다이아몬드 앤빌셀 고압기의 소개

DOI: 10.3938/PhiT.27.012

최진혁·이용재

Introduction to the Diamond Anvil Cell

Jinhyuk CHOI and Yongjae LEE

This introductory article summarizes the basic concept behind a diamond anvil cell, a fundamental experimental apparatus used for the study of materials under high pressure, as well as recent developments in diamond-anvil-cell techniques (courtesy translation of Shen and Mao's review article, Rep. Prog. Phys. **80**, 016101 (2017)). For more in-depth information regarding the use of diamond anvil cell in multiple extreme environments combining temperature, magnetic and electric fields, etc., X-ray techniques accessible with diamond-anvil cells, and recent advances and issues in high-pressure science, the reader is encouraged to peruse the original review article.

이 소개글은 다이아몬드 앤빌셀 고압기에 대한 기본적인 개념과 최근 10년간의 발전상을 정리한 것으로 저자의 동의를 거쳐 G. Shen과 H. K. Mao의 리뷰 논문(Rep. Prog. Phys. **80**, 016101, 2017)의 내용 일부를 발췌한 것임을 밝힌다. 이외에 다이아몬드 앤빌셀을 이용한 다중 극한환경의 구현, 고압-방사광 기술의 최신 발전상과 응용, 그리고 X선을 이용한 고압 과학 연구의 핵심적인 분야 등에 대한 내용은 원문을 참고하기 바란다.

들어가는 글

압력(P)은 일정한 엔트로피(S)와 온도(T)에서 계(system)

저자약력

최진혁은 연세대학교 이용재 교수 연구실 소속 박사과정생으로 다이아몬드 앤빌셀을 이용한 다공성 물질의 고압 결정학 연구를 수행하고 있다.

이용재 교수는 2001년 미국 스토니브룩 대학에서 박사학위를 취득하였으며, 미국 브룩헤븐 국립연구소 박사후연구원을 거친 후 2005년부터 연세대학교 지구시스템과학과에 부임하여 현재 교수로 재직 중에 있다. (yongjaelee@yonsei.ac.kr)

가 팽창 또는 수축할 때 일어나는 내부 에너지의 변화 정도를 나타내는 변수이다:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

(E : 내부 에너지, F : 헬름홀츠 자유 에너지(Helmholtz free energy), V : 부피)

압력은 중요한 열역학 변수의 하나로,^[1] 충돌이나 폭발, 지구 내부 환경과 같이 물질이 처할 수 있는 극한 환경을 묘사하는데 사용될 뿐 아니라, 원자 간 상호작용에 대한 연구에서도 중요한 조절인자로 작용한다.^[2] 압력은 물질의 여러 성질, 즉 화학적, 구조적, 역학적, 전자기적 성질과 음자(phonon)의 성질을 변화시킨다. 압력은 물성의 다양한 경계, 이를테면 연질(soft)과 초경질(superhard), 딱딱함(brittle)과 연함(ductile), 절연성과 금속성, 강자성(ferromagnetic)과 초전도성(superconducting), 비정질(amorphous)과 결정질(crystalline), 이온결합성과 공유결합성, 그리고 격렬한 반응성과 비활성의 경계를 넘나들 수 있다. 최근 방사광을 이용한 연구가 발전하면서 고압하의 물질을 극저온에서부터 수천 도의 높은 온도에 이르는 폭넓은 온도 영역에서 실시간으로 연구할 수 있게 되었다.^[3] 압력은 물리학에서의 하나의 중요한 축이기 때문에, 압력을 이용한 연구를 통해 여러 새로운 물리적 사실들이 밝혀졌다. 고압하에서 많은 새로운 화학적 법칙들이 세워졌으며 새로운 물질들이 발견되었고, 다양한 물성 변화의 경로가 탐구되었다. 고압 연구는 지구와 다른 천체의 내부 구성 후보 물질의 광물 및 화학 조성, 역학, 그리고 생성 메커니즘을 이해하는 데에도 매우 중요하다. 지난 10년간 이루어진 압력발생 장치와 실시간 측정 기술의 동반 발전으로 고압 연구의 중요성이 점점 더 널리 인식되고 있다.

