

유기 초전도체 Organic Superconductors

설 창* · 김 상 용**

서 언

현재 판매되고 있는 초전도재료에는 1965년경부터 사용된 Nb-Ti 합금 또는 Nb₃Sn 화합물을 사용한 초전도선이 있다. 이것은 직경 10 μ m 정도의 초전도선(filament) 수천을 나선상으로 Cu 모체에 포매시켜 만든 것으로 액체헬륨을 냉매로 사용한다.¹ 헬륨은 고가일 뿐 아니라 액화하는 비용도 비싸기 때문에 초전도재료를 일상생활에 이용하기란 아직도 요원하다.

만일 실온에서 작동되는 초전도체가 발견되면 어떻게 될까? 이 사실은 지구인류사에 있어서 일대혁신을 가져오는 중대한 사건이 될 것이다. 실온 또는 이보다 높은 온도에서 작동되는 초전도체가 바로 유기고분자 초전도체라는 가설이 1964년 W. A. Little에² 의하여 제안되었다. 그 후 많은 연구자들에 의하여 유기 초전도체 개발이 주요 연구대상이 되었고 드디어 1979년 12월 덴마크, 프랑스 그룹 K. Bechgaard와 D. Jerome이 처음으로 유기화합물 Ditetramethyltetraethiofulvalene hexafluorophosphate((TMTSF)₂PF₆)가 초전도성을 가짐을 입증하였다.³ 무기고분자(SN)_x가 초전도성을 가진다는 사실은 이미 1975년에 발견되었다.⁴

이제 우리에게 남겨진 과제는 임계온도 (T_c)가 높은 초전도체를 어떻게 찾을 수 있을까하는

문제이다. 새로운 관점에서 새롭게 도전하는 자세가 필요하리라 본다.

초전도 현상

1911년 네덜란드의 Leiden 대학의 K.H. Onnes가 극저온에서 수은의 전기저항을 측정하다가 4.2 K 부근에서 전기저항이 0.12 Ω 에서 10⁻⁵ Ω 으로 급격히 감소하는 것을 발견하였다. 이와같이 (극저온에서) 물체가 완전도체(비저항이 10⁻²⁵ Ω cm이하) 또는 이와 유사한 상태로 되는 것을 초전도(superconductivity)라고 한다. 전기저항이 영에 가까운 상태이므로 고리모양의 초전도체에다 자기유도에 의하여 초전류(supercurrent)를 발생시키면 10년이상 계속하여 전류가 흐르게 되는 영구전류현상도 갖게된다. 또 비교적 약한 자장속에서 초전도성을 갖도록 온도를 내리면 자속이 초전도체 외부로 축출되는 완전반자성(perfect diamagnetism)을 갖게 된다.

그러나 이 현상은 전기저항이 영이 되는 완전도전성(perfect conductivity)과는 무관한 현상이므로 초전도체가 갖는 또 하나의 특성으로 초전도성의 유무를 가리는 시험방법이 된다. 이 현상은 발견자의 이름을 따서 Meissner 효과라고 한다. 초전도성을 갖는 임계온도 T_c 이하에서 초전도체에 자장을 걸면 물체의 열역학적 에너지가 증

*전북대학교 섬유공학과, **서울대학교 섬유공학과(*Chang Seoul and **Sang Yong Kim, *Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 520, Korea, **Department of Textile Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea)

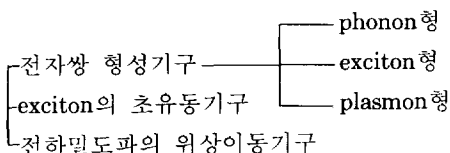
가하고 어느 임계자장 H_c 이상이 되면 상전도 상태로 되돌아 가고 한다.⁵

현재까지 초전도성을 갖는 재료들에 관한 사항들을 정리하면 다음과 같다.⁶ (1) 초전도는 금속, 유기물, 무기물 등 주기율표에서 II-VIII족 사이의 물질에서 발견된다. (2) 강자성(ferromagnetism) 및 반강자성(antiferromagnetism)을 갖는 물질에서는 발견되지 않고, 또한 이런 물질이 소량의 불순물로 초전도체에 섞여있을 경우에는 초전도 상태가 되는 것을 방해한다. (3) 순수 금속에 비하여 전자-phonon 상호작용이 큰 합금의 T_c 가 높다. (4) 동위원소를 사용하는 경우에는 $T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ 인 관계가 있다(여기에서 M 은 원자질량이다).

