

## 고온 초전도 현상과 근본 원리의 규명 연구

김창영<sup>1</sup>, 박승룡<sup>2</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 물리천문학부, <sup>2</sup>인천대학교 물리학과

### 1. 서 론

1986년 발견된 산화물 고온 초전도체는 액체질소 온도에서 초전도 현상을 보인다는 면에서, 초전도 응용을 다양한 방면에서 실현할 수 있는 가능성을 보여주는 매우 획기적인 것이었다. 한편, 기초 학문적인 측면에서 보더라도 고온 초전도 현상의 발견은 매우 충격적이었다. 이는 이전까지 도달할 수 없다고 생각되었던 높은 임계 온도가 달성되어서일 뿐 아니라, 일반적으로 높은 임계 온도를 가질 수 없다고 생각되는 물질에서 고온 초전도 현상이 발견되었기 때문이다. 이에, 고온 초전도 현상을 설명하기 위해서는 새로운 이론이 필요하다는 점에 대부분의 과학자가 동의를 하였고, 당시 최고의 과학자라고 생각되는 거의 모든 사람들이 고온 초전도 현상의 근본 원리를 규명하기 위한 시도를 하였다. 그렇다면, 고온 초전도 발견 30주년인 2016년에 과연 고온 초전도 현상은 규명 되었는가? 불행히도, 현재 상황은 근본 원리 규명과는 상당히 거리가 있다. 이 글에서는 고온 초전도 현상의 근본 원리 규명이 무엇을 의미하며, 어떠한 점이 이러한 근본 원리 규명을 어렵게 하는지에 대하여 소개하고자 한다.

### 2. 전자쌍 및 초전도

원론적으로 말하면 초전도체가 초전도 상태로 전이를 일으키는 이유는 자연계의 다른 시스템과 마찬가지로 주어진 환경(온도와 같은)에서의 자유 에너지(free energy)를 가장 낮게 만들려고 하기 때문이다. 자유 에너지는

$$F = E - TS \quad (1)$$

와 같이 표현되는데, E는 에너지, T는 온도, S는 엔트로피 이다. 초전도 상태는 정상상태

(normal state)에 비하여 잘 정렬되어 있는 상태여서, 엔트로피가 낮은 상태이다. 따라서 온도가 높은 경우, 시스템은 자유 에너지를 낮추기 위해 정상상태가 되는 것이 유리할 것이다. 만약 초전도 상태의 에너지가 낮다고 가정하면, 식 (1)을 보면 온도가 낮은 경우 엔트로피의 역할을 무시할 수 있게 되어, 시스템은 에너지가 낮은 상태, 즉 초전도 상태를 선호하게 된다는 것을 알 수 있다. 따라서 초전도로의 전이는 초전도 및 정상상태의 자유에너지가 같아지는 온도에서 일어나게 된다.

그렇다면 초전도 상태는 정상 상태에 비하여 왜 에너지가 낮은가? 초전도 현상은 이미 잘 알려진 바와 같이 임계온도 아래에서 전자가 쿠퍼쌍을 이루고, 쿠퍼쌍에 의해서 전류가 흐르게 될 때 일어난다. 이는 앞에서 한 이야기를 고려해 본다면, 초전도체는 쿠퍼쌍을 만들 경우 에너지가 낮아진다는 것을 의미하며, 낮아지는 에너지가 엔트로피의 역할을 극복할 수 있을 정도로 커야만 한다. 양자역학적으로 보면, 섭동 이론(perturbation theory)을 통해서 에너지가 낮아짐을 알 수 있다. 일반적으로 고체에서의 섭동 이론은 전자 1개의 상태(state)를 기반상태(basis state)로 적용하게 된다. 하지만 Bardeen 및 Cooper는 전자 두 개의 상태를 기반 상태로 하여 격자 진동(phonon, 포논)을 포함하는 섭동 이론을 적용하면 에너지가 낮아질 수 있다는 사실을 발견하였다. 이러한 발견이 궁극적으로 저온(conventional) 초전도의 이론인 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 이론을 가져오게 되었다.