REFERENCES

- [1] R. J. Hemley, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 763 (2000).
- [2] H. K. Mao and R. J. Hemley, Reviews in Mineralogy **37**, 1 (1998).
- [3] H. K. Mao and P. M. Bell, Science **200**, 1145 (1978).

Fig. 1. Various X-ray probes have been developed to study samples under extreme environments and their applications to multidisciplinary sciences (Figure courtesy from Shen and Mao, 2017).

다이아몬드 앤빌셀과 방사광 X선의 조합

압력은 단위 면적당 작용하는 수직 힘으로도 볼 수 있다. 따라서 줄 수 있는 힘이 제한된 경우 시료에 높은 압력을 가하기 위해서는 시료의 부피를 줄이는 방법이 효과적이다. 대기압의 수백만 배의 압력에서는 보통 시료의 크기가 30 μm 미만으로 매우 작다. 고압하에서 물질의 물리, 화학적 성질을 실시간으로 연구하기 위해서는, 가압 기기의 벽을 통과하여 미량의 시료에 도달할 수 있고, 주변의 시료 용기로부터 나오는 배경 신호(background signal)로부터 시료의 약한 신호를 구분해낼 수 있는, 강력한 투과력을 지닌 미량 시료 측정 설비가 필요하다. 방사광 X선원이 그에 대한 완벽한 해답이다 (그림 1). 1980년대부터, 방사광의 여러 특성을 고압 연구에 이용하고자 하는 많은 노력이 있어 왔다. 방사광의 특성으로는, (1) 넓은 에너지 영역에 걸쳐 높은 강도(intensity) (2) 낮은 발산도(emittance) (3) 단색화 장치(monochromator)로 가능한 에너지 및 대역폭(bandwidth)의 조절 (4) 펄스 시간 구조(pulsed time structure) (5) 편광성(polarization) (6) 결맞음(coherence) 등이 있다. 최근에 건설된 가속기 연구소들은 높은 수준의 궤도 안정성을 이루어, [4] 고압 실험에서 매우 중요한 조건인 안정적인 강도 및 위치의 X선을 제공한다. 방사광의 이러한 독특한 성질 덕에 고압 과학의 풍부한 잠재력이 드러나고 있다.

고압 과학은 방사광 활용의 핵심 분야가 되었다. 예를 들어, 기존의 X선이나 중성자, 초음파 등의 선원이 가진 공간분해능과 강도로는 수 Mbar의 압력 하에 있는 수 μm 규모의 시료

를 분석하는데 충분하지 않았으며, 반대로 초점을 맞춰 크기를 줄인 자외선원(자외선 현미경학), 전자선원(전자 현미경학), 이온선원(SIMS), 또는 근표면 접합부(near-surface contacts) (원자력 현미경학) 등은 고압 환경과 반대되는 진공 환경을 필요로 한다. 때문에 고에너지 방사광을 활용하여 방사광-고압 응용이라는 시너지적인 영역을 개척할 수 있게 되었다. 방사광의 높은 휘도를 이용함으로써 다양한 고압-방사광 기술이 발전할 수 있었고, 파장을 연속적으로 조절할 수 있게 됨으로써 새로이 고압 X선 분광학이나 고압 비탄성 X선 산란과 같은 연구가 가능해졌다. [5] 높은 휘도와 함께 방사광이 갖는 특성인 펄스 시간 구조(pulsed timing structure)로 인해 시간의 함수로 나타나는 현상, [6] 이를테면 상전이 동역학(kinetics), 화학 반응 과정, 수송 현상(transport phenomena), 그리고 고압 고온/저온 상태에서의 준안정(metastable) 상 등에 대한 연구가 가능해졌다. 방사광의 편광성은 고압하에서의 자기적 시스템(magnetic system) 연구에, [7] 결맞음은 나노미터 규모의 입자 내에서의 구조나 변형(strain)을 탐색하는데 널리 활용되었다. [8]

지난 10년 간, 고압-방사광 연구는 비약적인 발전을 이루었는데, 특히 세 가지 영역에서 두드러진 진전이 있었다. 첫째로, 고압 연구는 극한 환경의 다른 축인 온도, 자기장, 방사선속(radiation flux)과의 결합을 통한 다중 극한환경으로 연구 범위를 확장시켰다. 둘째, 개별적인 방사광 X선 기술에 집중함과 더불어 여러 기술이 함께 활용하여 주요 난제들에 대해 종합적으로 설명하는 것이 가능해졌다. 셋째로, 고압-방사광 연구는 물리, [9] 화학, [10] 재료 과학, [11] 지구과학, [12] 그리고 생명과학 [13] 등의 학제간 분야에도 큰 영향을 미치며, 각 커뮤니티의 주요한 과학적 여정을 이끌고 있다.