초전도 상태에서는 완전반자성을 갖지만 엄밀하게는 자장이 침투하는 깊이가 있다. 물질에 따라서는 시료내부에 자속이 존재하는 상전도(normal conduction) 부분과 자속이 존재하지 않는 초전도 부분이 공존하는 초전도 재료도 있다. 이러한 물질을 II형 또는 hard 초전도체라고 한다. 완전반자성 초전도체는 I형 또는 soft 초전도체라고 한다. 실제로는 II형 초전도체가 높은 자장 속에서도 초전도성을 유지하므로 실용성이 높다.⁵

초전도 기구

이론적으로 제안된 초전도 기구는 다음과 같이 나눌 수 있다.⁷



지금까지 발견된 금속, 유기, 무기 초전도체는 모두 phonon형 전자쌍형성기구로 설명되고 있다. Phonon은 양자론적인 입장에서 빛을 photon 이란 양자로 취급하는 것처럼 격자진동을 이산적인(discrete) energy를 갖는 의사입자(quasi-particle)로 취급한다는 의미에서 사용된다. 본고에서는 phonon형 전자쌍 형성기구와 Little에 의

한 exciton형 전자쌍 형성기구를 중점적으로 소개하고자 한다. 여기에서 exciton은 전자와 hole 이 coulomb 인력으로 결합되어 있는 여기상태(excited state)를 의사입자 형식으로 표현할 때 사용되는 용어이다.

Phonon 형 전자쌍형성기구(BCS이론)

BCS 이론은 1957년 Bardeen, Cooper, Schrieffer에 의하여 양자론적인 관점에서 전개되었고 초전도 상태는 전도전자들이 느슨하게 결합되어 쌍을 이루는 소위 Cooper pair를 형성할 때 나타날 수 있다는 것을 제시한 이론이다. 전도체 결정(예: 금속)을 생각하면 구성하는 원자의 최외각 전자는 원자핵의 속박으로부터 벗어나 결정 전체에 걸쳐 겹쳐있는 전자궤도를 따라 자유롭게 이동한다. 따라서 결정격자점은 $\oplus ion$ 상태이다. 극저온에서는 격자점에 있는 $\oplus ion$ 의 위치 및 변위가 열적진동에 의한 것보다 주변에 있는 전자의 움직임에 따라 민감하게 변한다. 어떤 전자가 결정격자속을 이동해 가면 정전인력에 의하여 $\oplus ion$ 들이 이 전자에 끌려 평형위치로 부터 벗어나게 된다. $\oplus ion$ 들은 서로간의 반발에 의하여 평형위치로 돌아가려고 하는 복원력이 생기고 스프링처럼 격자점주위에서 진동하게 된다. $\oplus ion$ 의 진동속도는 전자의 움직임에 비하여 매우 늦기 때문에 전자가 멀어진 후에도 $\oplus ion$ 들은 전자가 가까이 있을 때의 격자변형 상태에 남아 있게 된다. 이 부분은 상대적으로 $\oplus$ 전하가 밀집되어 있는 상황이므로 다른 전자를 끌어 들일 수 있다. 또 복원력에 의하여 $\oplus ion$ 들이 되돌아 갈 때에는 평형위치를 지나서까지 이동하므로 이 경우에는 $\oplus$ 전하 밀집지역이 상대적으로 $\ominus$ 전하 밀집지역으로 바뀌는 셈이되고 끌려든 전자는 이 지역으로 부터 멀어지게 된다. 이것을 나타낸 것이 Fig. 1이다.³ 이렇게 격자 진동이 계속되면 관련된 2개의 전자는 자신들의 운동에 의하여 생긴 격자변형(전하밀도 변화) 때문에 서로가 스프링에 의하여 연결된 것처럼 앞뒤로 진동한다.

