초고압 물리 연구 동향

DOI: 10.3938/PhiT.26.006

김 덕 영

A Bird's Eye View of Contemporary High-Pressure Science

Duck Young KIM

Pressure is regarded as an entirely new dimension of science and enables us to explore a much broader range of thermo-mechanical conditions by accessing extreme states of matter. With pressure, we can observe phase transitions of condensed matter by tuning its electronic, magnetic, structural and vibrational properties. In this short article, contemporary high-pressure research that is mainly focused on recent breakthroughs will be introduced.

들어가는 글

압력이 현대물리학에서 중요한 역할을 하게 된 것은 우선, 압력이 초고압의 상태까지 조절 가능한(controllable) 물성이 된 데에 있다. 실험적으로 이것은 다이아몬드를 이용한 셀로 대표되는 다양한 anvil들의 발전을 통해서 지구내부압력(약 360 GPa)까지 압력을 조절하면서 물질의 특성변화를 연구할 수 있게 된 데에 기인한다.¹⁾ 그리고 압력의 증가는 일정한 외부에서의 힘에 대해서 단위 면적이 작아진다는 것을 말한다. 초고압의 상태는 sub-mm 샘플에 대한 분석을 해야 한다는 것인데, 이처럼 작은 샘플의 구조 및 물성을 우리가 관측할 수 있게 된 데에는 가속기의 발전이 한 몫을 차지한다. 이론적인 부분에서는 제일 원리 계산이 다양한 고체 물질에 대한 연구에 실질적으로 적용될 수 있게 된 것이 주요한 원인이라고 여겨진다. 그중 범밀

도함수론(Density functional theory)은 주어진 원자들의 고체에서의 배열에 대해서, 외곽전자의 기저상태를 계산하는 방법이다. 초고압에서의 원자들이 이루는 격자구조는 아직 알려져 있지 않은 경우가 많은데, 최근의 이론방법들은 이 원자들의 배열조차도 다양한 컴퓨터상에서의 알고리즘을 통하여, 범밀도함수론을 통해 계산된 Gibbs free energy를 비교하여 가장 안정된 상태를 예측할 수 있게 해 준다. 이를 통하여 실험을 선행한 계산물리만으로도 신물질 연구가 가능해졌다

고압연구는 기존의 지구물리와 연관된 연구들과 더불어 현재는 지구내부압력을 넘어선 다른 행성들의 상태에 대한 연구로도 이어지고, 반대로 비교적 낮은 압력하에서 합성된 새로운 물질을 이용한 에너지 물질 연구 분야로도 진행되고 있다. 이번 글에서는 비교적 생소한 연구 분야인 초고압 상태에서의 물질의 상태를 연구하는 고압연구에 대한 최근 연구동향을 소개를 하려 한다.

초고압에서 발견되는 새로운 물성들

고압상태에서의 물질은 상압조건에서의 그것과는 많은 물성을 달리한다. 대표적인 예로는 산소를 들 수 있다. 산소는 지구 대기의 상당수를 차지하고 있는 O₂ 분자 기체이다. 대기압에서의 산소는 약 44 K 이하에서 고체상태가 되고, 압력이 가해지면서 다양한 고체상들이 나타나는 것으로 알려져 있다. 약 8 GPa(80,000 atm)의 압력이 가해졌을 때에 산소는 (O₂)₄ cluster의 기본 구조를 갖는 고체가 되고, 약 100 GPa의 압력이 가해

저자약력

김덕영 교수는 스웨덴 Uppsala University에서 응집물질물리로 박사학위를 취득하고(2009), 영국 케임브리지대학교 캐번디시연구소 post-doctoral associate(2009-2011), 미국 카네기과학연구소 post-doctoral fellow(2011-2014), CIS, Geophysical Laboratory에서 research scientist(2014-2015)를 거쳐 현재 High Pressure Science and Technology Advanced Research 연구원과 포스텍 원자력공학부 겸직교수로 재직 중이다.(dduck@postech.ac.kr)

