철기반 고온 초전도체에서의 초전도성과 양자임계성

DOI: 10.3938/PhiT.23.013

민병훈·권용성

Iron-based High- T_c Superconductors

Byeong Hun MIN and Yong Seung KWON

Iron-based superconductors (IBSs) were discovered by H. Hosono's group in early 2008 and received great attention in the superconductor community. The critical temperature (T_c) of IBSs increased to 55 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ but the T_c has not increased anymore until now. The types of IBSs that have been investigated include a prototype series of five that show a common superconducting Fe-As (or Se) layer in the unit cell. The growth of IBS single crystals is a very important subject in research on superconductivity because the intrinsic properties of the materials without impurity must be known.

새로운 초전도체의 발견

1911년 Kamerlingh Onnes에 의해서 초전도 현상이 발견된 이후, 새로운 초전도체를 찾는 것은 110년 이상 지속되고 있다. 초창기에는 주로 단일원소물질 또는 2개 합금(alloy)에서 초전도 현상을 찾는데 집중적인 연구들이 이루어졌으나, 불행하게도 그러한 물질들의 초전도 임계 온도는 23 K 근처에서 나타났으며, 70년이 넘도록 이 임계온도를 넘지 못하는 것으

Fig. 1. Layer structure of LaOFeAs .^[4]

로 암묵적인 믿음을 가지고 있었던 시기가 있었다. 그러나 1986년 말에 IBM Zurich 그룹의 J. G. Bednorz와 K. A. Müller에 의해 LaBaCuO 물질에서 30 K을 뛰어넘는 초전도체가 발견되었다.^[1] 그 이후 고온 초전도체에 대한 전 세계적인 집중적인 관심이 시작되었으며 몇 년 안에 대기압 하에서 135 K,^[2] 고압력 하에서 164 K^[3]까지 임계온도가 올라갔다. 하지만 이와 같은 구리산화물계 고온 초전도체는 매우 짧은 결맞음 길이(coherence length)를 가지며, 매우 큰 이방성, 그리고 부서지기 쉬운 성질을 가지고 있어서 산업에 이용되는 데에는 많은 어려움이 있었다. 그러므로 이와는 다른 물질의 고온초전도체가 발견되는 것이 초전도 연구자들의 아주 강한 바람이었다.

이러한 바람 속에 2008년 2월 말에 도쿄 기술연구소의 H. Hosono 그룹에 의해 LaOFeAs 에 F를 도핑하여 26 K의 임계

저자약력

민병훈 박사는 성균관대학교에서 응집 및 통계물리로 박사(2011) 학위를 받았으며, 대구경북과학기술원에서 박사후 연구원을 하였고, 2014년부터 대구경북과학기술원 기초학부에서 대우교수로 재직 중이다. (bhmin@dgist.ac.kr)

권용성 교수는 일본 도호쿠(Tohoku)대학에서 응집물리실험으로 박사(1991) 학위를 받았으며, 프랑스 CERN 연구소에서 박사후 연구원을 하였고, 1992년부터 성균관대학교 물리학과에서 교수직을 거쳐서, 2012년부터 대구경북과학기술원 신물질과학전공에서 교수로 재직 중이다. (yskwon@dgist.ac.kr)

REFERENCES

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [2] C. W. Chu *et al.*, Nature **365**, 323 (1993).
- [3] L. Gao *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994).
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).

Fig. 2. Optimal T_c 's reported for Ln-1111 superconductors prepared by doping with an oxygen vacancy or F.^[9]

온도를 보이는 초전도체가 발견되었다.^[4] [그림 1]은 LaOFeAs의 전형적인 구조를 보여준다. 이 시스템은 LaO-FeAs-LaO의 층이 *c*-축 방향으로 쌓여있는 공간군은 $P4/nmm$ 의 레이어 구조를 가지고 있다. 하나의 단위 세포(unit cell) 안에 두 분자가 있으며, 그것의 가전자는 부모위상(parent material)에서 자체적으로 균형이 잡혀있다. 즉 LaO^{1+} 와 $(\text{FeAs})^{-1}$ 는 두 분자의 가수의 합이 0으로 F(fluorine)의 도핑에 의해서 초전도 현상이 나타난다.