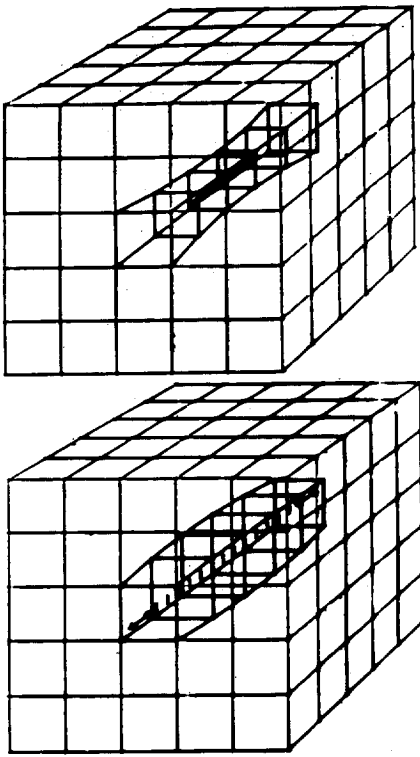


Fig. 1. 초전도상태에서의 전자이동에 의한 격자변형과 Cooper pair형성

초전도체에서의 전기전도는 이렇게 형성된 Cooper pair의 질량중심이 이동함에 따라 나타난다. 초전도에 시료 전부분에 걸쳐 격자진동 또는 이에 상응하는 전자운동이 어떤 상관을 갖지 않고 불규칙하다면 전자들 끼리 쌍을 이루 가능성이 적어지므로 많은 Cooper pair가 안정하게 존재하기 위하여서는 모든 Cooper pair들이 같은 운동량을 가지는 것이 바람직하다. 이 사실은 양자론적으로 설명된다. 만일 전류가 없는 상태라면 각 Cooper pair의 운동량은 영이고 이 사실은 각 Cooper pair를 이루는 전자들은 서로 반대방향으로 운동하여 운동량이 영이 되는 상태를 말한다. 전류가 있는 경우에는 각 Cooper pair들은 일정한 같은 속도로 이동하게 된다.

보통의 전도체에서는 전도시 운동하고 있는 전자가 격자 결합이나 격자의 열 진동에 의하여 산란되며 에너지를 잃기 때문에 이것이 전도저항의 폴리머 제11권 제4호 1987년 8월

원인이 된다. 그러나 초전도체에서는 0°K 가 아닌 일정한 온도(임계온도 이하)에서도 전기저항이 영이 된다. 일단 Cooper pair가 형성된 상태에서는 시료양단에 걸린 전압 때문에 Cooper pair가 정미(알짜) 운동량을 가지게 되고 산란이 일어나더라도 정미 운동량이 그대로 유지된다. 그 이유는 Cooper pair를 산란시키는 경우에는 전자쌍의 결합에너지 보다 큰 에너지가 요구되기 때문에 산란 현상이 일어나기 전에 쌍을 이루는 전자가 산란 전자의 잃은 에너지를 보상하는 방식으로 운동하기 때문이다. 전자들이 쌍을 이루면 해체시킬때 에너지가 필요하므로 쌍을 이루지 않은 상태보다 potential 에너지가 낮은 상태이다. Cooper pair를 이루는 전자 1개가 산란되면 결합력이 약해져서 운동에너지를 잃게되나 이와 동시에 낮아져 있던 potential energy가 높아지게 되어 전자쌍 전체로는 energy가 보존된다. 이상적인 경우에는 하나의 Cooper pair가 산란하여 운동량이 변화하는 경우에는 나머지 Cooper pair들이 이를 보상하는 방식으로 운동하여 전체로서는 에너지 손실이 없게 되는 것도 생각할 수 있다.

BCS이론에 의하면 임계온도 T_c 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁸

$$kT_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp(-1/N(O)V)$$

$$\text{또는 } T_c = 1.13 \Theta_D \exp(-1/N(O)V)$$

여기에서 k 는 Boltzmann 상수, $\hbar = h/(2\pi)$, h 는 Planck 상수, ω_D 는 phonon의 Debye의 진동수 즉 ion의 격자진동 주파수, $\Theta_D = \hbar \omega_D/k$ 는 Debye온도, $N(O)$ 는 Fermi 면에 있어서의 상태 밀도, V 는 전자간 상호작용을 나타내는 값으로 $V > 0$ 이다.

T_c 를 증가시키기 위해서는 Θ_D 가 높고 $N(O)V$ 가 큰 값을 가져야 한다. 실제로는 Θ_D 가 높은 물질은 단단한 물질로 전자-격자상호작용이 작고 반대로 $N(O)V$ 가 큰 경우에는 Θ_D 값이 작은 물질이 많다. 보통의 금속이나 합금의 경우에는 $1/4 < N(O)V < 1/2$ 정도이며 따라서 $T_c \leq 0.135 \Theta_D$ 가 된다. 보통 Θ_D 는 수백도 K보다 작으므로 $T_c \leq$

40K가 된다. 이것이 phonon형 전자쌍형성기구에 의한 임계온도의 상한이다.⁹

Exciton 형 전자쌍형성 기구

이것은 Little² 및 Ginzburg가¹⁰ 주장한 새로운 초전도 기구로 Cooper pair를 이루는 방법이 전자진동을 통하는 것이 아니고 전자상태의 분극(여기상태 : exciton)을 통하는 기구이다.

