을 가지고 있다 (그림 1 참조).

그림 2는 제일 원리 밀도 범함수이론(Density functional theory, DFT) 계산을 통해 얻은 포논 스펙트럼, 포논의 DOS, 전자-포논 상호작용의 크기를 나타내는 Eliashberg 함수 및 전자-포논 결합상수를 보여준다. 특정한 포논만이 전자-포논 상호작용에 기여하는 MgB_2 와는 다르게 LaH_{10} 에서는 전 주파수 영역의 포논이 전자-포논 결합에 참여하여 큰 전자-포논 결합상수 값을 주게 된다. 또한 Migdal-Eliashberg 이론에 기초하여 계산된 LaH_{10} 의 초전도 갭은 2개가 있음을 확인하였고 (그림 2 참조), 이는 다

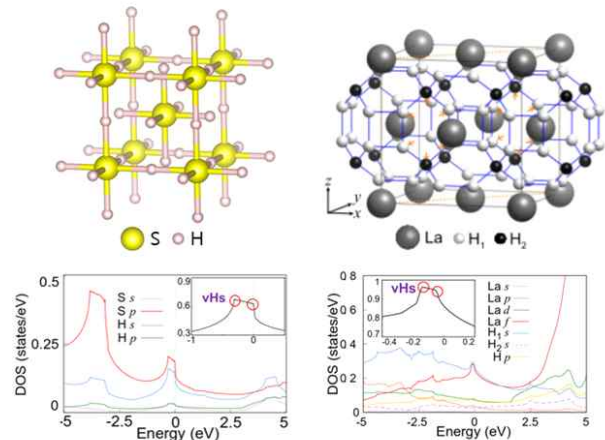


그림 1. (왼쪽) H_3S 의 구조, 상태밀도 및 반호프 특이점. (오른쪽) LaH_{10} 의 구조, 상태밀도 및 반호프 특이점.

중 밴드에 의한 효과임을 밝혔다 [8]. 즉 작은 크기의 초전도 갭은 총 4개의 페르미면 중 처음 3개의 페르미면이 가지는 수소의 s 오비탈과 La의 f 오비탈의 혼성된 상태와 관련이 있고, 큰 크기의 초전도 갭은 남은 1개의 페르미면이 가지는 수소의 s 오비탈과 관련이 있다. 그림 2에서 보는 바와 같이 초전도 갭은 온도가 커짐에 따라 작아짐을 볼 수 있고, 초전도 갭이 사라질 때의 T_c 값은 252 K를 얻게 되어 실험치의 ~260 K와 잘 일치함을 볼 수 있었다 [8]. 한편, 동일한 수소 뼈대를

가지는 YH₁₀ 수소화물의 T_c 값은 LaH₁₀보다 높게 예측되었는데, 그 이유는 YH₁₀에서 2개의 페르미면이 추가되어 다중밴드 효과가 큼을 볼 수 있었다 [8].

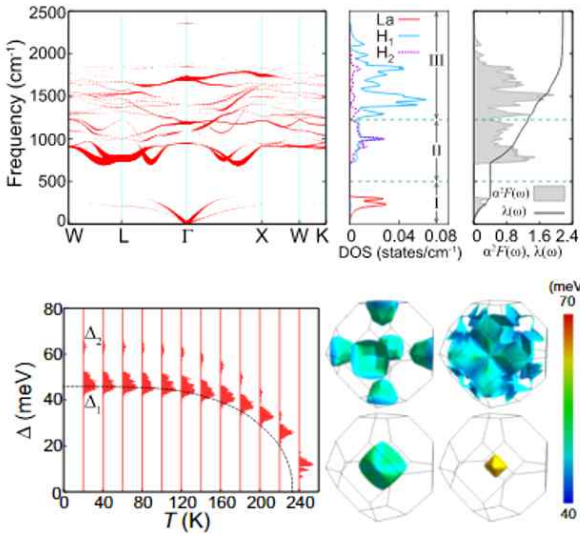


그림 2. (위) LaH₁₀의 포논 스펙트럼과 상태밀도, Eliashberg spectral function 및 전자-포논 결합 상수 세기. (아래) LaH₁₀의 초전도 갭과 페르미면의 전자상태가 가지는 초전도 갭.