초기의 수송현상 측정(transport measurements)은 낮은 밀도의 전자적인 전하운반자(electric-like charge carriers)의 존재를 나타냈다. 3 GPa의 높은 압력을 이용하여 Takahashi 등은 $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ 에서 전이온도(onset)를 26 K에서 43 K로 증가시켰다.^[5] 2008년 3월에 Wen 등은 La를 Sr로 치환함을 통해 F를 도핑하지 않고서 약 25 K의 초전도의 발견을 보고했다. 또한, 전자도핑 대신 홀도핑을 통해서도 철계 초전도계에서 초전도가 유도될 수 있음을 발표하였다.^[6] 곧이어 X. H. Chen 등이 $\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ 에서 43 K의 초전도를 보고했다.^[7] 더 높은 전이온도에 대한 연구가 진행되는 동안 고압에서의 합성이 매우 효과적이라는 것을 알게 되었다. 이와 같은 고압 합성법으로부터 $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (Re: La로부터 Gd까지의 범위)에서 다른 가벼운 희토류금속의 합성을 통해 55 K까지 전이온도는 빠르게 상승하였다.^[8] 더욱이, Ren 등은 F가 샘플로부터 빠져나감으로 인해 O 자리가 비어있는 것을 알았다. 그래서 그들은 F 없이 산소 결핍만으로 초전도 샘플을 직접

Fig. 3. Progress in Fe(Ni)-based superconductors.^[10]

제조하는 방법을 사용하였다. 그 샘플들도 모두 55 K까지의 전이온도를 보였다. (그림 2) 흥미로운 점은 F가 없이 O 결핍 샘플들은 대기압 하에서 만들었을 때에는 비록 샘플의 상이 깨끗함에도 불구하고 초전도를 보이지 않는다는 것이다. 최근의 보고는 높은 압력하의 합성기법(high-pressure synthesis technique)을 이용하여 Tb, Dy 등과 같은 무거운 희토류 금속과 합성하여 40 K 이상의 초전도 전이온도를 유도할 수 있음을 보여 주었다. 그림 3은 철기반 고온초전도체의 발견 연대표이다.

철기반 초전도체의 초전도 임계온도는 단시일에(2008년 한 해 동안) 56 K까지 증가하였으며 (그림 3), 발견된 2008년 이후 현재까지 이 임계온도에 머무르고 있다. 지금도 철기반 고온 초전도체의 임계온도를 높이기 위한 연구는 세계 곳곳에서 활발히 진행되고 있다.

한 가지 살펴봐야 할 사항은 자성과 초전도성은 서로 상반되는 관계일 것이라는 오랜 믿음이 있었고, 무엇보다도 Fe, Co 그리고 Ni 같은 스핀모멘트가 큰 원소의 사용은 초전도성

REFERENCES

- [5] Hiroki Takahashi, Kazumi Igawa, Kazunobu Arii, Yoichi Kamihara, Masahiro Hirano and Hideo Hosono, *Nature* **453**, 376 (2008).
- [6] Hai-Hu Wen, Gang Mu, Lei Fang, Huan Yang and Xiyu Zhu, *EPL* **82**, 17009 (2008).
- [7] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen and D. F. Fang, *Nature* **453**, 761 (2008).
- [8] Z-A. Ren, G-C. Che, X-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X-L. Shen, Z-C. Li, L-L. Sun, F. Zhou and Z-X. Zhao, *Europhys. Lett.* **83**, 17002 (2008).
- [9] K. Kodama, M. Ishikado, F. Esaka, A. Iyo, H. Eisaki and S. Shamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 034601 (2011).
- [10] H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77SC**, 1 (2008).

Fig. 4. Phase diagram of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$.^[11]

에서 피해야 할 요소였으나, 철기반 고온 초전도체의 발견으로 초전도연구 영역에 커다란 반향을 일으켰다.