Little의 모형을 보기로 하자. Fig. 2(a)는 개념도, (b)는 Little 이 예로든 유기화합물을 나타낸다. 전자가 흐르는 길은 도전성 고분자(예 : polyene) A로 이루어지고 측쇄부 B는 비교적 낮은 전자여기 준위를 가지면서 전자 분극률이 큰 물질(예 : diethyl-cyanine iodide)로 이루어져 있으며 주쇄 A중의 전자와 측쇄 B중의 전자 파동함수가 서로 겹쳐지지 않게 하기 위한 절연부 P로 구성된다. 측쇄부는 Fig.2(b)에서 처럼 N원자를 2개 가지고 있으며 또 결합에 관여하지 않는 1개의 전자(예 : I⁻)까지 포함하여 전체적으로 공명 구조를 이루고 있다. 따라서 미약한 전장 변화에

의해서도 전자분극이 변화를 가져와 전자와 hole이 Coulomb 인력으로 결합되어 있는 국재(localized) exciton으로 작용하게 된다. 다시 말하면, 골격주쇄상을 전도전자(예에서는 π 전자)가 이동하면 가까이 다가오는 측쇄에는 Coulomb 인력에 의해 주쇄부 가까운 곳에 상대적으로 $\oplus$ 전하를 띠는 것처럼 분극된다. 이 전도전자가 통과함에 따라 측쇄들은 순차적으로 분극(여기)상태가 나타난다. 측쇄부는 분자설계를 잘하면 진동특성을 적절히 조정하여 $\oplus$ 전하의 유도가 전도전자 통과후 조금 늦게 극대가 되도록 만들 수 있다. 뒤쫓아오던 새로운 전도전자가 이렇게 유도된 $\oplus$ 전하에 이끌려서 앞서간 전자에 접근하게 되고 결과적으로 2개의 전도전자간에는 Coulomb 반발력을 이길 수 있는 인력이 작용하는 Cooper pair를 형성하게 된다. 이런 전자쌍 형성기구가 많은 전자들 사이에서 동시에 일어나면 초전도 상태가 된다.

BSC 이론에서는 Cooper pair 형성에 필요한 전자간 상호작용이 phonon을 통하여야만 한다는 조건은 없으므로 관련 부분을 exciton의 향으로

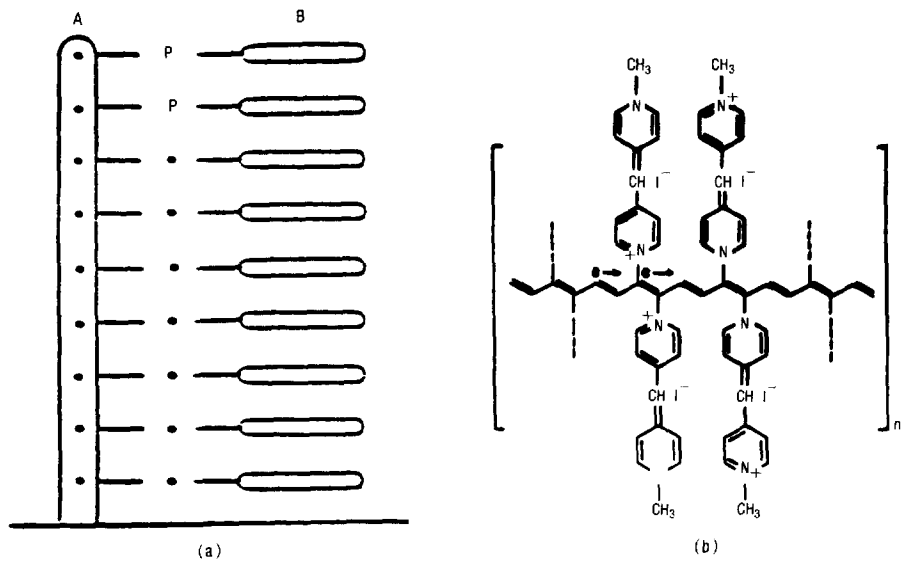


Fig. 2. Little 모형 : (a)개념도 (b)예로든 물질

바꾸어도 논리를 잃지 않는다. 앞에서 사용한 임계온도 식에서 ω_0 를 exciton의 고유진동수 ω_0 로 바꾸고 $N(O)V$ 는 phonon형의 것은 그대로 사용하여 개략적으로 phonon 형기구와 exciton형 기구의 임계온도비를 구해보면