이러한 과정을 이미 잘 알려져 있는 파인만 다이어그램(Feynman diagram)을 통해서 알아보면 그림 1과 같다. 그림은 k & -k를 가지는 전자가 q=k-k'이라는 포논을 주고 받으며 k' & -k'로 산란되어지는 과정을 나타내는 것이다. 섭동 이론적 측면에서 본다면 쿠퍼쌍을 이루기 전 k & -k에 있던 두 개의

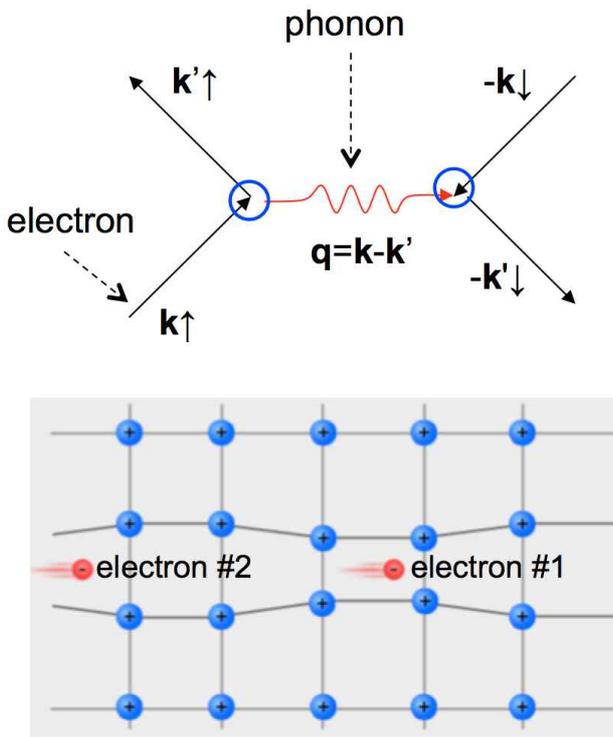


그림 1. (위) 쿠퍼쌍의 원리를 보여주는 파인만 다이어그램. (아래) 쿠퍼쌍이 만들어지는 과정을 직관적으로 보여주는 그림. #1 전자가 격자를 움직이면, #2 전자는 그 부분에서 머물 경우 에너지 낮아지게 된다.

전자가,  $k$  &  $-k$ 에 더하여  $k'$  &  $-k'$ 를 포함시키는 새로운 상태를 만드는 것이다. 이렇게 만들어진 새로운 상태가 쿠퍼쌍의 상태이며, 섭동 이론에 의하면 쿠퍼쌍의 상태는 이전 상태에 비하여 에너지가 낮아지게 된다. 따라서, 대부분의 금속은 이와 같이 쿠퍼쌍을 만들어 에너지를 낮출 수가 있으므로, 온도가 낮을 경우 쿠퍼쌍을 만드는 상태, 즉, 초전도 상태를 선호하여, 초전도 상태로 전이를 하게 된다 (금과 같이 아무리 온도를 낮추어도 초전도상태가 되지 않는 예외적인 물질도 있다).

초전도 상태로의 전이가 쿠퍼쌍이 만들어지면서 일어난다는 것이 실험적으로 확립된 것이므로, 초전도의 근본 원리 규명은 그림 1의 파인만 다이어그램을 이용한 섭동이론을 통해서 시스템이 쿠퍼쌍을 만들 때 어느 정도의 에너지를 낮출 수 있는지를 알아내는 것과 같다. 이를 위해서는 그림 1에서 몇 가지를 알아볼 필요가 있다. 우선, 전자의 상태  $k$ 를 알아야 하므로, 물질의 밴드 구조를 정확히 알고 있

어야 한다. 이는 이론적으로 본다면 밴드계산 방법을 이용하여, 실험적인 면에서는 각도분해 광전자 분광법 등을 통해서 알아낼 수가 있다. 두번째는 포논이라는 매개체의 상태  $q$ 를 정확히 알아야 한다 (어떤 상태가 존재하는지). 포논의 경우 X선 및 중성자 산란법을 이용하여 정확히 측정할 수 있으며, 계산을 통해서도 상당히 정확하게 알아낼 수가 있다. 마지막으로, 전자와 포논의 결합(그림 1의 동그라미 부분) 특성을 알아야 한다. 이 마지막 특성은 실험적으로 결정하기가 어려우나, 특정한 가정을 할 경우 터널링 등의 실험으로부터 얻어낼 수가 있다. 계산법의 발전으로 근래에는 이론적으로 이를 계산하고 있으며,  $MgB_2$ 에 적용하여 임계온도를 정확히 예측한 예가 있기도 하다.