철기반 고온 초전도체의 양자임계점

최근에 고온초전도체, 무거운 페르미온계 등 전자 간의 강한 쿨롱 상호작용(Coulomb interaction)이 중요한 강상관계에서 이 근간원리를 뒤흔드는 새로운 물리적 현상들이 발견되었다. 지난 10여 년 동안의 많은 실험적 그리고 이론적 작업들은 이러한 비정상적 현상이 무질서 등과 같은 비본질적인 원인에 의한 것이 아니라 본질적인 새로운 양자액체(quantum fluids)의 출현 혹은 비-페르미 액체(non-Fermi liquids)의 형성에 의한 것임을 강하게 뒷받침하는 것이다. 고전이론으로써 설명할 수 없는 진실한 위기를 물리학계가 대면하고 있으며 이를 타개하기 위해 패러다임 전환이 필요함을 요구하고 있다.

비-페르미 액체를 설명할 유력한 후보 중 하나는 양자임계점(quantum critical point or QCP)이다. 온도의 변화를 통한 열 요동이 그 주요한 원인인 고전상전이와 달리 양자상전이는 절대영도에서 열에 의한 요동이 얼어붙었을 때 다른 제어 변수 즉 압력, 화학적 치환, 그리고 자기장 등을 적용시킨 후, 한 질서 상태에서 다른 질서 상태로 변화시키는 것이다. 이때 양자상전이의 원인은 하이젠베르크 불확정성원리(Heisenberg's uncertainty principle)와 관련된 양자적 영점요동(zero-point motion)이며 연속적 상전이가 일어나는 임계점을 양자 임계점(quantum critical point)이라고 한다. 비록 양자임계점은 절대영도에서 정의된 현상이지만 이와 관련된 강한 양자요동(quantum fluctuations)이 유한한 온도에서도 물리량을 지배하며 그리고 비-페르미 액체의 원인이 된다.

양자임계점에서의 자기적 요동이 무거운 페르미온 계에서는

Fig. 5. Resistivity of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ at low temperatures can be fitted by the power law.^[12]

비페르미액체 현상이 관측되고 구리계 고온초전도체에서는 비정상 초전도성이 관측되어 많은 흥미를 불러 일으켰다. 새롭게 발견된 철기반 고온 초전도체는 전달자(전자/양공)의 도핑 혹은 물리적 압력에 의해서 반강자성이 억제되어(suppressed) 초전도 성질이 발현된다. 이 초전도체에서도 마찬가지로 QCP의 존재가 알려졌다, 이에 관한 연구가 진행되고 있다. 스핀요동이 매개된 초전도성이 반강자성의 억제와 관련된 하나의 가설이나, 아직 정론으로 확립되지 않았다.

철기반 초전도체의 양자 임계성(quantum criticality)을 연구하기 위해서는 앞에서 언급한 전달자의 도핑 및 물리적 압력에 의한 초전도 발현과 구분되는 등가(isovalent) 원소의 치환에 의한 초전도 성질에 대한 연구가 가장 이상적인 방법이다. 가장 대표적인 물질로는 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 이며, 현재까지 보고된 바는 x 가 증가할수록 스핀밀도파가 억제되어 초전도 상태에서의 양자임계점이 존재한다고 알려졌다[그림 4]. 그림 4에서 보인 바와 같이 x 가 증가함에 따라서 T_N 이 감소하며 $x = 0.30$ 에서 0이 된다. 이 지점에서의 임계온도는 30 K의 최고값을 보이고 있다. $x = 0.3$ 위의 붉은색 영역은 비저항과 온도의 관계식, $\rho_{dc}(T) = \rho(0) + aT^n$, 에서 n 이 1에 가까운 값을 갖는 영역이다. 여기서 $n=1$ 이 시사하는 바는 비페르미액체(non-FL)

REFERENCES

- [11] K. Hashimoto *et al.*, Science **336**, 1554 (2012).
- [12] S. Kasahara, Phys. Rev. B **81**, 184519 (2010).