$$Tc^{ex}/Tc^{ph} = \omega_0/\omega_0 \cong (M/m)^{\frac{1}{2}} = 300$$

이 된다.¹¹ 여기서 m 은 전자의 질량, M 은 격자 ion의 질량, Tc 의 첨자 ex , ph 는 각각 exciton형, phonon형 기구를 나타낸다. $Tc^{ph} \leq 40 K$ 를 생각하면 개략적으로 $Tc^{ex} \leq 12000 K$ 가 된다. Little은 예로 든 유기고분자 화합물의 경우 적당한 $\hbar \omega_0$, $N(O)$, V 값을 사용하여

$$Tc^{ex} \leq 2200 K$$

라는 결과를 얻었다.

이러한 Little의 모형에 대하여, 이상적인 1차원계에서는 아무리 충분한 전자간 인력이 작용한다고 하여도 고온에서 발생하는 열 진동 때문에 초전도 상태는 발현되지 않는다는지 또는 위와같이 예로 든 1차원 전도체의 경우에는 격자간 간격이 자발적으로 변화하여 전도상태가 반도체 또는 절연체 상태로 변화하는 Peierls전이 때문에 절연체 상태로 전이하고 만다는 추론이 있고 또 Tc 계산시 사용한 추정치가 잘못되어 있다는 지적등 여러가지 반론이 있으며 부정적인 측면이 우세한 것 같은 감이 든다.

Little 모형에서는 예로 든 물질을 합성하기가 매우 어렵기 때문에 이론을 확인하기는 어렵다. Ginzburg 는¹⁰ 주쇄 A대신에 전도성을 잘 알고 있는 금속박막을 사용하여 2차원적 exciton형 전자쌍형성기구를 통한 Tc 의 고온화를 주장하고 있다.

유기초전도체의 발전과정 및 현황

1906년 anthracene이 광전도성을 가진다는 사

실이 발견된 이래 유기 고체의 전자물성이 연구되기 시작했고 1954년 Akamatu 등에¹² 의해 축합다환방향족 화합물인 perylene 과 bromine의 전하이동 착체가 전기반도성(전도도 $\sim 0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)을 가진다는 것이 발견되면서 유기반도체의 전기물성 연구와 새로운 전도성 유기물의 합성이 행하여지기 시작하였다.

1960년 du pont 의 연구진에¹³ 의하여 강력한 전자수용성 유기물 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane(TCNQ)이 합성되고 1970년 Wudl 등에¹⁴ 의해 강력한 전자공여성 유기화합물 Tetrathiafulvalene (TTF)이 합성되었다. 1973년 두 연구진이^{15,16} 독립적으로 TTF-TCNQ 조합을 생각하고 처음으로 금속에 필적하는 전기전도도를 갖는 유기화합물을 얻었다. 이 물질의 전기전도도는 60 K에서 $\sim 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 까지 이른다. TTF와 TCNQ 분자는 평면적이기 때문에 TTF-TCNQ의 결정구조는 TTF가 적층된 기둥(column)과 TCNQ가 적층된 기둥이 교호로 존재하는 구조이다. TTF의 최고피점준위로 부터 TCNQ의 최저공전위로 전자가 이동하여 전하이동 착체가 형성된다. 이 때 TTF는 cation radical, TCNQ는 anion radical로 된다. 이런 ion radical 들은 부대전자를 가지고 있으나 이것들이 비국재화(delocalization)하여 분자가 중첩되어 있는 방향으로 전자전도가 일어나게 된다. TTF로부터 TCNQ로 이동하는 전하량은 평균하여 1분자당 0.59개이다. 만약 전하이동량이 전자의 정수배 만큼 이동하면 안정화하여 전도성은 감소한다. 이렇듯 TTF-TCNQ와 같은 전하이동착체형 유기금속(organic metal)은 적층된 방향으로의 전자궤도가 중첩되어 전도성이 크고 기둥과 기둥 사이에는 약한 결합 때문에 전도도가 낮아 전도도 이방성을 나타내는 의사-1차원 도체이다.¹⁷

주기가 a인 1차원 결정격자로 이루어진 전도체는 언제나 이런 구조가 에너지적으로 유리한 것은 아니다. 50-100 K 사이의 어떤 온도이하에서는 2개의 원자가 가까이 접근하여 원자간격이 길