### 3. 고온 초전도의 근본 원리

#### 쿠퍼쌍의 매개체 및 d-wave

위에서 BCS 이론의 기초적인 면을 알아보았다. 고온 초전도가 발견되기 전까지는 BCS 이론으로는 30 K 정도가 가장 높은 전이 온도가 될 것으로 믿고 있었다. 따라서 90 K 이상인 산화물기반 고온초전도의 발견은 전통적인 BCS 이론이 아니라, 새로운 이론이 필요하다는 생각을 가져오게 되었다. 그렇다면 우리는 어느 정도의 새로운 이론이 필요할 것인가? 예를 들어, 고온초전도도 과연 쿠퍼 전자쌍이 만들어지면서 생기는 것인가 라는 의문을 가질 수도 있겠다 (실제로 그렇게 생각한 사람들이 있었다). 하지만, 측정된 양자자속(flux quantum)의 크기 등, 실험적 결과들을 보면, 고온 초전도 역시 쿠퍼 전자쌍이 만들어지면서 생기는 것이라는 것을 알 수 있다. 그렇다면, 고온 초전도의 원리규명 역시 그림 1의 논의에서 다루었던 파인만 다이어그램을 이용한 섭동이론을 통하여 초전도 상태가 정상상태에 비하여 에너지가 얼마나 낮은지를 정확히 계산하는 문제가 될 것이다.

이를 위해서 선결되어야 할 문제는 매개체가 과연 무엇인가이다. 이미 앞서 기술한 바와 같이 파인만 다이어그램을 (그림 1) 통한 에너지 차이 계산을 위해서는 전자의 밴드구조, 매개체의 상태, 및 전자와 매개체의 결합 특성을 알아야 한다. 이러한 것들을 알기 위

해서 선결되어야 할 문제는 매개체의 정체를 밝히는 것이다. 저온 초전도체의 경우 포논이 쿠퍼전자쌍의 매개체라는 것이 이론적 및 실험적으로 잘 알려져 있지만, 고온 초전도체의 경우 포논이 매개체가 되기에는 전이온도가 너무 높다. 더욱 문제를 어렵게 만드는 것은 매개체가 무엇인가를 직접적 방법으로 밝힐 방법이 없다는 것이다. BCS 초전도체의 경우 매개체로서의 포논을 밝히는 데는 동위원소 치환을 통하여 포논 스펙트럼을 바꾸는 동위원소 효과가 결정적인 역할을 하였으나, 고온초전도체의 경우 이에 상응하는 (구체적으로 보면 자기요동만을 바꿀 수 있는) 방법이 없다는 것이다.

이러한 문제를 우회하는 방법은 갭의 대칭성(gap symmetry)을 측정하는 것이다. 이것은 갭의 대칭성에 매개체의 특성이 반영되기 때문이다. 예를 들어, 만약에 포논이 매개체라면 갭대칭성은 s-wave일 확률이 높으며, 반자성 상태의 자기요동의 경우 d-wave일 가능성이 높다. 하지만 갭 대칭성을 측정하는 것도 쉬운 문제는 아니다. 실험적으로 여러 가지의 간접적인 방법이 있기는 하지만, 이들은 예상하지 못하는 다른 인자에 의해서 영향을 받을 가능성이 많아서 데이터의 해석에 많은 이견이 생길 수 있다. 이에 반해서 각도분해 광전자 분광법의 경우 갭의 크기를 직접적으로 측정함으로써, 갭의 모양을 가장 확실하게 보여주는 실험 기법이다 (그림2). 각도분해 광전자 분광법을 이용하여 측정된 갭의 크기는 그림 2에서 보는바와 같이 d-wave의 모양과 잘 일치한다. 이는 구리 산화물 기반 고온 초전도체가 d-wave 초전도체임을 보여주는 가장 강력한 증거가 되었다.