REFERENCES

- [4] Y. Kawashima, H. Ego, M. Hara, Y. Ohashi, T. Ohshima, M. Takao and T. Takashima, Nucl. Instrum. Methods A **701**, 243 (2013).
- [5] H. K. Mao, C. Kao and R. J. Hemley, J. Phys.: Cond. Mat. **13**, 7847 (2001).
- [6] S. N. Luo, B. J. Jensen, D. E. Hooks, K. Fezzaa, K. J. Ramos, J. D. Yeager, K. Kwiatkowski and T. Shimada, Rev. Sci. Instrum. **83**, 073903 (2012).
- [7] D. Haskel, G. Fabbris, N. M. Souza-Neto, M. Veenendaal, G. Shen, A. E. Smith and M. A. Subramanian, Phys. Rev. B **84**, 100403 (2011).
- [8] M. A. Pfeifer, G. J. Williams, I. A. Vartanyants, R. Harder and I. K. Robinson, Nature **442**, 63 (2006).
- [9] N. W. Ashcroft, Nature **458**, 158 (2009).
- [10] P. F. McMillan, Chem. Soc. Rev. **35**, 855 (2006).
- [11] P. F. McMillan, Nat. Mater. **1**, 19 (2002).
- [12] T. S. Duffy, Nature **451**, 269 (2008).
- [13] L. Smeller, H. Roemich and R. Lange, Biochim. Biophys. Acta. **1716**, 329 (2006).

Fig. 2. Illustration of the three basic components of a diamond anvil cell: opposing anvils, a confining gasket, and sample chamber. A beveled-anvil geometry is shown with culet size A beveled to B at a bevel angle θ (Figure courtesy from Shen and Mao, 2017).

다이아몬드 앤빌셀의 구성

현재 고압과학에서 일반적으로 사용되는 고압 장치에는 다이아몬드 앤빌셀(DACs), 대부파 고압기(LVP), 그리고 충격파 장치(shock wave devices) 등이 있다. DAC을 사용하면 400 GPa 이상(일부 주장에 따르면 1 TPa 이상)의 압력을 내는 것이 가능하다.^[14] LVP는 이름에서도 알 수 있듯, 상대적으로 많은 양의 시료에 대해 중간 정도의 압력(현재는 최대 109 GPa)을 만들어 낼 수 있다.^[15] 충격파 실험에서는, 역동적인 과정에 의해 시료가 순간적인 고압, 고온을 받는다. 나노초-펨토초 영역의 짧은 시간 단위에서는 100 Mbar 이상의 압력을 내는 것이 가능할 것으로 생각된다. 다이아몬드 앤빌셀의 주요 구성은 서로 정렬된 한 쌍의 앤빌, 시료 방을 밀폐하는 개스킷, 압력 전달 매체, 그리고 시료 등의 기본적인 부분들로 이루어져 있다(그림 2).

1. 앤빌

앤빌 물질로는 고압 실험에 여러 가지 장점을 지닌 다이아몬드 단결정을 주로 사용한다. 다이아몬드는 알려진 물질 중 가장 높은 경도, 균열에 대한 저항성(파괴인성), 열전도도, 전자 분산(electron dispersion)을 가지며, 매우 낮은 마찰력과 점착성을 띠고, 매우 높은 녹는점, 절연 파괴점(dielectric breakdown), 방사선에 대한 내구성, 자기적합성 및 생체적합성(biocompatibility)을 나타낸다. 이러한 성질들은 다양한 DAC 기술에 활용되어 왔다. 다이아몬드는 가장 혹독한 극한 환경을 견뎌와 동시에 5 keV 이상의 에너지를 갖는 X선이나 5 eV 미만의 에너지를 갖는 자외선-가시광선-적외선, 초음파, 중성자, 그리고 전가-자기 측정에 대한 창(window)으로써의 역할을 할 수 있는 앤빌 물질로 사용된다. 이러한 다이아몬드를 앤빌로 사용하는 DAC은 수 Mbar 영역의 압력,^[14] 7000 K의 고온에서^[16] 0.03 K의 극저온에 이르는 온도, 그리고 제어 가