고 짧은 2가지 간격을 가져 주기가 2a로 변화하므로써 안정화하는 상전이가 일어난다.¹⁸ 이러한 격자변형 때문에 energy band 가 분열하게 되고 금속적 전도상태가 반도체 또는 절연체 상태로 전이하게 된다. 이것을 Peierls 전이라고 한다. 이 전이가 일어나기 전의 상태에서는 격자변형과 전하밀도 변화가 결합한 형태의 혼성파가 존재하여 전자들이 집단적으로 행동하게 되는 데 이것을 전하밀도파(charge density wave)라고 부른다.¹¹

TTF-TCNQ 는 Peierls 전이 때문에 유기초전도체가 되지 못하고 53 K 이하에서는 반도체로 된다. 2차원성 또는 3차원성 전도체는 Fermi 면의 구조가 복잡해지기 때문에 격자변형만으로는 전자의 에너지가 전이를 일으킬만큼 유리해지지 않기 때문에 Peierls 전이는 일어나지 않는다.

이렇듯 저온에서는 저차원성 도체인 유기금속의 금속적 상태가 불안정하기 때문에 존재할 수 있는 전이는 이론적으로 다음의 3가지 이상이다.¹⁹

(1) Peierls 전이 (2) spin-spin 상호작용에 의한 spin의 질서화 (spin density wave) 때문에 생기는 절연화 (3) Cooper pair 형성에 의한 초전도화 등이다. 따라서 Peierls 전이를 억제할 수 있으면 초전도성이 나타날 가능성이 높아진다. Jerome 과 Bechgaard²⁰ 는 압력을 가함으로써 Peierls 전이를 억제하는 방법을 시도했다. TTF-TCNQ 는 15 kbar 이상에서 전하이동량이 0.59에서 2/3로 증가하고 발생하는 전하밀도파는 정합(commensurate)으로 되어 절연상이 안정화하는 결과를 얻었다. 그런데 TTF의 유도체인 hexamethyl-TTF 나 이것의 Selenium 치환체인 HMTSF의 TCNQ와의 착체는 가압으로 인하여 Peierls 전이점이 급속하게 저온측으로 이동하는 것을 알았으며 다시 Selenium 원자가 들어 있으면 Peierls 전이억제에 효과가 크다는 것을 알고서 tetramethyltetraselenafulvalene-2,5-dimethyl-TCNQ를 연구하기 시작했다. 이 착체는 실온에서 전기전도도가 500 Scm^{-1} 이고 최대전도율이 5000 Scm^{-1} 이며 42 K에서 Peierls 전이를 보이는 유기금속이나

13 kbar의 압력하에서는 Peierls 전이가 완전소실하였으며 저온에서는 금속-금속전이를 나타내었다. 이 새로운 금속상은 전도도가 매우 높아 1.2 K에서 $2 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ 까지 이르나 초전도성은 발견할 수 없었다. 이 물질을 자세히 검토한 결과 전자전도는 오로지 TMTSF의 적층부에 의해 주도된다는 사실을 발견하였다. 따라서 그들은 TMTSF 적층부의 주도성을 살리는 한 방편으로 PF_6^- 같은 전하보상용 anion을 갖는 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 를 대상으로 선정하였다. 이렇게 하여 1979년 12월 세계초유의 유기초전도체 $(\text{TMTSF})_2\text{SF}_6$ 가 6.5 kbar 이상의 압력과 1.4 K 이하의 온도조건에서 초전도성을 가짐을 발견하게 되었다.³

지금까지 발견된 유기초전도체는 모두 저분자로 이루어지는 전하이동 착체에 속하며 유기분자와 무기 음ion으로 이루어져 있다. 최초의 유기초전도체 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 의 결정구조를 Fig. 3에 나타내었다.³ 이와 같은 형식의 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 계

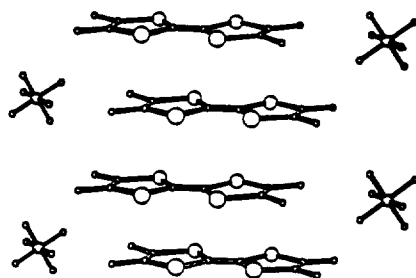


Fig. 3. $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 의 결정구조.