그런데 각도분해 광전자 분광법의 한 가지 단점은 이 기법이 갭의 위상(phase)를 보여 주지는 못한다는 것이다. 따라서 정확히 말하면, 각도분해 광전자 분광법은 갭의 크기가 우연히 그림 2와 같이 변하는 것과 d-wave에서 갭의 위상이 바뀌어서 마디(node)가 생기는 것을 구별할 수는 없다. 이로 인해서 고온 초전도체의 갭이 d-wave가 아니라 갭의 크기가 변하는 s-wave라고 주장하는 학자도 있다. 각도분해 광전자 분광법의 이러한 단점을 극복할 수 있는 가장 강력한 방법은 위상에 민감한 tri-crystal 실험 방법이다. 1994년 대표적인 고온초전도체 중 하나인  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$

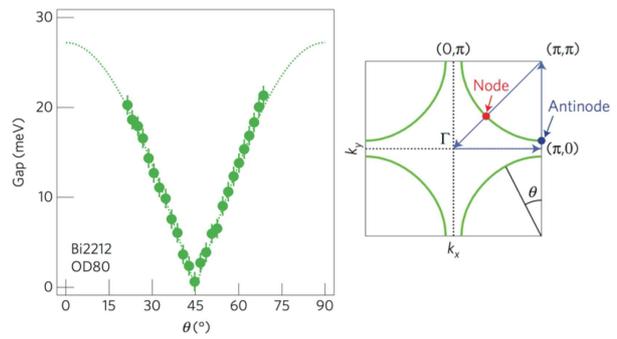


그림 2. 각도분해 광전자분광법을 이용해 고온초전도체인  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi2212)의 초전도갭 측정 결과와 d-wave 갭 모양과의 비교. 실선이 d-wave 갭 모양을 보여주고 있으며, 점으로 나타난 것이 측정된 값임. (M. Hashimoto *et al.* Nature Physics 10, 483-495)

(YBCO)을 tri-crystal 형태로 제작하여 쿠퍼 전자쌍의 위상을 측정하였고, d-wave 대칭성을 가지고 있음이 증명되었다. 따라서 쿠퍼 전자쌍의 매개체는 어느 정도 예상된 바와 같이 반자성 자기요동일 가능성이 매우 높다고 할 수 있다.

### 근본원리 규명의 이슈

쿠퍼 전자쌍의 매개체가 자기요동이라면, 이제 남은 일은 앞서 기술한 바와 같이 파인만 다이어그램을 계산하는 것이다. 섭동 이론을 통하여 에너지가 얼마나 낮아지는지를 계산한다면, 초전도 갭의 크기 및 전이온도를 계산할 수 있을 것이다. 이를 위해서는 앞서와 마찬가지로 전자의 밴드구조, 매개체의 상태, 그리고 전자와 매개체의 결합특성을 알아야 한다. 고온초전도체의 경우도 밴드구조는 각도분해 광전자분석법 등으로 이미 실험적으로 측정되어 있다. 문제는 자기요동이 포논과는 다르게 잘 정의되어 있지 않고, 더욱이 제일원리 계산에 의해 전자-포논 결합 특성은 계산 가능하지만, 전자-자기요동 결합 특성은 그 계산 방법 자체가 개발되지 않았다는 것이다.

고온초전도 쿠퍼전자쌍의 매개체일 것으로 추정되는 자기요동은 비탄성 중성자 산란 실험을 통해서 동역학적 특성을 운동량 공간에서 조사할 수 있다. 그림3은 대표적인 고온초전도체인 YBCO의 자기요동의 동역학적 특성을 운동량 공간에서 보여주는 데이터이다. 약 40 meV의 에너지에서는 한 운동량 값을

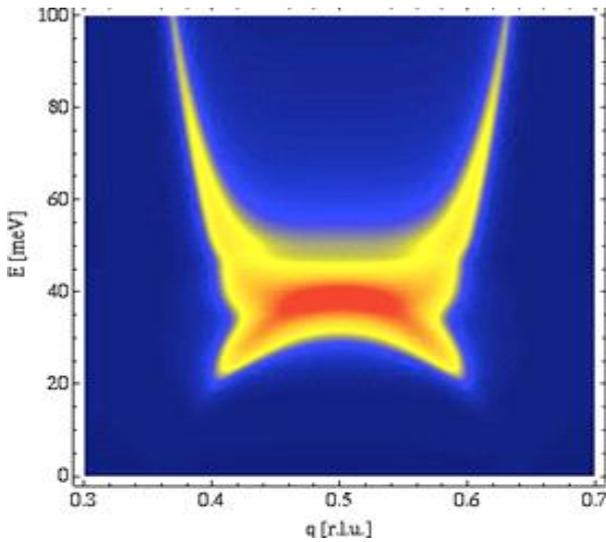


그림 4. YBCO의 자기요동 동역학 특성을 운동량 공간에서 보여주고 있다. 비탄성 중성자 산란을 통해 얻은 데이터를 fitting을 통해 수학적 함수로 구현하였다. (T. Dahm et al., Nature Physics 5, 217 - 221)