더욱이 LaH₁₀의 초전도성이 전자-포논 상호작용에 의한 것임을 확인해 줄 수 있는 동위원소 효과를 Migdal-Eliashberg 이론을 이용하여 살펴보았다. 동위원소 효과에서 T_c 값은 M^α (M: 이온질량, α: 동위원소 상수)에 비례하게 되는데 LaH₁₀에서는 수소를 중수소로 치환된 LaD₁₀에 대하여 압력 변화에 따른 전자-포논 결합상수, 초전도 갭과 T_c를 계산하여 LaH₁₀의 결과와 비교하여 동위원소 상수 α 값으로 0.465 를 얻었는데, 이는 실험값 0.46에 잘 일치하는 것을 볼 수 있었다 [9].

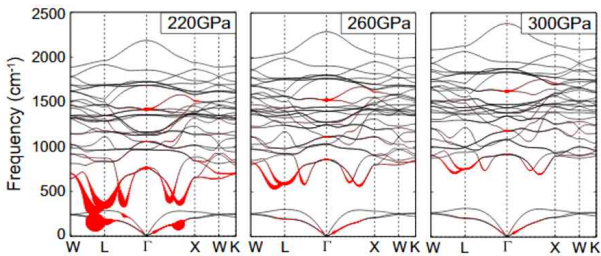


그림 3. LaH₁₀의 압력에 따른 포논 스펙트럼 변화.

끝으로, 압력이 증가함에 따라 LaH₁₀의 T_c

값이 감소하는 실험적 결과를 이해하기 위해 압력변화에 따른 포논 스펙트럼과 전자-포논 상호작용의 변화를 예측하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 압력이 감소함에 따라 수소 격자에서 기인하는 저주파 유티컬 포논 모드의 연화 (softening)가 발생하고, 그 결과 전자-포논 결합 상수 값이 증가하여 T_c가 커지는 것을 볼 수 있었다 [10]. 결국 실험에서 관찰된 압력 변화에 따른 T_c 값의 변화는 포논의 압력 의존성에 기인된 전자-포논 결합 상수에서 비롯되는 것을 밝혔다.

3. 화학적 압력을 이용한 수소화물 형성

LaH₁₀에서 수소원자들의 뼈대 구조는 ~160 GPa의 압력 이상에서만 안정된다. 다양한 수소화물에서 가지는 수소원자들의 뼈대 구조의 안정성을 살펴보기 위해서 우선 LaH₁₀의 수소 뼈대 구조를 안정화 시키는 원인을 살펴보았다. 그림 4에서 보는 바와 같이 수소 뼈대를 제외한 La fcc 격자에서 전자분포함수를 살펴보니 La 원자에서 벗어난 수소 뼈대가 위치하는 빈 공간에 전하가 존재하는 것을 발견하였다. 이러한 격자간 전자는 수소 뼈대를 이룰 때 수소 원자에 쉽게 포획되어 La의 양이온과 수소 뼈대의 음이온 사이에 이온 결합이 형성된다. 더욱이, 고압에서는

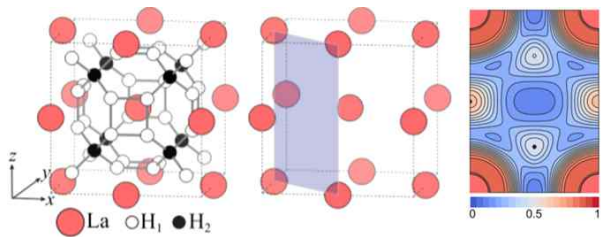


그림 4. (왼쪽) LaH₁₀ 구조. (가운데) 수소 뼈대를 제외한 La 격자 구조. (오른쪽) La 격자 구조에 표시된 평면상에 있는 격자간 전자 분포함수 (electron localization function).