의 직접적인 증거로 도핑 양에 따른 상전이 그림에서 보이는 초전도 돔 내부의 양자임계점(QCP) 때문에 나타나는 비페르미 액체현상이다. 그림 5는 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 의 도핑량에 따른 비저항의 결과를 보여준다.

이외에도 다른 종류의 철계 초전도체에서 양자 임계점(QCP)이 보고되었으며, 지금도 이 분야에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

철기반 고온 초전도체의 그룹별 특성과 상그림

철기반 고온초전도체는 최초로 발견된 이후 엄청난 숫자의 새로운 초전도체의 보고가 이어졌다. 이것을 구조에 따라서 4개의 그룹으로 나누는 것을 그림 6에 나타냈고, 여기서 보이듯이 모든 그룹에는 FeAs(Se) 레이어가 공통적으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이 4개의 그룹에 들어가지 못하는 새로운 철기반 초전도체가 새롭게 발견되었는데, 여기서는 그 외의 그룹으로 구분한다.

1. ReOFeAs ($\text{Re}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd} \dots$)계 [1111]계

$\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 의 전기저항 측정결과는 도핑되지 않은 구리계 고온초전도체(부도체)와는 다르게 낮은 온도까지 금속적인 모습을 보이며 약 145 K에서 급속한 감소를 보인다. O(산소) 대신 F(플루오르)로 도핑을 함에 따라 급속한 감소가 보이는 온도는 점점 감소하여 사라지고, 일정 도핑량 이상에서는 초전도 현상이 나타났다. 이로 인하여 초전도체는 이 급속한 저항의 감소를 일으키는 원인과 밀접한 관련이 있을 것으로 예측되며, 이와 같은 상그림에 대한 연구가 진행되었다. 결과적으로 1111계는 그림 7에서 보는 바와 같이 3가지 정도의 상그림에 대한 결과가 보고되었다.

급속한 감소가 보이는 전기저항의 특성은 결정구조의 상전이(structure phase transition)와 스핀밀도파(spin density wave, SDW) 전이에 의한 것으로 알려졌다. 이러한 결과들에 따르면, 1111계에서는 도핑의 양에 따라 페르미면의 겹짜기(nesting)가 파괴되면서 스핀밀도파 전이가 저온 쪽으로 이동한다고 알려져 있으나, 위의 두 종류의 상전이가 동시에 일어

Fig. 6. The five tetragonal structures known to support superconductivity.^[13]

Fig. 7. $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ resistivity and phase diagram.^[4,14-16]

난다는 주장과 약간 다른 온도에서 일어난다는 주장이 존재하

REFERENCES

- [13] J. Paglione and R. L. Greene, *Nature Phys.* **6**, 645 (2010).
- [14] H. Luetkens *et al.*, *Nature Mater.* **8**, 305 (2009).
- [15] J. Zhao *et al.*, *Nature Mater.* **453**, 761 (2008).
- [16] A. J. Drew *et al.*, *Nature Mater.* **8**, 310 (2009).

Fig. 8. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ resistivity and phase diagram.^[17,18]

고 있어 이에 대한 연구가 진행되어 있다.

2. $\text{AE}(\text{FeAs})_2$ (AE=Ba, Ca, Sr)계 [122계]

그러던 중에 2008년 후반부에 철을 토대로 하는 간단한 구조의 신 고온 초전도체의 발견이 또 한 번 고온초전도 학회를 흥분의 도가니에 빠지게 하였다. 그림 8에서와 같이 이 새로운 고온 초전도체는 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 의 화합물로서 T_c 가 38 K이다. 부모계(parent material)인 BaFe_2As_2 에서도 140 K 근처에서 전기저항의 급속한 감소가 관측되었다. 여기에 원자가 수(valence)가 +1가 금속인 K를 도핑하면 SDW가 억제되어 적절한 도핑 양에 의해서 초전도체가 나타난다. 이는 위에서 기술한 ReOFeAs 계와 유사하지만, 구조상전이와 스핀밀도파 전이가 같은 온도에서 일어나고 있는 점이 다르다. 그림 8은 K의 도핑량에 따른 스핀밀도파전이와 초전도임계온도에 대한 상그림이고, 보인 바와 같이 122계에서는 초전도영역과 스핀 밀도파 영역의 공존영역이 나타나는 것으로 보고되고 있다. 최근에는 122계에서 구리계 고온초전도체에 보이는 준갭의 발견으로 구리계와 철기반 고온 초전도체의 유사성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[19]

