각도분해 광전자 분광법을 이용한 고체의 전자구조 연구

DOI: 10.3938/PhiT.19.013

김 형 도

Electronic Structure Study of Solids by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

Hyeong-Do KIM

Angle-resolved photoemission spectroscopy is a powerful tool to probe the electronic structure of a single-crystal-line solid, and I briefly introduce its basic concepts and what it can provide.

우주를 구성하고 있는 물질은 보통 고체, 액체, 기체, 플라스마 등의 네 가지 상태로 존재한다고들 한다. 이중에서도 고체는, 이름에서도 드러나듯이 그 단단한 성질을 바탕으로 여러 유용한 성질에 따라 쓸모 있는 도구의 재료로 널리 사용되고 있다. 반도체나 초전도체 같은 현대 물리학의 총아가 아니더라도, 자석과 같이 어릴 때부터 우리들의 호기심을 자극하는 고체들은 주변에 널려 있으며, 이런저런 물질들이 왜 이런저런 성질을 띠게 될까라는 물음은 너무도 자연스레 생긴다. 그럼에도 불구하고, 자석과 같이 흔한 물체조차도, 20세기 초에 양자역학이 개발되고 난 후, 하이젠베르크가 전자의 교환 상호작용에 대한 개념을 정립함으로써 겨우 그 단초가 마련되었다고 할 수 있다.

고체는 원자핵과 전자로 구성되어 있고, 그들 사이에 작용하는 힘은 전자기력으로, 원리상으로는 그 바닥상태와 저에너지(약 100 meV 이하) 들뜬 상태를 파악하면, 그 성질을 이해할 수 있을 것으로 여겨지고 있다. 그러나 무한대에 가까운 입자들로 구성된 고체에 대한 양자역학 문제를 완전히 푸는 것은 아마도 영원히 불가능할 것으로, 이를 이해하는 것은 요원해 보인다.

하지만 대부분의 고체는 그를 구성하는 원자들이 규칙적으로 배열된 결정이라는 것이 X선 에돌이 실험으로부터 알 수 있다는 것과, 원자를 구성하는 원자핵과 전자의 큰 질량 차이 덕분에 둘의 운동을 갈라서 기술하는 것이 좋은 근사가 된다는 사실은, 고체를 이해하는 데에 큰 도움이 된다. 이에 기초하여 고체 안의 전자에 대한 슈뢰딩거 방정식을 푸는 에너지 띠 계산 방법은 컴

퓨터의 발전과 더불어 엄청난 발전을 이루게 되었고, 최근에는 기존의 고체의 성질을 맞추는 것만이 아니라, 아직 만들어지지 않은 물질의 성질을 예측하는 도구로도 널리 사용되고 있다.

이 에너지 띠 계산은 고체 전체의 바닥상태에 대한 정보만이 아니라, 전자의 슈뢰딩거 방정식에 대한 해로부터 한 전자가 고체 안에서 갖는 양자역학적 상태에 대한 정보 또한 제공한다. 그러나 전자들 사이의 쿨롱 상호작용이 매우 커서 전자들 사이의 상관(correlation)이 중요해지는 경우에는 실험결과와 맞지 않는 경우가 많으며, 고온 초전도체와 같이 예측은 고사하고 근본적인 이해 또한 불가능한 경우가 왕왕 벌어지고 있어, 이러한 시스템을 올바로 기술하기 위한 여러 이론적 기법들이 활발히 개발되고 있다.^[1]

이론으로 예측된 결과를 검증하는 것만이 아니라, 아직은 설명되지 않는 고체의 성질을 이해하기 위해서도, 여러 가지 실험 방법들이 그 실마리를 제공할 수 있는데, 특히나 중요한 것은 갖가지 저에너지 들뜸에 대한 분광학적 실험이라 할 수 있다. 그 중에서도 각도분해 광전자 분광법(ARPES: angle-resolved photoemission spectroscopy)은, 중성자 비탄성 산란과 더불어 고체의 성질을 이해하기 위한 가장 중요한 방법들 중 하나라 할 수 있다.

광전자 분광법(PES)은 아인슈타인의 광전효과를 이용한 것으로, 고체의 일함수보다 큰 에너지를 가진 광자(대개는 5 eV 이상의 자외선이나 X선)를 고체 시료에 쏘인 후, 그 에너지를 흡수한 광전자가 얼마나 많이 나오는지를 에너지에 따라 재는, 즉 스펙트럼을 얻는 실험 방법을 말한다.