Table 1. $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 계 유기초전도체

음이온 X	금속-절연 체전이온도* T_M (K)	초전도 임계압력 P_c (kbar)	초전도 전이온도 T_c (K)
PF_6	12	6.5	1.2
AsF_6	12	9.5	1.4
SbF_6	17	10.5	0.4
TaF_6	11	11	1.4
ClO_4	(5)	~ 0	1.4
ReO_4	180	9.5	1.2
FSO_3	86	5	2.1

* 대기압하

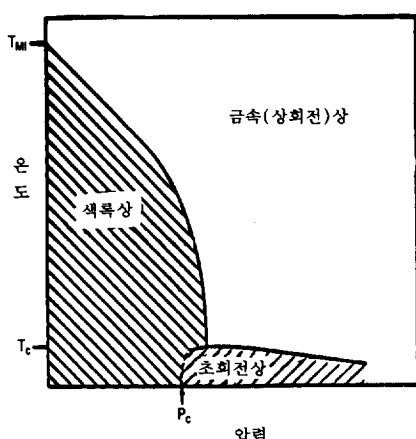


Fig. 4. (TMTSF)₂X계 유기초전도체의 일반적인 온도압력 상도

는 음ion X가 다르면 다른 물질이 되나 결정형태는 모두 비슷하고 이런 물질군을 Bechgaard 염이라고 부르며 현재까지 약 15종 정도가 알려져 있다. 이 중 초전도성이 확인된 7종류를 Table 1에 나타내었다. 또 이것들의 온도 압력상도는 대체로 비슷하며 이것을 Fig. 4에 나타내었다.²¹ T_M는 금속-절연체 전이온도를 나타내며 임계압력 P_c는 보통 5-12 kbar 이다. 이 중 X=ClO₄인 염은 상압에서 초전도성을 보인다. 이렇듯 Bechgaard 염 유기초전도체는 X가 바뀌어도 T_c는 3 K 이하이다. 이와 같이 Se를 포함하는 유기초전도체에 대하여 S를 포함하는 유기초전도체로 bis(ethylenedithio) - tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)를 전자공여체로 하는 BEDT-TTF계 전하 이동착체가 있다. 1982년 Saito 등에 의해 ClO₄염이 합성된 이래 현재까지 10종류 이상이 합성되었고 이 물질군을 Saito 염이라고 부른다. 초전도성은 1983년 IBM 그룹에²³에 의해 압력하에서 (BEDT-TTF)₄(ReO₄)₂에 대하여 처음으로 발견되었다. 이것의 온도압력상도는 TMTSF 염과 비슷하다.

1984년 소련그룹에²² 의하여 β-(BEDT-TTF)₂I₃가 상압하 1.5K 에서 초전도성을 가짐이 확인되었다. BEDT-TTF 염은 음이온에 따라 달라지며

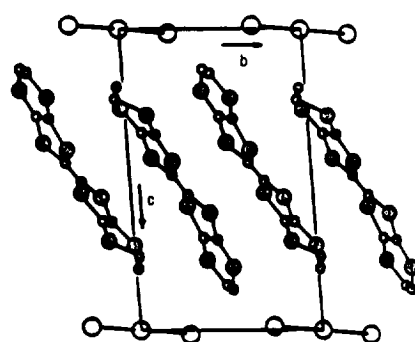


Fig. 5. β-(BEDT-TTF)₂I₃의 결정구조

Table 2. BEDT-TTF 유기초전도체

물질명 (화학식)	초전도임계압력 P _c (kbar)	초전도전이온도 T _c (K)
(BEDT-TTF) ₄ (ReO ₄) ₂	4.5	2
β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	0	1.1~1.5
γ-(BEDT-TTF) ₃ (I ₃) _{2.5}	0	2.5
ε-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ (I ₈) _{0.5}	0	2.5
β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	1~2	7.4
β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	(P→0)	8.0
I doped α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	0	3.1~3.3
ε→β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	0	5~6
β-(BEDT-TTF) ₂ Br ₂	0	2.3~2.7(4.2)
β-(BEDT-TTF) ₂ Au I ₂	0	3.9~5.0

같은 조성이라도 결정형태가 다른 다형성 (polymorphism)이 존재한다. (BEDT-TTF)₂I₃는 α, β, δ, ε, η, ζ, θ형등의 여러가지 결정 형태가 존재한다. 세계에서 2번째로 발견된 상압유기초전도체인 β형 (BEDT-TTF)₂I₃는 T_c가 1.5 K이나 1 kbar 정도의 압력을 가하면 T_c가 7.5 K로 상승한다는 사실이 소련²⁴과 일본그룹²⁵에 의하여 독립적으로 발견되었다. 이것은 현재 초전도 재료로 사용되고 있는 Pb(7.2 K)나 Niobium (9.2 K)에 필적하는 것으로 유기초전도체의 발전과정에서 새로운 전기를 맞았다고 볼 수 있다. β형 (BEDT-TTF)₂I₃의 결정구조를 Fig. 5에 나타내었다.²¹ 이 물질은 자장측정 결과 초전도성의 2차원적 이방성이 확인되어 Ginzberg가 제안한 준이차원성 고온 초전도성의 가능성을 한번 더 생

각해 보게 한다. 결정외관도 TMTSF 염의 긴 침상결정에 대하여 평판상의 단결정이 얻어진다.