능하고 정의 가능한 극한 압력-온도 조건에서 물성을 실시간으로 규명하는 것이 가능한 정지 고압(static pressure) 장치이다. 또한 다이아몬드는 일부 시료들, 예를 들면 $\text{Li}^{[17]}$ 등에 의해 다이아몬드가 손상을 겪거나, 다이아몬드 내의 미량의 탄소 가 시료와 반응할 수 있다는 보고들이 일부 있음에도, 시료 방(chamber)에서 접촉하게 되는 다양한 시료에 대해 화학적으로 높은 비활성을 띤다. 소결화된(sintered) 다이아몬드 나노결정이 앤빌 물질로 근래에 많이 사용되는데, 강도가 높고, 단결정 회절이 거의 나타나지 않으며, 열전도도가 단결정에 비해 더 낮다는 점에서 레이저 가열 실험에서 많이 사용된다. 사파이어나 모이자나이트(moissanite)와 같이 다이아몬드 이외의 단단한 물질들 또한 특별한 경우 사용되지만, 제한된 압력 범위에서만 앤빌로서의 역할이 가능하다.

일반적인 다이아몬드 앤빌은 한쪽 면에는 작은 쿨렛(culet)이, 다른 한쪽 면에는 넓은 바닥(테이블 면 table facet)이 있다(그림 2). 최근, 넓은 열림각(access opening)을 갖는 원뿔 형태의 앤빌이 소개되기도 했다. 양쪽에서 마주보는 두 앤빌의 테이블 면 또는 원뿔 부분에 가해지는 힘은 곧장 작은 쿨렛 면으로 전달되며, 그 곳에 가해지는 압력은 넓이비에 맞게 증폭된다. 앤빌은 다이아몬드의 강도가 한계에 다다를 때까지는 압력의 증가를 견딜 수 있다. 극한 조건에서 다이아몬드 앤빌의 쿨렛 부분은 탄성적으로 크게 변형될 수 있다. 예를 들어, 300 μm 쿨렛 면적 내에서 약 17°의 구부러짐이 관찰되기도 하였다. 이처럼 큰 정도의 변형과 함께, 작은 결손 또는 변형은 예상보다 일찍 다이아몬드에 균열을 일으킬 수 있다.^[17] 또한 앤빌의 품질도 초고압 조건에 이르는 데에 있어 매우 중요하다. 다이아몬드 앤빌을 고르는 기준으로는 크기, 모양, 복굴절, 광학적 투명도, 결정면 방향, 형광 등이 있다. 예를 들어, DAC을 이용해 300 GPa 이상의 압력을 만들어내는 데에는, 잘 검증된 300 μm 지름의 쿨렛을 모서리를 8.5° 각도로 비스듬히 깎아 쿨렛 지름을 50 μm 로 만든 '베벨드 앤빌(beveled-anvil)'이 널리 사용된다. 최근 이중 스테이지 메커니즘(double stage mechanism)을 이용하여 500 GPa 이상의 압력도 만들어질 수 있음이 보고된 바 있으나 아직 일반화되지는 못했으

REFERENCES

- [14] Y. Akahama and H. Kawamura, High Press. Res. **27**, 473 (2007).
- [15] D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, N. Tsujino, A. Yoneda, A. Yoneda, X. Guo, F. Xu, Y. Higo and K. Funakoshi, Phys. Earth Planet. Inter. **228**, 262 (2014).
- [16] R. Boehler, Rev. Geophys. **38**, 221 (2000).
- [17] A. Lazicki, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, R. E. Cohen, Z. Liu, E. Gregoryanz, C. Guillaume, H.-K. Mao and Russell J. Hemley, Proc. Natl Acad. Sci. **106**, 6525 (2009).

Fig. 3. Geometry of Almax-Boehler type anvils supported by conically shaped areas, providing large access openings for optical and X-ray measurements (Figure courtesy from Shen and Mao, 2017).

며 특히, 두 번째 앤빌의 끝부분 주위의 압력 분포에 대해서는 아직 알려진 바가 없다.