1) 다이아몬드 anvil을 이용한 static 초고압에 대한 연구는 현재 대략적으로 지구 중심부에 해당되는 360 GPa 정도의 압력까지 가할 수 있는 수준에 이르고 있고, 샘플 없는 압력 자체에 대한 연구는 1 TPa에 이른 것으로 보고되었다.^[1]

REFERENCES

- [1] N. Dubrovinskaya, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova, A. Abakumov, S. Turner, M. Hanfland, E. Bykova, M. Bykov, C. Prescher, V. B. Prakapenka, S. Petitgirard, I. Chuvashova, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, P. Ershov, I. Snigireva and A. Snigirev, Science Advances 2, 1600341 (2016).

지면 금속상태^[2]가 되면서 0.6 K의 전이온도를 갖는 초전도체^[3]가 되는 것으로 보고되었다.

산소와 비슷하게 수소는 대기 중에 가장 안정된 형태인 H₂의 기체상태로 존재한다. 수소 역시 압력 하에서 고체로 상전이를 하고, 초고압의 상태에서는 금속이 될 것으로 예측되어지고 있다. 소위, 수소의 금속화에 대한 연구는 고압연구에서 가장 중요한 주제 중 하나로 손꼽히고 있고, 이것은 수소의 알칼리 금속화에 대한 연구 자체에 대한 관심뿐 아니라, 수소금속은 상온 이상의 전이온도를 갖는 초전도체로 예상되기 때문이다. 수소에 약 25 GPa 압력을 가하면 금속이 될 것이라는 예측은 1935년 E. Wigner와 H. B. Huntington에 의해서 발표되었고,^[4] BCS 이론을 바탕으로 계산하였을 때에 고온 초전도체가 될 것이라는 예측이 N. W. Ashcroft에 의해서 발표되었다.^[5] 전형적인 약상관관계에 있는 금속물질에 대해서 BCS 이론은 초전도 전이온도가 Debye temperature에 비례함을 보이는데, 가장 질량이 가벼운 수소의 경우에 금속화할 경우 가장 높은 전이온도를 기대할 수 있다. 예를 들면, 고압에서 이론으로 계산한 수소 초전도의 전이 온도는 764 Kelvin에 이르는 것으로 보고되기도 하였다.^[6]

실험상에서의 금속수소에 대한 연구는, 주로 압력을 올리면서 H₂ vibron이 관측되는지를 측정하는 방법을 사용한다. 상압에서 4200 cm⁻¹ 정도인 vibron은 압력에 따라 부피가 줄어들어 따라서 조금씩 상승하다가, H₂ sphere끼리 중첩이 생기기 시작하는 압력을 넘어서부터는 anti-bonding에 전자가 차기 시작하면서 vibron frequency가 줄어들어간다. 금속상태의 단원자 수소의 경우는 vibron이 없기 때문에 초고압상에서 vibron이 사라지는 곳을 측정하게 되면 수소가 금속으로 상전이를 했는지를 확인할 수 있다. 초창기의 비교적 낮은 압력에서의 고압연구에서는 압력에 따라서 vibron이 계속 줄어들어서 그 값을 extrapolate했을 때에 300 GPa 근처에서 상전이가 있을 것으로 추정을 했었으나, 그 이후의 여러 연구에 의해서 고체수소의 결정구조의 변화에 의해 강하게 상호작용하는 수소(vibron이 softening해지는 수소분자)와 약하게 상호작용하는 수소들로 나누어지는 현상들이 발견되고, 400 GPa 근처까지에서도 금속화가 진행되지 않은 것을 확인하였다.