에너지 보존 법칙에 의하면, 그림 1의 PES 개념도에서 보여주듯이, 빛 에너지와 광전자의 운동에너지를 알면, 전자가 원래 고체 안에 있을 때의 에너지를 알 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 그러나 엄밀히는, 광전자가 빠져나간 후의 고체는 전자가 빠져나간 자리에 생긴 전자 구멍(hole)이 주위의 전자나 원자핵과 강한 쿨롱 상호작용을 하기 때문에, 에너지 고유상태에 있지 않게 된다. 따라서 광전자의 스펙트럼에 하나의 봉오리(peak)만 나타나는 것이 아니라 어떤 분포를 갖게 되며, 이를 잘 이해하면 전자가 고체 안에서 어떤 상호작용을

저자약력

김형도 박사는 서울대학교 물리학과에서 광전자 분광법을 이용한 연구로 박사학위를 받았고(1996), 2002년부터 포항가속기연구소에서 마이크로 각도분해 광전자 분광 빔라인의 매니저로 일하고 있다. (hdkim@postech.ac.kr)

REFERENCES

- [1] See, for example, G. Kotliar and D. Vollhardt, Phys. Today **57**, 53 (2004).

Fig. 1. Schematic energy diagram of photoemission spectroscopy.

하는지 그로 인해 어떤 상태에 존재하는지를 알 수 있다.

전자를 측정하는 실험에서 무엇보다 유의해야 할 것은, 그 자유이동거리가 매우 짧아, 전자의 운동에너지가 50 eV 정도 인 경우에는 그 값이 5 Å 정도 밖에 되지 않는다는 것이다. 따라서 많은 PES 실험이 이루어지는 영역에서는, 기껏해야 고체 표면으로부터 수십 Å 정도 떨어진 곳에서 나오는 광전자를 측정할 수 있을 뿐이다. 다시 말해, PES는 고체 표면에 매우 민감한 실험이다.

공기 중에 노출된 고체는 많은 불순물이 고체 표면에 달라 붙기 때문에, 우리가 원하는 시료의 스펙트럼을 얻기 위해서는 무엇보다 먼저 이러한 불순물을 제거하는 것이 필수적이고, 실험 중에는 이들이 달라붙을 확률을 낮추기 위해 10^{-11} Torr 정도(대기압은 760 Torr)의 초고진공을 유지해야 한다. 또한 고체의 표면은 그 내부와 매우 다른 전자구조를 가질 수 있기 때문에, 스펙트럼의 어느 부분이 표면에서 기인하는 것인지를 파악하는 것이 중요하다.

PES가 표면에 민감하다는 단점이, 거꾸로 표면 상태를 조사하기 위해서는 가장 강력한 도구라는 장점이 된다. 따라서 그 초창기인 1970년대부터 표면 상태가 보여주는 독특한 성질을 조사하기 위해 많은 연구가 이루어졌다. 그런데 최근에 발견된, 흑연 결정이 한 층만 존재하는 그래핀(graphene)이나,^[2] 고체 내부는 부도체인데 반해, 표면은 도체가 되면서 양자 스핀 홀 효과(quantum spin Hall effect)를 보이는 위상학적 부도체(topological insulator)에 대한 연구에서는 ARPES가 가장 강력한 분광학적 방법이 되는 예에서 보듯이,^[3] 그 쓸모는 계속 열려 있다고 할 수 있다.

모든 분광 실험은, 어떻게 하면 높은 에너지 분해능을 가지고 빠른 시간 안에 신호 대 잡음비가 높은 스펙트럼을 효율적으로 얻을 것인가가 좋은 결과를 얻는 관건이 된다. PES의

경우, 전자를 위해서는 에너지 분해능이 높은 광원과 전자 에너지 분석기가 필요하고, 후자를 위해서는 강력한 광원과 많은 광전자를 동시에 검출할 수 있는 분석기가 필요하다.

실험실에 설치할 수 있는 PES용 광원으로는 자외선등과 X선관이나 최근에 개발된 고조파 레이저가 있고, 이들의 최고 수준의 에너지 분해능은 자외선은 1 meV, X선은 100 meV, 레이저는 1 μeV 정도이다. 이들의 단점은 사용할 수 있는 에너지가 띄엄띄엄하다는 것이다.