다이아몬드 앤빌은 평행한 테이블 면과 쿨렛 면을 통해 한 방향의(axial) 창을 제공한다. 그러나 극한 조건을 위해서는 최대의 기계적 지지가 필요하므로, 테이블을 받치는 좌판(seat)의 열림각을 최소화할 수밖에 없고, 따라서 시료에 대한 축 방향에서의 접근성은 감소시켜야 하는 역설적 상황이 발생한다. 게다가, 다이아몬드는 10 keV 미만의 에너지를 갖는 X선에 대해서는 높은 흡수력을 띤다. 예를 들어, Ce L3 흡수단(edge)은 5.7 keV에 형성되는데, 1 mm 두께의 다이아몬드 한 쌍에 대해서는 입사광의 오직 10^{-2} 만, 5 mm 두께의 다이아몬드 한 쌍에 대해서는 오직 10^{-10} 만 투과한다. 지난 10년간의 여러 영역에서의 진전을 통해, 고압을 만들어내는 능력의 희생 없이 접근성에 대한 딜레마를 해결할 수 있었다. 새로운 종류의 원뿔형의 앤빌과 좌판은 기존에 많이 사용된 평평한 좌판($<40^\circ$)에 비해 훨씬 넓은 축 방향의 입구($>90^\circ$)를 제공한다. 원뿔형의 좌판은 지지하는 면적이 더 넓기 때문에, 훨씬 큰 하중을 견딜 수 있다(그림 3). 다이아몬드에 구멍이나 홈을 파서, X선이 통과하는 다이아몬드의 두께를 수백 마이크로미터 수준까지 낮추어, 5에서 10 keV 사이에서의 다이아몬드의 흡수를 크게 감소시켰고, 전이 금속 원소(Mn, Fe)의 K 흡수단과 희토류 원소 Ce의 L 흡수단을 이용한 고압 X선 분광법이 가능해졌다. 구멍 또는 홈을 만든 앤빌은 상업적으로도 이용 가능해졌으며, 다이아몬드에 의한 흡수를 줄이거나, 앤빌에서 나오는 배경 산란 신호를 최소화하기 위한 목적으로 널리 사용된다. Be과 같은 원자 번호가 작은 물질로 만든 개스킷을 이용한 DAC의 측면 조사가 가능해지며, 따라서 축에 수직한 방향(radial)의 창을 만들 수 있고, 기존의 DAC이 갖고 있던 구조 및 흡수에 의한 한계를 동시에 극복할 수 있다.

이른바 디자이너 앤빌(designer anvil)이라고 불리는, 초소형 회로가 내장된 다이아몬드로 만들어진 앤빌이 제작되어 고압 하에서의 전기전도도 및 자화율(magnetic susceptibility) 측정에 사용된다. 내장된 납이나 코일은 일반적으로 사용되는 금속

개스킷에 대해 절연 처리된다. 다이아몬드에 내장된 이러한 측정 장치들은 수 Mbar 압력에서의 연구에 대해서도 가능하다.

2. 개스킷

개스킷은 DAC의 필수적인 구성요소이며, 앤빌과 개스킷 사이의 마찰력을 이용한 압력의 지지와 시료의 밀봉과 같은 중요한 역할을 한다. 일부 경우, 개스킷은 X선과 중성자선의 통로나 전기적 성질 측정기구의 출구로 사용되기도 한다. 개스킷 물질로는 보통 강도가 높은 금속이 사용된다. 개스킷은 또한, 시료 방 내의 압력 증가에 따른 부피의 감소를 가능케 하기 위해 어느 정도 이상의 전성(ductility)을 지녀야 한다. 다이아몬드 쿨렛 부근에서, 개스킷은 앤빌을 띄처럼 지지하는 두꺼운 고리를 형성하는데(그림 2), 이 부분 없이는 앤빌이 30–40 GPa 이상의 압력을 견딜 수 없다. 지지대 부분의 효율성은 개스킷의 인장력과 두께에 의해 결정된다. 두 평행한 쿨렛 사이에서 개스킷은 가파른 압력 구배(pressure gradient)를 견디는데, 응력은 쿨렛의 중심 부근에서 최대, 모서리 부근에서 최소가 된다. 약 30 GPa 이상의 고압 실험에서 개스킷의 두께(l)는 처음의 두께와 무관해지고, 반지름(r)을 따라 나타나는 전단 강도(shear strength)(σ)와 압력 구배의 함수와 관련된 개스킷 고유의 거동에 가깝다.^[18]