최근 연구 중에 하버드 대학의 Silvera 그룹에서 495 GPa에 이르는 고압조건 하에서 금속화된 수소를 최초로 발견하였다는 보고가 있었다.^[7] 이 연구는 위에서 언급된 H₂ vibron을 측정하는 연구가 아닌 샘플의 reflectivity를 측정하여 물질의 상태가 Drude 모델을 따르는 금속이라는 것을 보고한 것이다. 흥미로운 결과인 것이 분명하지만, 동료 연구진들에 의해서 많은 비판을 받고 있는 것 또한 사실이다.^[8] 첫째, 압력에 따른 vibron의 변화를 보지 않았기 때문에, 수소가 샘플에 남아 있지 않고, 금속 gasket 혹은 수소를 가두어두는 역할을 한 Al₂O₃와 반응에

의한 새로운 물질에 의한 결과일 수도 있다는 점에 대해서 확인이 필요하다. 둘째, 495 GPa이라는 고압에 이르렀다는 객관적인 증거가 논문에는 기술되어 있지 않다. 샘플을 넣은 상태에서 이 정도의 고압을 달성한 보고가 지금까지 없었고, 수소가 다이아몬드에 침투하여, 깨짐현상이 발생하는 것이 빈번하여 300 GPa 이상의 연구는 재현하기가 아주 까다롭다. 셋째, 이 논문은 단 한 번 실험에 의해서 보고된 내용으로, 실험을 진행함의 난해함을 고려한다 하더라도, 실험의 재현성이 전혀 증명되지 않았다. 그 논문을 발표한 그룹도 이런 내용들에 대해서 확인하는 과정이 필요함을 알고 있고, 다른 그룹들에 의해서도 조만간에 밝혀질 내용이라고 생각된다. 재미있는 것은, 금속 수소의 발견에 대한 비슷한 내용의 보고가 2011년에도 다른 그룹에 의해서 있었고,^[9] 곧바로 여러 그룹들의 후속 연구에 의해서 그 논문의 문제점이 지적이 되었는데, 그 중에 가장 비판적인 입장에 있던 분이 I. Silvera 교수였다.^[10]

위의 예들을 포함하여 조금 더 일반화하면 많은 경우에 물질들은 압력을 가하면, 금속으로 변하는 경향이 있다고 할 수 있다. 이것은 압력은 부피의 감소, 즉 원자들 간에 거리를 줄이는데, 전자들이 hopping할 수 있는 확률이 증가되고, 국소화되어 있던 electron의 band가 dispersive해지면서 결국은 페르미 레벨에 걸쳐지게 되는 것으로 이해할 수 있다. 물론, 이것을 모든 경우에 일반화할 수는 없다. 반대의 경우로, Drude model을 잘 따르는 것으로 알려져 있는 리튬과 나트륨을 생각해 볼 수 있다. 리튬과 나트륨은 각각 고압의 상태에서 부도체로 상전이를 한다는 것이 발표되었다.^[11,12] 고압의 상태에서 리튬과 나트륨은 결정구조가 변하게 되는데, 이것은 s 궤도함수들의 밀집쌍기를 생각하면 상식에 반하는 경우인데, 최외곽 전자가 고압에서 퍼텐셜 우물의 폭이 작아지면서 운동에너지를 얻게 되어서 마침내

REFERENCES

- [2] Y. Akahama, H. Kawamura, D. Hausermann, M. Hanfland and O. Shimomura, Phys. Rev. Lett. **74**, 4690 (1995).
- [3] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Erements and K. Amaya, Nature **393**, 767 (1998).
- [4] E. Wigner and H. B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
- [5] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
- [6] J. M. McMahon and D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **84**, 144515 (2011).
- [7] R. P. Dias and I. F. Silvera, Science **335**, 715 (2017).
- [8] D. Castelvetti, Nature **542**, 17 (2017).
- [9] M. I. Erements and I. A. Troyan, Nature Materials **10**, 927 (2011).
- [10] W. J. Nellis, A. L. Ruoff and I. F. Silvera, arXiv:1201.0407.
- [11] T. Matsuoka and K. Shimizu, Nature **458**, 186 (2009).
- [12] Y. Ma, M. Erements, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle and V. Prakapenka, Nature **458**, 182 (2009).