이를 해결할 수 있는 것이 방사광(synchrotron radiation) 가속기로, 방사광은 전자를 빛의 속도에 가깝게 가속시킨 후 자기장을 걸어 그 궤도를 바꿀 때, 발생하는 빛을 말한다. 방사광의 스펙트럼은 적외선에서 경X선(2-3 keV 이상의 X선)까지 연속적으로 걸쳐있다. 연X선(2-3 keV 이하의 X선) 이하의 에너지를 갖는 빛은 에돌리발(grating)을 통해 특정한 에너지를 골라 쓸 수 있고, 경X선의 경우에는 주로 실리콘 결정을 통한 회절을 이용하여 특정한 에너지를 마음대로 선택할 수 있다. 현재 PES를 위한 세계 최고 수준의 방사광 빔라인에서는 에너지에 따라 1 meV에서 100 meV 정도의 에너지 분해능을 가질 수 있고, 광원의 세기 또한, 전자를 휘는 자석을 주기적으로 배치한 언듈레이터(undulator)를 이용하여 원하는 만큼 증가시킬 수 있다.

광전효과에 의해 생긴 전자 구멍의 에너지가 원자가 전자대(valence band)의 에너지 영역에 해당될 때, 이를 원자가 스펙트럼, 내각 준위(core level) 전자의 에너지에 해당될 때를 내각 준위 스펙트럼이라 부른다. 내각 준위 스펙트럼은, 내각 준위가 고체를 구성하는 원소에 따라, 혹은 그 화학적 상태에 따라 그 에너지가 다르기 때문에, 새로 만들어진 물질이나 박막, 클러스터 등의 구성 원소 및 그 화학적 상태를 규명하는 데에 널리 사용되고 있다. 원자가 스펙트럼은 고체를 구성하는 원자들 간의 결합에 참여하는 전자를 직접 조사하여 에너지 띠 계산 결과와 비교함으로써 그 결합의 본질을 밝히는 것 외에도, 페르미 준위 근처의 전자 상태를 조사함으로써 전자가 어떠한 저에너지 들뜬 상태에 존재할 수 있는지를 보여주는 중요한 도구가 된다.

후자의 목적을 위해서는 매우 높은 에너지 분해능을 가진 광전자 분광 장치와 저온에서 실험할 수 있는 장비가 필수다. 현재 세계 최고 수준의 장비에서는 고조파 레이저를 광원으로 하여 약 0.3 meV의 에너지 분해능을 가질 수 있고,^[4] 헬륨 냉각장치를 이용하여 1 K까지 시료 온도를 낮추는 것이 가능하다.

REFERENCES

- [2] A. Bostwick *et al.*, Nature Physics **3**, 36 (2007).
- [3] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Phys. Today **63**, 33 (2010); M. Z. Hasan and C. L. Kane, cond-mat/arxiv:1002.3895.
- [4] T. Kiss *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 057001 (2005).

Fig. 2. ARPES spectra to measure Fermi-surface sheet and momentum-dependent superconducting energy gaps of 2H-NbSe₂.^[5]

이러한 고에너지 분해능으로 규명할 수 있는 전자 상태에 대한 대표적인 예로 그림 2와 같은 초전도체의 에너지 틈 관찰을 들 수 있다.^[5] 초전도 에너지 틈은 그 전이 온도 정도의 크기(보통 10 meV 이하)를 가지기 때문에 이를 관찰하기 위해서는 높은 에너지 분해능이 필수적이다. 특히 ARPES는 전자의 운동량에 따른 에너지 틈조차 조사할 수 있기 때문에, 쿠퍼 쌍(Cooper pair)의 오비탈 대칭성을 알 수 있다. 새로운 초전도 물질의 단결정이 만들어지기만 하면, Nature나 Science에 누가 먼저 게재할 수 있느냐가 ARPES 실험실의 경쟁력을 알 수 있는 바로미터가 되었다.

이러한 에너지 분해능을 얻기 위해 현재 널리 쓰이는 방식의 전자 에너지 분석기는 그림 3과 같이 두 개의 동심 반구(concentric hemisphere)에 전압차를 주고 전자를 통과시키는 것으로, 전압차에 따라 동심 반구를 통과할 수 있는 전자의 에너지가 결정된다. 전자 계수기로는 채널트론(channeltron)이나 채널트론을 작게 만들어 2차원으로 배열한 마이크로채널 판(microchannel plate)이 주로 쓰이는데, 지금은 전자 수율을 높이거나 전자의 공간 분포를 보기 위해 후자를 사용하여 2차원 이미지를 얻는 방법이 주로 쓰이고 있다.