$$I = \frac{2\sigma}{\partial P / \partial r} \quad (2)$$

특정한 기능을 극대화하기 위해, 그리고 실험의 목적에 따라 다양한 물질이 개스킷으로 사용된다. 특히 경화 처리된 강철, 고강도의 텅스텐이나 리튬(Re)이 개스킷 물질로 널리 사용된다. 개스킷의 부분에 따라 서로 다른 기능을 극대화하기 위해, 복합물(composite)로도 개스킷을 만들 수 있는데, 고압이 가해지는 부분에 전도성의 납을 사용하기 위해 절연성 부속품(MgO, Al_2O_3 또는 cBN)을 금속 개스킷에 더하기도 한다. 다이아몬드 분말을 함유하거나, 평평한 부분에 다이아몬드 코팅을 함유한 복합물 개스킷을 사용하면 전단 강도(σ)를 크게 높일 수 있고, 이에 따라 개스킷의 두께를 2–3배 정도 증가시켜(식 (2)), 시료의 부피를 효과적으로 늘릴 수 있다. 결정 입계에서의 균열을 없애고 결정질의 개스킷 물질로부터 나오는 산란 X선의 간섭을 피하기 위해, 100 GPa 이상의 압력에서는 고강도의 유리질 금속을 개스킷으로 사용하기도 한다. 반응성 높은 시료를 다루는 경우, 개스

REFERENCES

- [18] C-M. Sung, C. Goetze and H. K. Mao, Rev. Sci. Instrum. **48**, 1386 (1997).

킷의 선정에 있어 화학적 비활성을 주의 깊게 고려해야 한다.

개스킷의 발전 중 하나는 X선에 대한 창으로도 개스킷을 사용하는 것인데, 이로 인해 약 5 keV 정도 에너지의 X선을 이용하여 축에 수직인 방향(radial geometry)을 통한 X선 측정이 가능해졌다. 이때 개스킷 물질은 물리적 강도, 사용하고자는 에너지에 대한 투과성, 그리고 낮은 배경 산란을 기준으로 선정된다. 고강도의 베릴륨, 캡톤(Kapton) 띠를 삽입한 비정질의 붕소 에폭시(epoxy), 그리고 베릴륨 띠를 삽입한 압축된 초고강도 흑연 등이 대기압의 수백만 배의 압력을 구현하는데 사용된다. 소량의 에폭시를 섞은 등축정계의 질화붕소(Cubic BN) 또한 그 물질의 높은 강도와 두께, 절연성, 그리고 X선 투과성 때문에 개스킷 또는 삽입 물질로 널리 사용된다.

3. 압력 전달 매체

개스킷을 다이아몬드 쿨렛의 모양에 맞게 가공하거나 자국을 낸 후에 그 중앙에 구멍을 뚫어 시료 방을 만들게 되는데, 기계적으로 뚫거나 전류를 이용하여 구멍을 내거나, 또는 레이저를 이용하여 깎는 방식(laser ablation)으로 만든다(그림 2). 비교 연구를 하거나 화학 반응을 피하기 위해 구멍을 여러 개 뚫기도 한다.^[19]

고체 상태의 시료가 유체 상태의 매체에 둘러싸인 채 압축되면, 시료에는 모든 방향에서 동일한 응력이 작용하는, 정수압(hydrostatic pressure)이 가해진다. 압력이 일정 수준 이상으로 높아지게 되면 모든 유체는 고체화되는데, 300 K에서는 헬륨이 가장 높은 11 GPa의 압력에서 고체화된다. 이렇게 되면 압력은 유한한 강도를 가진 고체 상태의 매체를 통해 전달되게 되고, 비정수압(non-hydrostatic) 환경이 되어 압력의 비등방성(anisotropy), 비균질성(inhomogeneity), 그리고 압력의 구배가 나타나게 된다. 이러한 효과를 제거하거나 줄이기 위해 압력 전달 매체는 강도가 낮고 시료에 대해 활성이 없는 것이 선택된다. 10 GPa의 압력까지는 주로 메탄올과 에탄올의 4:1 비율 혼합물이 압력 전달 매체로 주로 사용되는데, 그 이상의 압력에서는 매체의 강도가 가파르게 상승한다. 비활성 원소의 고체를 이용하여 준정수압(quasi-hydrostatic) 조건을 만들기도 하는데, 아르곤의 경우 8 GPa까지, 네온은 20 GPa까지, 그리고 100 GPa 이상에서는 헬륨을 사용한다. 11 종류의 압력 전달 매체의 정수압 한계에 대해서는 Klotz 등이 자세히 검토하였다.^[20]