원자의 구속을 벗어나는 것이 전체 에너지를 낮게 하는 소위 고압에서의 electride 현상으로 이해할 수 있다.^[13] 비슷한 예로 Al 또한 초고압의 상태에서 원자들이 밀집쌍기를 하지 않는 구조로 바뀐다는 보고도 있다.^[14]

위에서 언급하였듯이, 초고압상태에서 수소의 금속화 연구는 상온초전도를 연구하는 것과 밀접하게 관련되어 있다. 수소 분자의 금속화는 현재의 과학기술로도 도달하기 어려운 압력에 존재하기 때문에, N. W. Ashcroft는 수소를 많이 포함하는 SiH_4 같은 물질이 상대적으로 낮은 압력에서 수소의 금속화를 연구할 수 있는 대상이 될 수 있다고 제안하였다.^[15] 간단하게 설명하면, 수소가 많이 포함되어 있는 화합물들은 고압의 상태에서 분자수소층과 무거운 원소들의 층으로 구분되어지는 경우가 많은데, 무거운 원소들이 일종의 화학적 압력을 추가로 수소 층에 전달하여 실제 수소가 느끼는 압력은 외부에서 준 압력보다 클 수 있다는 내용이다. 그 이후로 많은 이론논문들이 수소가 많이 들어가 있는 물질들의 결정구조와 초전도 전이온도 등을 계산하였고, 실험적으로도 여러 노력이 진행되어 왔다.

그 중에 가장 성공적인 사례는 H_2S 의 초전도 전이현상의 발견이라고 할 수 있다. H_2S 를 고압으로 누르면, 203 kelvin이 넘는 고온초전도체가 되는 것이 최근에 실험적으로 보고되었다.^[16] 이 물질의 결정 구조와 고온초전도에 대한 이해는 현재진행형이지만, 우선 이론적으로 그 압력 하에서는 정육면체 구조의 H_3S 가 가장 안정된 것으로 보고되어져 있어서, 실험상에서 확인된 물질의 고압 상태는 1) H_3S 결정구조를 갖는 partially occupied 되어 있는 수소원자상태이거나 2) H_2S 가 H_3S 와 수소가 적은 다른 화합물로 나누어져 있을 수 있는 것으로 예측되어진다. 이 물질에서 고온 초전도를 주는 원리는 앞서 수소의 금속화와 비슷한 원리인 수소층의 격자구조에 있다고 생각되어진다. 이 물질의 재미있는 점은, 저온 초전도체인 BCS 초전도 물질이 높은 전이온도를 갖는다는 점이며 앞으로의 연구방향은 간단하게 도핑을 통해서 페르미 레벨에 전자밀도를 높게 하면 전이온도를 더 높여서 고압에서 상온 초전도를 실제로 측정할 수 있는 가능성에 있다고 할 수 있다.

고압연구를 통한 지구과학연구

고압연구와 지구과학의 연결고리는 쉽게 이해되어진다. 지구 물리 관점에서 지구 내부를 보는 가장 간단한 모형은, 내부에 고압상태의 순수한 철, 외부에 있는 산소, 그리고 그 중간을 메워주는 산화철이다. 물론, Si, Mg, Al, H 등을 무시하고 지구 내부를 제대로 이해할 수는 없지만 말이다. 다양한 산화철을 고온 고압에서 연구하고 있는데, 지금까지 알려진 바로는 가장 많이 산화된 것은 Fe_2O_3 , 그리고 가장 많이 환원된 것은 FeO 이고, 여

Fig. 1. Schematic view of FeO_2 patches at the deep lower mantle and related hydrogen circulation.

러 산화철들이 그 사이에 존재하는 것으로 알려져 왔다. 최근에 이론으로의 예측과 실험을 통해서, 지구 맨틀의 압력상태에서 새로운 산화철인 FeO_2 가 존재할 수 있음이 보고되었다.^[17] FeO_2 는 Fe^{2+} 와 peroxide(O_2^{2-})로 이온 간의 결합을 하고 있는데, 약 76 GPa 이상에서 합성이 되고, 압력을 내리면서 30 GPa까지도 존재할 수 있는 것으로 보고되었다. FeO_2 는 Fe_2O_3 가 산소와 접촉 시 혹은 Fe_2O_3 가 물과 반응 시에 발생하는 것으로 발견되었고, 좀 더 최근 연구에 의하면 우리가 녹슨 철이라고 알고 있는 FeOOH 가 맨틀이 존재하는 조건 하에서 수소를 방출하면서 FeO_2 로 안정되는 것으로도 발견되었다.^[18]