Fig. 9. LiFeAs resistivity and $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ phase diagram.^[20,21]

3. AFeAs (A=Li, Na)계 [111계]

111계인 LiFeP , LiFeAs , NaFeAs 화합물에서는 도핑하지 않은 부모화합물에서 초전도를 보인다. 이 화합물은 다른 철기반 초전도 부모화합물(parent materials)에서 보이는 스핀밀도파 전이와 같은 자기정렬(magnetic ordering)이 나타나지 않는 것으로 보고되고 있다. 그림 9는 LiFeAs 단결정의 전기비저항 그래프로 18 K 정도에서 초전도를 보이고 있다. 부모 화합물 자체에서 초전도를 보이며 구조적으로 간단한 계이지만, LiFeAs 의 경우는 Li의 다루기 어려운 성질과 compound 역시 공기, 수분 등과의 반응성으로 인해 양질의 단결정성장이 매우 어려웠으나 차폐된 도가니를 이용한 브릿지만법을 이용하여 $10 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$ 크기의 단결정이 성장되어 111계의 연구

REFERENCES

- [17] M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008).
- [18] H. Chen *et al.*, EPL **85**, 17006 (2009).
- [19] Y. S. Kwon *et al.*, New Journal of Physics **14**, 063009 (2012).
- [20] Y. J. Song, J. S. Ghim, B. H. Min, Y. S. Kwon, M. H. Jung and J. Rhyee, Appl. Phys. Lett. **96**, 212508 (2010).
- [21] A. F. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 224521 (2012).

Fig. 10. FeSe resistivity and phase diagram.^[22,23]

에 많은 진보가 이루어졌다. 이와 같은 단결정을 얻는 방법을 다음 단원에 자세히 설명할 것이다. 또한 구조적으로는 LiFeAs와 같지만 Li이 Na로 치환된 형태의 NaFeAs 초전도체는 도핑이 되지 않은 상태에서는 초전도성이 매우 작아서 극히 일부분만 초전도가 되는 현상을 보이며, Fe가 Co로 치환되어짐에 따라서 벌크 초전도성이 나타난다. 또한 NaFeAs의 수송특성에서는 구조전이 및 스핀밀도파에 의한 전이와 초전도 전이가 구분되어 나타나는 특성이 나타났다.^[21]

4. FeCh (Ch=S, Se, Te)계 [11계]

FeCh (Ch=S, Se, Te)와 같이 2개의 원소로 구성된 철계 초전도계에서 가장 간단한 화합물이다. 111계와 마찬가지로 도핑하지 않은 부모화합물에서 초전도 전이온도가 8 K의 임계온도를 가지는 가장 간단한 FeSe에 대한 결과들이 보고되었으며, 그림 10에서 보는 바와 같이 FeSe에 압력을 가하여 임계온도가 37 K까지 증가하여 고온초전도체의 메커니즘을 풀어줄 단서를 제공할 수 있는 좋은 물질로 알려지고 있다. 또한 다른 철기반 초전도체의 경우에는 부모구조에서는 초전도성을 보이지 않고 도핑

Fig. 11. Correlation between T_c and iron-plane interlayer distance for various layered IBSS.^[26]

을 하여야만 도핑정도에 따라서 초전도성이 나타나고 임계온도가 달라지는 결과를 보여주고 있음에 반해 FeSe의 경우에는 도핑을 하지 않은 부모화합물 자체에서 초전도성을 보이는 점이 특이하다.^[23] 전자밴드구조에서 FeSe, FeTe, FeS가 거의 유사함을 보인다는 연구결과와 함께 단결정성장이 비교적 쉬운 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. Se에 S, Te를 치환할 때의 초전도성 연구, Fe에 Co, Ni 등으로 치환할 때의 초전도의 변화 등의 연구를 해왔으나, 초전도 임계온도는 치환에 의한 상승은 없었다. 최근에 FeSe 단일층 박막에 대한 연구에서 임계온도가 65 K임이 보고되었다.^[24]