관심을 둔 시료가 단결정이면서, 운이 좋아 거울처럼 매끈한 표면을 얻을 수 있으면, 시료에서 방출되는 광전자의 방출 각도가 잘 정의된다. 광전자의 운동에너지는 그 운동량의 제곱에 비례하고, 표면에 나란한 방향의 광전자의 운동량이 시료 안과 밖에서 보존된다는 것을 이용하면, 광전자의 운동에너지와 방출 각도로부터 시료 안에서의 표면에 나란한 방향의 전자의 운동량을 결정할 수 있다. 표면에 수직인 방향은 표면에서의 퍼텐셜 차이 때문에 곤란한 점이 있지만, 빛 에너지를 바꾸면서 스펙트럼을 얻어, 단결정의 병진 대칭을 조사하면 수직 방향의 운동량 또한 결정할 수 있다. 이처럼 광전자의 고체 안에서의 운동량을 결정할 수 있는 실험을 ARPES라고 한다.

좋은 운동량 분해능을 위해서는 좁은 각도 안의 광전자만 측정해야 하는데, 보통의 동심 반구형 분석기는 10도 이상의 큰 수용각(acceptance angle)을 가지고 있다. 지난 세기에는, 이를 위해 분석기와 시료 사이에 작은 구멍을 가진 스크린을 설치하여 ARPES를 측정했기 때문에, 분석기가 받아들일 수

Fig. 3. Schematic diagram of a concentric hemispherical electron analyzer and its performance for the world's best high energy resolution.^[5]

있는 많은 광전자들을 버려야 했다. 따라서 이 방법은 전자수율이 상당히 낮아, 고체 시료의 운동량 공간의 단위세포(unit cell)인 브릴루앙 영역(Brillouin zone)의 한 대칭선을 따라 스펙트럼을 얻는 데도 하루 이상 걸리고, 표면이 수 시간 만에 더러워지는 시료의 경우에는 높은 에너지 분해능을 가진 스펙트럼을 얻기가 매우 어려웠다.

그러나 지난 세기말에 광전자의 방출 각도를 전자 검출기까지 그대로 유지할 수 있는 전자 렌즈가 개발되어, 분석기가 받아들인 전자 모두의 각도를 결정할 수 있게 되었다. 현재 세계 최고의 분석기 각도 분해능은 0.05도 정도다. 이는 20 eV 광전자의 경우 0.002 Å⁻¹ 정도에 해당하고, 대부분의 고체에서 제일 브릴루앙 영역의 천분의 일 수준에 해당한다. 현재에는 수용각 또한 30도 정도로 커져서, 제일 브릴루앙 영역의 경계면까지를 모두 포함하는 ARPES 스펙트럼을 1,000 정도의 운동량 분해능으로 동시에 얻을 수 있게 되었다. 특히 고체물리학계의 초미의 관심사인 고온 초전도체의 경우, ARPES는 엄청난 에너지 및 운동량 분해능을 갖게 되어 이전에 보기 어려웠던 많은 구조들을 밝혀냄으로써, Nature나 Science 등의 우수한 저널에 많은 성과를 발표하게 되었다.

그 한 예가 그림 4인데,^[6] 페르미 준위 근처의 전자의 저에너지 들뜸에 대해 많은 정보를 제공한다. 특히 중요한 것은 페르미 준위에서 초전도 현상에 참여하는 전자의 운동량, 군속도, 수명 등에 대한 것이다. 또한 그림 4에서 보듯이 전자의 에너지 분산에 비틀림(kink)이 생기는데, 이는 포논(phonon)이나 스핀 들뜸과 같은 보존(boson)과의 상호작용에 의한 것으로, 그 해석을 둘러싸고 많은 논쟁이 있다.

REFERENCES

- [5] T. Yokoya *et al.*, Science **294**, 2518 (2001).
- [6] T. Valla *et al.*, Science **285**, 2110 (1999).

Fig. 4. Two-dimensional image of ARPES spectra of a high- T_c superconducting cuprate along the (π, π) direction of the Brillouin zone.^[6]

Fig. 5. (Left) Spin-integrated ARPES spectra of a topological insulator $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ and (Right) its spin polarization.^[7]

전자의 운동량 외에도 전자의 스핀 분극을 측정할 수 있으면, 전자의 스핀과 관련된 성질, 특히 자성을 이해하는 데에 큰 도움이 된다. 전자의 스핀 분극을 측정하기 위해서는 모트 검출기(Mott detector)가 널리 쓰인다. 그 원리는, 전자 에너지 분석기를 통과한 전자를 수 keV로 가속시켜 금(金)과 같이 무거운 원소로 이루어진 고체에 수직으로 입사시키면, 스핀-궤도 상호작용에 의해 전자의 스핀 방향과 입사 방향이 이루는 평면의 좌우로 전자의 반사율이 다르다는 것이다.