이 발견은 우리가 기존의 알고 있던 몇 가지 상식에 반하는 결과이다. 우선, 가장 산화된 상태라고 여겨졌던 Fe_2O_3 보다 더 산화된 상태의 철계 산화물이 존재한다는 점이다. 이것은 지구 내부에 우리가 생각했던 것보다 많은 산소가 저장되어 있을 수도 있다는 점에서 기존의 지구과학적 이해와는 다른 결과이다. 또한, 강한 충격 등에 의해 FeO_2 가 지표면으로 나올 경우에 Fe_2O_3 로 환원되면서 산소를 공기 중으로 내뿜을 수 있다는 가설이 생길 수 있는데, 이것은 약 25억 년 전의 지구의 대기에

REFERENCES

- [13] M.-S. Miao and R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **47**, 1311 (2014).
- [14] C. J. Pickard and R. J. Needs, *Nature Materials* **9**, 624 (2010).
- [15] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187002 (2004).
- [16] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
- [17] Q. Hu, D. Y. Kim, W. Yang, L. Yang, Y. Meng, L. Zhang and H.-K. Mao, *Nature* **534**, 241 (2016).
- [18] Q. Hu *et al.*, Dehydrogenation of FeO_2H at Earth's lower mantle, early edition in *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2017).

Fig. 2. Synthesized Si_{24} framework with one-dimensional pores and its possible application to lithium battery anode and gas filtering.

생긴 산소 농도의 갑작스런 증가(The Great Oxidation Event)와 관련지어 생각해 볼 수 있다. 기존의 GOE를 설명하는 이론은 cyanobacteria에 의한 광합성 작용이었다는 것인데, 이번 가설은 그것과는 별도로 미생물을 포함하지 않은(abiogenic) 미네랄의 작용을 주장한다는 점에서 새롭다. 또한, Fe_2O_3 (hematite)와 FeO_2 의 반응식에 산소와 수소가 관여되는 것으로 지구 내부에서의 산소와 수소의 순환을 설명할 수 있는 한 가지 고리를 제시하였다.

신에너지 물질 연구로서의 고압 연구

고압에서 합성되는 물질들 중에 상압에서도 여전히 존재할 수 있는 것들이 있다면 그 방법은 기존의 방법론으로 접근할 수 없는 새로운 상태의 에너지 물질에 대한 연구라고 할 수 있다. 실제로 신에너지 물질을 연구하는 방법론으로서의 고압 연구는 미국 에너지국에서 주최한 워크숍에서 검토 및 승인되어서 지금까지 EFree(Energy Frontier in Extreme Environments) 연구소가 미국 내에서 운영되고 있다. 이런 종류의 물질들로 우리에게 익히 알려져 있는 것은 다이아몬드이다. 탄소의 sp^3 결합의 대표적인 다이아몬드는 대기압 상태에서는 흑연에 비해서 에너지가 높은 상태이나, 고압에서 형성된 이후에는 매우 안정된 상태로 상압에서도 존재하는 물질이다. 제일 원리 계산을 이용하면 약 15 GPa에서 흑연에서 다이아몬드로의 전이가 예상되지만, 실제로는 운동 장벽(kinetic barrier) 효과 때문에 훨씬 더 높은

Fig. 3. Diamond nanowires consists of a long, thin strand of carbon atoms where each carbon is surrounded by others in the strong triangular-pyramid shape of a tetrahedron. (credit to Enshi Xu, Vincent Crespi Lab, PSU)

압력에서 다이아몬드로의 변형이 진행되는 것으로 보고되고 있다.^[19]