5. 그 외의 계

위에서 보여진 철기반 초전도체의 전형적인 계 이외에도 다른 구조들에 대한 연구가 진행되어 왔다. 대응면 형태의 $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 물질인데, 이것의 구조는 준 페로브스카이트(perovskite) 구조의 두꺼운 블록형태의 층이 Fe-As 층 사이에 존재하는 형태이다.^[25] 이 물질이 주목받는 이유는 구리산화물

REFERENCES

- [22] F-C. Hsu *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **105**, 14262 (2008).
- [23] S. Medvedev *et al.*, Nature Mater. **8**, 630 (2009).
- [24] S. He *et al.*, Nature Mater. **12**, 605 (2013).
- [25] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and Shimoyama, Supercond. Sci. Technol. **22**, 075008 (2009).
- [26] N-L. Wang, H. Hosono and P. Dai, *Iron-Based Superconductors: Materials, Properties and Mechanisms* (Singapore, Pan Stanford, 2013).

계 초전도체의 경우 초전도 층 사이의 두께가 증가함에 따라 임계온도가 상승하였는데, 대응면 형태의 철기반 산화물 초전도체는 그림 11에서 보이는 것처럼 Fe-As 층간의 거리가 증가하여도 임계온도가 증가하지 않았다. 이 결과는 구리산화물계의 임계온도를 높이려는 노력과는 다른 방향을 제시하는 중요한 결과이다. 즉, 단순히 초전도층 사이의 간격을 넓히는 것으로는 임계온도의 상승이 일어나지 않는다. 최근에 임계온도 38 K의 새로운 초전도체인 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ 가 발견되었는데,^[27] 이 물질의 특징은 초전도층 사이에 존재하는 간격 층(spacing layer: PtAs_2)이 이제까지 발견된 물질과는 다르게 전도성을 띠는 금속층으로 알려진 새로운 종류의 초전도체이다.

철기반 고온 초전도체의 단결정 성장

초기 철기반 고온 초전도체 단결정은 주로 플럭스 법으로 성장되었다. 플럭스로 사용된 물질들은 NaCl 분말, NaAs 플럭스, Sn 그리고 FeAs 등을 이용하고 있다. 이와 같은 플럭스를 사용하면 화합물의 녹는점을 낮출 수 있고, 다루기 쉬운 석영관을 사용할 수 있어서 많이 사용하는 방법이다. 플럭스 법의 단점은 성장시키려고 하는 단결정의 순 화합물 이외에 플럭스를 대량(Sn 플럭스법의 경우 48배^[28])으로 첨가해야 하므로 불순물 효과를 무시할 수 없다. 이와 같은 이유로 초기에 발표된 철기반 고온 초전도체에 대한 보고들은 결정 내에 불순물이 포함된 결과들을 보였고, 실제로 같은 물질에 대한 보고들이 연구그룹별로 다른 결과들을 보였다. 이것은 구리계 산화물 고온 초전도체 초창기의 상황과 비슷하였다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 플럭스법이 아닌 다른 방법으로 불순물이 없는 양질의 단결정이 필요하다.