전자의 에너지, 운동량, 스핀을 모두 측정하는 PES를 스핀 편극(spin-polarized) 각도분해 광전자 분광법(SP-ARPES)이라 부른다. 그림 5는 SP-ARPES의 한 예로 위상학적 부도체인 $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ 의 표면에 대한 데이터이다.^[7] 위상학적 부도체는 그 표면에서 전자의 운동량에 따라 스핀 편극이 일어나는데, 그림 5의 오른쪽 데이터는 운동량의 크기에 따라 전자가 다른 스핀을 가진다는 것을 보여주며, 더 자세한 실험은 그 방향에 대해서도 다른 스핀을 가진다는 것을 보여준다.^[7] 이러한 데이터들은 위상학적 부도체가 스핀트로닉스(spintronics)의 중요한 후보 물질로 부상할 수 있도록 해주었다.

페르미 준위 근처의 전자의 수명이 보통 펨토 초 정도의 크기를 갖기 때문에, 펨토 초 광원과 펌프-조사(pump-probe) 방법을 이용하면 시간분해(TR: time-resolved) ARPES도 가능하다. 그러나 아직 ARPES 실험에 적합한 광원이 부족하여, 널리 사용되

Fig. 6. Time-resolved ARPES data of a charge density wave material TbTe_3 .^[8]

고 있지는 못하다. 그림 6은 이러한 실험의 한 예로, 전하밀도파(CDW: charge density wave)를 보이는 물질인 TbTe_3 의 TR-ARPES 데이터로,^[8] 펨토 초 적외선 레이저로 CDW 상태를 들뜨게 한 후, 자외선 펄스 레이저로 ARPES를 얻은 것이다. 그림 6의 A-D는 전자의 운동량에 따라 그 반응이 다른 것을 보여주는데, 이는 CDW의 파장과 밀접한 관련을 가지고 있다. 그림 6의 E-I는 CDW를 들뜨게 하면, 시간이 지남에 따라 CDW 에너지 띠가 사라지는 것을 보여주는데, 전자가 CDW의 들뜸에 얼마나 빨리 반응하는 것을 보여주는 예가 된다. 이처럼 TR-ARPES는 전자의 들뜸과 CDW와 같은 집단운동(collective motion) 사이의 관계를 직접 조사할 수 있다는 큰 장점이 있다. 그러나 이 실험은 강력한 펄스 레이저를 필요로 하는데, 현재까지 가능한 빛 에너지는 7 eV 이하에 불과하고, 여러 나라에서 건설 중인 제4세대 방사광 가속기가 그 해결책을 제공해 줄 것으로 보인다.

최근에는 동심 반구형 분석기의 단점을 개선하기 위해 전자의 비행시간(time of flight)으로부터 그 에너지를 측정할 수 있는 전자 분석기가 개발되었다. 이로써, 동시에 두 각도에 대한 2차원 이미지를 얻을 수 있고, 시간에 따라 에너지를 변화시키면서 스펙트럼을 얻을 수 있는 장점이 있어, 현재 예비 실험이 여러 곳에서 활발히 진행되고 있다.^[9]

이상으로 ARPES의 실험 방법 및 대표적인 실험 사례들에 대해 개략적으로 살펴보았다. 현재 우리나라에서는 포항방사광가속기를 비롯하여 여러 대학에서 ARPES 장비를 갖추고 많은 우수한 연구 성과를 내고 있다. 그러나 아직 세계적 수준의 장비를 갖추고 있는 곳은 없어서, 좋은 아이디어가 있더라도 해외의 방사광가속기를 이용해야 하는 불편함이 있다. 세계적 수준의 ARPES 장비를 갖추기 위해서는 많은 예산이 필요한데, 아무쪼록 국내에서도 충분한 지원이 이루어져서 선구적인 일을 할 수 있기를 바란다.

REFERENCES

- [7] D. Hsieh *et al.*, Science **323**, 919 (2009).
- [8] F. Schmitt *et al.*, Science **321**, 1649 (2008).
- [9] <http://www.vgscienta.com/productlist.aspx?IID=471>.