C. Kittel의 고체물리 교과서에는 이런 문장이 있다. “carbon gives biology, but silicon gives geology and semiconductor technology”. 같은 특성의 외관전자를 갖는 원소들(C와 Si)이 각각 자연의 다른 분야에 가장 중요한 원소로 작용하고 있는 것이다. 상압에서 sp^3 결합으로만 존재하는 실리콘은 현 시대의 반도체 분야를 대표하는 물질이다. 이는 실리콘의 물리적인 특성과 지구표면에서의 풍부함, 산화된 형태의 단순함(SiO_2) 등에 기인한 것이다. 반대로, 그런 만큼 많은 연구가 되어져서 그 물리적인 한계점인 간접띠를 갖는 물질이라는 것 또한 잘 알려져 있는 사실이다. 최근 한 연구팀은 고압상태에서 $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ 라는 선행물질(precursor)을 찾아서, 이를 상압에서 Na를 공기 중으로 기화시킴으로써 새로운 형태의 실리콘(Si_{24})을 대기압에서 안정시키는 결과를 얻었다.^[20] 이 새로운 실리콘은 1.3 eV의 준직접 띠를 갖는 실리콘이고, 가시광선 영역의 에너지를 잘 흡수하는 하는 것으로 보고되어 광기전력 연구에 사용될 수 있을 것으로 보고되었다. 더욱이, 기존에 잘 알려져 있는 다이아몬드 구조의 실리콘에 비해서 다공성인 결정 구조 형태를 보여서, 특정

REFERENCES

- [19] D. Kraus *et al.*, Nature communications 7, 10970 (2016).
- [20] D. Y. Kim, S. Stefanoski, O. O. Kurakevych and T. A. Strobel, Nature Materials 14, 169 (2015).

분자들을 가려내는 필터링, 수소를 저장하는 용도, 리튬배터리 등의 응용에 사용될 가능성도 제시되고 있다.^[21]

마지막으로 소개될 연구는, 1차원 다이아몬드의 합성이다. 방향족 탄화 물질(aromatic hydrocarbon) 중 가장 간단한 물질인 벤젠(C_6H_6)은 상당히 안정된 상태로 존재한다. 고압상태에서 다양한 결정형태를 보여주는데, 한 실험팀에 의해 20 GPa 이상의 고압에서 벤젠고리가 끊어지고 인접한 벤젠들끼리 띠를 형성하는 고분자화 현상이 발견되었다.^[22] 이 물질은 상압에서도 안정되게 존재하는 것으로 발표되었는데, 기본적인 구조는 탄소들을 중심으로 하는 준 1차원 연결인데, 각각의 탄소는 다이아몬드와 같은 sp^3 연결을 하고 있는 것으로 발표되어 1차원 sp^3 탄소결합구조를 찾은 것으로 보고되었다. 이 물질은 가볍고 단단한 신소재물질로 예를 들면 지구에서 우주정거장으로 올라가는 엘리베이터의 소재로 사용될 수도 있다는 기사가 소개되기도 하였다.^[23]

맺음말

지금까지, 최근에 이루어지고 있는 고압연구에 대한 동향을

간략하게 설명하였다. 각각이 다른 물성을 보이는 전혀 다른 주제들을 이야기하다 보니 한 가지를 깊게 설명하지 못하는 아쉬움이 남으나, 각 주제에 관심이 있으신 분들은 연결된 관련 문헌을 통해서 많은 정보를 얻으실 수 있으시리라 믿는다. 지금까지 초고압에서 새로 합성되는 물질들의 발견과 그에 따른 간략한 의미들, 그리고, 비교적 낮은 압력에서 합성된 물질들이 대기압에서도 안정되어 신에너지 물질 연구로 연결되는 경우에 대해서 이야기를 하였다. 후자의 경우는 근래에 NewYork Times에 그 관련 연구^[24]가 소개가 되었으니, 참고하시기 바란다.

REFERENCES

- [21] T. Nguyen, New Scientist, issue 3048, 18 Nov. (2015).
- [22] T. C. Fitzgibbons, *et al.*, Nature Materials **14**, 43 (2015).
- [23] "The space elevator: Extreme science fiction that's still a long way from science fact", the Washington post, 2nd Oct. (2014).
- [24] The big squeeze, NewYork Times, 17th Dec. (2013).