BEDT-TTF계 유기초전도체는 TMTSF 계에 비하여 상압초전도체의 비율이 높다. 이물질군은 2차원 금속적 전자구조를 가지므로 절연체로의 전이가 일어나기 어렵고 이 때문에 상압에서도 초전도성을 잘 나타낸다. 지금까지 발견된 BEDT-TTF 계 초전도체 10종류를 Table 2에 나타내었다.

결 언

초전도체의 응용분야는 매우 다양하다.¹ 임계온도만 높일 수 있으면 적용범위는 더욱 넓어질 것이다. 작년까지 개발된 초전도체 중에서 얻을 수 있는 최고의 임계온도는 1973년 발견된 Nb₃Ge 합금으로 23.2 K 이었다. 그러나 1986년 4월 스위스 취리히에 있는 IBM 연구소 팀에 의해 30 K 의 La, Ba, CuO 화합물 초전도체가 개발되면서 임계온도 기록이 갱신되기 시작했고 현재 점에서서는 미국 휴스턴 대학팀이 개발한 Yt, Ba, CuO 화합물 초전도체로 98 K에 이르고 있다.

이러한 금속, 무기 초전도체는 구성 성분원소가 지구상에 존재하는 양이 적으며 가공공정이 매우 어려운 단점이 있다. 이에 비하여 유기초전도체는 합성을 통하여 다양한 물성을 갖게 할 수 있으며 가공 또한 손쉽게 생각되므로 필연적으로 개발되어야 하는 분야이다.

유기초전도체의 임계온도를 높이기 위하여 β -(BEDT-TTF)₂I₃의 Tc 상승요인을 이해하고 이에 따른 새로운 분자설계를 행한다면 무기초전도체 이상의 Tc를 갖는 유기초전도체가 개발될 것으로 믿어 의심치 않는다.

참 고 문 헌

1. 萩原廣康, 電子材料, 4월호, 23(1986).
2. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134**, A1416(1964).

3. K. Bechgaard and D. Jerome, *Scientific American*, **247**, 50(1982).
4. R. L. Greene, G. B. Street, and L. J. Suter, *Phys. Rev. Letters*, **35**, 577(1975).
5. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, chapter 12(1971).
6. 佐佐木昭夫, "現代電子物性論", Ohm 社, p.158 (1981).
7. 田中靖三, "技術豫測 series 第2卷 新素材編", 日本 Business Report 編集, p.55(1985).
8. J. Callaway, "Quantum Theory of the Solid State", Academic Press INC., p.676(1974).
9. 三川 禮, 舩林成和, "高分子半導體", 講談社, p.72(1978).
10. V. L. Ginzburg and P. N. Lebedev, *Contemp. Phys.*, **9**, 355(1968).
11. 雀部博之 "導電性 高分子材料", CMC, p.41 (1983).
12. H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature(London)*, **173**, 168(1954).
13. D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960).
14. F. Wudl, G. M. Smith, and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453 (1970).
15. J. Ferraris, D.O. Cowan, V. V. Walatka, Jr., and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948(1973).
16. L. B. Coleman, M. J. Cohen., D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, and A. Heeger, *J. Solid State Commun.*, **12**, 1125 (1973).
17. J. A. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, and K. D. Carlsion, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 261 (1985).

18. 田仲二郎, 化學と工業, 32, 49(1979).
19. 齊藤軍治, 固體物理, 19, 797(1984).
20. R. J. Cooper, M. Wegner, D. Jerome, D. Lefur, and K. Bechgaard, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **11**, 263(1978).
21. 徳本 圓, 石黒無彦, 機能材料, 1월호, 61(1986).
22. E. B. Yagubskii, I. F. Schegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina, and L. I. Buravov, *JETP Lett.*, **39**, 17(1984).
23. S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, and R. L. Greece, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 270 (1983).
24. V. L. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, I. F. Shchegolev, and E. B. Yagubskii, *JETP Lett.*, **41**, 81(1985).
25. M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajimura, and T. Ishiguro, *Solid State Commun.*, **54**, 1031(1985).