La의 세미코어 전자에 해당되는 p 오비탈과 H s 오비탈의 강한 혼성으로 인한 공유결합이 형성되어서 결과적으로 La 원자와 수소 뼈대 사이에는 이온결합과 공유결합의 혼합된 본딩을 이루는 것을 확인하였다 [6]. 특히, 최외각 전자에 f 전자가 하나 더 있는

Ce 원자로 구성된 이원계수소화물 CeH_9 는 100 GPa 이하의 압력에서도 안정화되는 것이 실험적으로 관찰되었다 [11-12]. 그 이유는 다소 퍼져있는 Ce 원자의 f 오비탈이 H 원자의 s 오비탈과 강하게 혼성되어 강한 화학적 압력이 형성되기 때문이다 [13]. 그림 5

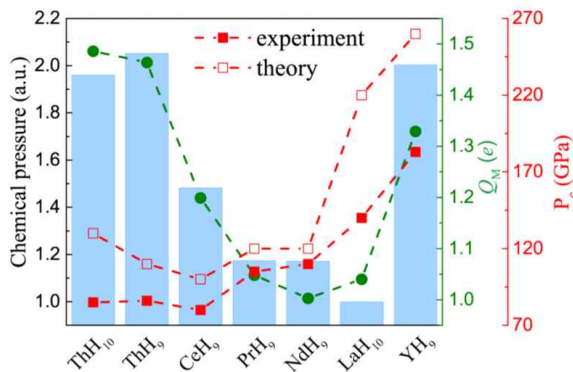


그림 5. 여러 종류의 수소화물들이 가지는 화학적 압력 시뮬레이션 결과와 안정화 압력 비교.

에서는 다양한 수소화물들에 대해서 금속과 수소 뼈대가 가지는 Bader 전하를 통해 쿨롱 힘을 계산하여 화학적 압력을 시뮬레이션 하였고 실험과 이론에서 얻은 안정화 압력(P_c)과 비교하였다. LaH_{10} 에 비해 상대적으로 낮은 안정화 압력을 가지는 ThH_{10} , ThH_9 , CeH_9 , PrH_9 , NdH_9 에 대해 시뮬레이션된 화학적 압력을 비교하였다 [14]. 그림 5에서 보는 바와 같이 ThH_{10} , ThH_9 , CeH_9 은 LaH_{10} 에 비해 1.5~2.0 배 더 큰 화학적 압력을 가지는데, 그 이유는 Th 와 Ce 원자들이 La 원자에 비해 더 큰 이온 전하 Q_M 을 가져 강한 이온 결합이 형성됨을 밝혔다. 한편, 동일 구조를 갖는 PrH_9 과 NdH_9 의 경우 ThH_9 과 CeH_9 에 비해 작은 화학적 압력을 가지고, 그 결과 다소 높은 P_c 를 가지게 됨을 확인하였다.

4. 결 언

최근 탄소-황-수소 화합물에서 실험적으로 압력이 267 GPa에서 T_c 가 287 K (섭씨 약 15 도)의 상온 초전도성이 실현되었다 [15]. 비록 탄소-황-수소 화합물은 실험적으로 달성된 첫 번째 상온 초전도체이지만 아직 구조 및 화학적 조성비는 정확히 알려

져 있지 않아 실험 및 이론적인 후속연구가 추가적으로 필요한 상황이다. 탄소-황-수소 화합물은 안정화 압력이 매우 높은 단점을 가지고 있지만, 수소 이외의 두 개의 다른 원소의 자유도로 인해서 T_c 를 높일 수 있는 가능성을 제시하였다. 따라서 최근에는 삼원계 수소화물을 이용하여 T_c 를 높이는데 많은 관심을 끌고 있다. 한편, 최근의 고압수소화물의 연구 동향으로는 붕소 등을 포함하는 삼원계 수소화물로 물질탐색의 범위를 확장하여 수소화물의 안정화 압력을 낮추되 T_c 를 높이는 방안도 탐색되고 있다 [16]. 즉, 두 종류의 다른 원자 조합에 의해 낮은 압력에서 상온 초전도성을 가지는 수소화물을 실현할 수 있다는 측면에서, 삼원계 수소화물의 고온 초전도상에 대한 연구는 앞으로 매우 흥미롭고 도전적인 연구 방향이라 할 수 있다.