철기반 고온 초전도체의 단결정 성장을 위해서는 비소(arsenic)로 불리는 독극물 원소를 다루어야 한다. 이 원소의 특징은 상압에서 액체상이 존재하지 않고 증기압이 매우 큰 원소이다. 이러한 물질을 이용하여 단결정을 성장시키기 위해서는 첫 번째로 철과 비소 각각의 원소들을 잘 세척된 석영관에 담아서 1050 °C의 고온에서 9일 동안 예비반응(precursor)을 거쳐 분말형태의 화합물로 만들어야 한다. 이 방법으로 얻어진 FeAs 화합물의 이점은 철의 녹는점을 낮추고, 화합물 형태이기 때문에 비소라는 단일원소를 다루는 것보다는 안정성이 높다. 철기반 초전도체를 만들었던 초기에는 위의 FeAs 화합물 합성에 어려움을 많이 겪었으나, 지금은 매우 안정적인 화합물이 만들어지고 있다. 이와 같이 만들어진 분말 형태의 FeAs 화합물을 압력을 가하여 원기둥모양으로 만든다(그림 12). 이와 병행하여 도가니의 제작이 필요하다. 비소의 증기압이 매우 크기 때문에 밀폐 가능한 도가니를 사용하여야 하며,

Fig. 12. Single crystal growth of Iron-Based Superconductor.

철기반 초전도체 화합물의 녹는점이 매우 높아서 Mo 혹은 W 재료의 도가니를 사용한다. 도가니의 제작 및 모양은 그림 12에 나와 있다. 만들어진 도가니는 불순물 방출과정을 거쳐야 하는데 그 방법은 다음과 같다; 이것을 위해 사용하는 장비는 고진공이 가능한 금속 히터를 갖춘 장비에서 우리가 얻고자 하는 화합물의 녹는점보다 약 200 °C 높은 온도로 가열하여 도가니의 불순물을 기화시켜 불순물 기체를 방출시킨다(이때 사용하는 진공 전기로의 내부가 그림 12에 나와 있다.) 도가니와 철-비소 화합물이 준비되면 우리가 원하는 철기반 초전도체의 화합물을 도가니 속에 넣고 도가니의 뚜껑을 도가니 모체에 아크 용접기를 이용하여 밀봉한다. 뚜껑이 용접된 완성된 형태의 도가니를 가지고 단결정을 성장시키기 위해서 진공 전기를 사용한다. 이 장비는 진공도가 약 1×10^{-6} Torr 정도의 고진공(high vacuum)이 가능하고, 텅스텐 메쉬 금속 히터를 장착한 전기로로서 브릿지만법의 단결정 성장이 가능하여야 한

REFERENCES

- [27] S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaka and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 093704 (2011).
- [28] N. Ni *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 014507 (2008).

(a) $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ (b) $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (c) LiFeAs (d) $\text{Ca}_8\text{Na}_2(\text{Pt}_3\text{As}_8)[\text{Fe}_2\text{As}_2]_5$

Fig. 13. Single crystals of Iron-based superconductor.

다. 이 전기로를 사용하여 철계 고온초전도체 단결정을 성장시키는데 있어서 매우 양질의 단결정을 얻기 위해서는 1500 °C의 일정한 고온에서 약 90시간 동안 온도변화가 약 ± 0.1 °C 이하의 온도 변동(temperature fluctuation)이 가능한 장비이

어야 한다. 이러한 장비를 이용하여 성장 시킨 단결정을 그림 13에 보였다.

상온초전도체를 꿈꾸며.....

초전도체 역사에서 철기반 고온 초전도체의 이야기는 현재 진행형이다. 1993년 임계온도가 135 K인 구리 산화물계 초전도체의 발견 이후 진전이 없다가, 최근에 철기반 초전도체가 등장함으로써 고온 초전도체에 대한 연구는 가히 폭발적으로 증가하였다. 2008년 한해에 발표된 철기반 고온 초전도체 관련 논문 수만 1000편이 넘는다.

상온 초전도체에 대한 희망과 꿈을 구리계 산화물 고온 초전도체에서 찾던 시기가 있었으며, 1987년 YBCO가 발견된 이후 무려 30년 동안 발견을 못해서 희망이 사라져 가는 듯했으나, 철기반 고온 초전도체의 발견으로 그 꿈은 다시 진행되고 있다.

초전도 역사가 110년 가까이 되지만, 철기반 고온 초전도체의 발견과 지나온 시간은 이에 비해 매우 짧은 시간이다. 상온 초전도체에 대한 실마리를 찾기 위한 항해는 지금도 계속되고 있다.