기체 압력 전달 매체는 완전히 닫지 않은 DAC을 큰 고압 기체 용기에 넣어 개스킷 구멍에 압력 전달 매체가 유입될 수 있게 하는 방식으로 시료 방에 채울 수 있다. 고압 용기 내에서는 약 200 MPa 압력의 기체가 주입되고, 주변과 마찬가지로 DAC의 시료 방에도 채워지게 된다. 그런 다음, feed-through 방식을 통해 DAC의 시료 방을 닫아 시료를 개스킷

내의 기체 매체 안에 가둔다. 기체 로딩 방법은 혼합 기체의 상 분리가 일어나지 않고, He, H₂과 Ne과 같은 녹는점이 낮은 기체를 상온에서 로딩할 수 있으며, 개스킷 내에 기포가 생기지 않게 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이 방식은 상당한 양의 고압가스를 사용하기 때문에 철저한 안전 예방 조치가 필요하다. 간단한 대안으로, 액화 질소를 이용하여 기체를 액화시켜 DAC 내로 주입하는 방법이 있다. 이 방식은 아르곤을 압력 전달 매체로 로딩하는 데 널리 사용되며, 고비용의 희소한 기체를 수 μl 정도의 양만 사용할 수 있다는 장점이 있다(예: 고농축 ⁸³Kr 동위원소).

한편, 압력 비등방성과 압력 구배를 이용하여 물질의 역학적 성질을 연구할 수도 있다. 알맞게 정량화된 경우, 편향 응력 하에서의 실험을 진행하여 정수압 실험에서는 얻을 수 없는, 물질의 강도, 가소성(plasticity) 및 유동적 성질(rheology)에 대한 풍부한 정보를 얻을 수 있다. DAC을 이용한 한 축 방향으로의(uniaxial) 압축은 초고압하에서의 편향 응력에 대한 정량적 연구에 적합하다.

4. 시료 장착

고압 시료는 항상 다른 물질에 둘러싸여 있다(압력 전달 매체, 개스킷, 압력 기준 물질, 절연체 층 등). 이 물질들을 선택하는데 있어, 화학적 반응성과 더불어 고압하에서 가능한 반응성의 변화를 주의 깊게 고려할 필요가 있다.^[21] 대부분의 고압 실험은 단결정 시료를 이용하여 수행되나 근래에는 단결정을 이용한 측정이 많이 시도되고 있다. 단결정 시료의 결정도를 보존하기 위해서는 정수압 매체를 사용할 필요가 있다. 단결정 시료의 크기는 X선 산란 효율을 극대화하는 방향으로 정해진다. 예를 들면 한 단위의 흡수 길이(투과 강도가 1/e로 감소)에 대해 최적의 산란 효율이 나타난다. 그러나 가용한 고압 시료의 크기는 DAC 내의 시료 방 크기와 목표 압력 범위에 의해 제한된다. 방사광 X선의 높은 휘도를 이용하면 대부분의 경우 수 마이크로미터 수준의 작은 시료로도 X선 측정에서 충분히 좋은 신호를 얻을 수 있다. 그림 4는 일반적인 시료 배치의 모습이다. 측정 사이즈가 작기 때문에 하나의 시료 방에 여러 시료를 넣거나 여러 시료 방에 시료를 넣고 연구할 수 있다. 미세 조작 기술(micro-manipulating)과 초미세(마이크로미터 단위 이하의)

REFERENCES

- [19] G. Shen G. N. Sata, M. Newville, M. L. Rivers and S. R. Sutton, Appl. Phys. Lett. **81**, 1411 (2002).
- [20] S. Klotz, J. C. Chervin, P. Munsch and G. L. Marchand, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 075413 (2009).
- [21] L. J. Parker, T. Atou and J. V. Badding, Science **273**, 9 (1996).