참고문헌

- [1] A. Drozdov, et al.. "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system" Nature 525, 73 (2015).
- [2] M. Somayazulu, et al.. "Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures" Physical Review Letters 122, 027001 (2019).
- [3] A. P. Drozdov, et al.. "Superconductivity at 250K in lanthanum hydride under high pressures" Nature 569, 528 (2019).
- [4] N. W. Ashcroft. "Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?" Physical Review Letters 21, 1748 (1968).
- [5] R. P. Dias and I. F. Silvera. "Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen" Science 335, 6326 (2017).
- [6] S. Yi, C. Wang, H. Jeon, and J.-H. Cho, "Stability and bonding nature of clathrate H cages in a near-room-temperature superconductor LaH_{10} " Physical Review Materials 5, 024801 (2021).
- [7] L. Liu, C. Wang, S. Yi, K. W. Kim,

- J. Kim, and J.-H. Cho, "Microscopic mechanism of room-temperature superconductivity in compressed LaH_{10} " *Physical Review B* 99, 140501(R) (2019).
- [8] C. Wang, S. Yi, and J.-H. Cho, "Multiband nature of room-temperature superconductivity in LaH_{10} at high pressure" *Physical Review B* 101, 104506 (2020).
- [9] A. P. Durajski, R. Szczesniak, Y. Li, C. Wang, and J.-H. Cho, "Isotope effect in superconducting lanthanum hydride under high compression" *Physical Review B* 101, 214501 (2020).
- [10] C. Wang, S. Yi, and J.-H. Cho. "Pressure dependence of the superconducting transition temperature of compressed LaH_{10} " *Physical Review B* 100, 060502(R) (2019).
- [11] X. Li, et al.. "Polyhydride CeH_9 with an atomic-like hydrogen clathrate structure" *Nature Communications* 10, 3461 (2019).
- [12] N. P. Salke, et al.. "Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH_9 at 80-100 GPa with atomic hydrogen sublattice" *Nature Communications* 10, 4453 (2019).
- [13] H. Jeon, C. Wang, S. Yi, and J.-H. Cho. "Origin of enhanced chemical precompression in cerium hydride CeH_9 " *Scientific Reports* 10, 16878 (2020).
- [14] S. Yao, C. Wang, S. Liu, J. Jeon, and J.-H. Cho, "Formation mechanism of chemically precompressed hydrogen clathrates in metal superhydrides" *Inorganic Chemistry* (accepted) (2021).
- [15] E. Snider, et al.. "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride" *Nature* 586, 373-377 (2020).
- [16] S. D. Cataldo, C. Heil, W. von der Linden, and L. Boeri. " LaBH_8 : Towards high- T_c low-pressure superconductivity in ternary superhydrides" *Physical Review B* 104, L020511 (2021).

저자이력



진현수 (田鉉秀)

2007-2015년 한양대학교 원자력공학 학사. 2018-현재 한양대학교 물리학과 석박사통합과정.



이세호 (李世鎬)

2008-2013년 단국대학교 응용물리학 학사. 2014-2020 한양대학교 물리학 박사. 2021-현재 한국과학기술연구원 계산과학 연구센터 박사후 연구원



조준형 (趙俊衡)

1994년 포항공과대학교 물리학 박사. 1995-1996 독일 프리츠하버연구소 박사후 연구원. 1997-1999 미국 오크릿지국립연구소 박사후 연구원. 2000-2003 미국 텍사스대학교 물리학과 연구원. 2003-현재 한양대학교 물리학과 교수.