갖다가, 에너지가 커지거나 작아지면도 두 개의 운동량 값을 갖게 되고 그 두 운동량 값의 차이가 점점 커지는 것을 볼 수 있다. 이러한 모래시계 (hourglass) 모양의 자기요동 동역학적 특성은 YBCO,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) 등의 물질에서 동일하게 나타나고 있다. 그러나 고온초전도의 자기요동 특성을 정확하게 이해했다고 말하기에는 넘어야 할 산이 많다. 대표적으로 최근에 초전도 임계온도가 매우 높은 수은 계열 고온 초전도체는 모래시계 모양의 자기요동 동역학 특성을 가지고 있지 않음이 밝혀졌다. 또 홀도핑을 많이 한 LSCO에서도 모래시계 모양이 완전히 달라지는 것이 발견되었다. 더 근본적으로 이러한 자기요동 동역학이 국소전자 (localized electron) 스핀에 의한 것인지, 아니면 자유전자 (itinerant electron) 스핀에 의한 것인지조차 알지 못한 실정이다. 이렇게 자기요동 특성조차 제대로 알지 못하는 상황에서 전자와 자기요동의 결합 특성을 밝히는 것은 더욱 어려운 상황이다.

자기요동을 매개체로 한 쿠퍼전자쌍으로 고온 초전도를 구체적으로 이해하는 데 어려움을 겪는 사이, 다른 종류의 매개체에 의한 쿠퍼전자쌍 형성 가능성도 여전히 남아 있는 상태이다. 가능성이 있는 매개체로는 circulating current loop, 전하밀도파 (charge density wave) 등이 있다.

## 4. 결 언

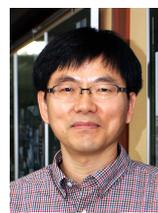
고온 초전도가 발견되고 30년 동안 이 현상의 미시적 원리를 이해하기 위해서 실험적 이론적으로 많은 연구를 진행하였다. 그리고 고온 초전도에 대해서 많은 것을 알게 되었다. 대표적으로 고온 초전도 쿠퍼전자쌍이 d-wave 대칭성을 갖는 것을 알게 되었다. 그리고 실험 방법의 발전과 함께 고온 초전도체의 전자 구조와 자기요동의 동역학적 특성을 밝혀냈다. 그러나 현시점에서 자기요동을 비롯한 가능성 있는 매개체들 자체에 대해서도 모르는 것들이 너무 많다. 더욱이 이 매개체들과 전자의 결합특성을 밝혀내는 것은 더욱 먼 미래의 얘기로 들린다. 현재 저온 초전도 (conventional superconductivity)를 BCS 이론 통해서 밝혔듯, 고온초전도의 미시적 원리를 밝혀줄 새로운 이론을 찾을 그 날을 기대해 본다.

## 저자이력



박승룡 (朴承龍)

1999-2003년 연세대학교 물리학과, 2003-2005년 연세대학교 물리학과 석사과정, 2005-2009년 연세대학교 물리학과 박사과정, 2009-2010년 연세대학교 물리학과 (Post Doc), 2010-2013년 미국 콜로라도주립대학교 물리학과 (Post Doc.) 2013년-현재 인천대학교 물리학과 조교수



김창영 (金昌永)

1984-1988년 서울대학교 물리학과, 1988-1994년 스탠포드 대학교 응용물리학 박사, 1994-1995년 스탠포드 방사광 가속기 연구소 방문 연구자, 1995-2001년 스탠포드 방사광 가속기 연구소 연구원, 2001-2015년 연세대학교 물리학과 조교수, 부교수 및 교수 2015-현재 서울대학교 물리학과 교수