Fig. 4. A typical sample configuration in a diamond anvil cell (Figure courtesy from Shen and Mao, 2017).

X선 측정 기술의 발전 덕에 특별한 형태의 시료 배치, 예를 들어 격자 시료(sample grid)나 다층 시료(multilayer)도 이용된다.

압력의 산정

수 GPa 이상의 압력에 대해, 압력 측정의 1차 기준(primary scale)은 주로 압력-부피 상태방정식(equation of state)이나 음파 속도-밀도 관계(acoustic velocity-density relation)에 기반한다. 주로 사용되는 1차 기준은 충격파(shock-wave) 측정을 통해 얻어진 입자의 속도와 파의 속도를 이용하여 등온 조건에서의 압력-부피 관계를 계산하여 얻어진다. 충격파 척도는 약 6-10%의 불확실성을 가진다.^[22]

다른 1차 기준은 동일한 시료에 대해, 동일한 압축 조건에서 X선 회절을 통해 얻어진 밀도(ρ)와, 초음파 또는 브릴루앙 산란(Brillouin scattering) 기법을 통해 측정된 음파의 속도($V\phi$)를 바탕으로 한다. 압력은 아래의 식에 의해 유도된다.

$$P = \int V\phi^2 d\rho \quad (3)$$

이러한 접근을 이용하면, ρ 는 X선 회절로부터 약 0.2% 이상의 정밀도로 얻어지며, $V\phi$ 는 단결정에 대한 브릴루앙 분광법, 임펄스 광산란(impulsive stimulated light scattering), 또는 음자 비탄성 X선 분광법(phonon inelastic X-ray spectroscopy)에 의해 약 1%의 정확도로 얻어질 수 있다.

1차 기준이 확립되면, 압력의 산정을 위해 압력에 대한 다른 변수가 2차 기준이 될 수 있다. 2차 기준은 접근성, 민감성, 그리고 분해능을 기준으로 선택된다. 잘 알려진 물질(예: MgO, NaCl, Au, Pt, W)의 압력-부피 상태방정식을 1차 또는 2차 기준으로 사용하여, 이러한 표준물질들에 대한 고압 X선 회절을

통해 얻어지는 부피로부터 압력을 산정할 수 있다. 가장 널리 사용되고 편리한 2차 기준으로는 루비 형광(fluorescence)의 편이(shift)와 같은 광학적 기법이 있다. 매우 작은 루비 입자들을 시료 방에 넣으면, 다이아몬드 창을 통해 입사되는 레이저 광선을 이용하여 루비 형광 파장의 압력에 의한 편이를 쉽게 관찰할 수 있다. Mao *et al.* 루비 척도의 정확도는 브릴루앙 산란이나 X선 회절 기법과 비교하면 55 GPa까지는 약 2% 내의 정확도를 가지는 것으로 추정된다. 더 높은 압력에서의 루비 척도는 Au, Pt, Ta, W, Cu와 Al과 같은 표준 금속의 X선 회절 데이터로부터 얻어진 압력과 비교해볼 때, 준정수압하에서 압력을 실제보다 낮게 나타내는 것으로 보인다. 더욱 일관성 있는 압력 척도로는 최근에 Dewaele 등에 의해 제안된 루비 척도와,^[23] Fei 등에 의해 제안된 척도가 있다.^[24] 대기압의 수백만 배에 이르는 압력하에서는 다이아몬드 앤빌의 라만 편이를 이용하여 압력을 측정할 수도 있다. 다양한 오차들이 누적되는 것을 고려할 때, 등축 질화붕소(Cubic BN)의 라만 편이를 이용하면 약 1%의 정확도로 압력을 구할 수 있는 것으로 보인다.

맺는말

다이아몬드 앤빌셀은 1959년 처음 발명된 이후 지난 60년간 압력을 변수로 한 물질과학의 발전에 핵심적인 역할을 담당해왔다. 특히 1980년대 이후 방사광가속기의 활용이 보편화되면서 고휘도, 고집속, 고에너지의 X-선원을 이용한 다이아몬드 앤빌셀 고압과학은 비약적으로 발전해왔다. 이는 현재 전 세계 대부분의 방사광가속기에서 운영 중인 고압 전용 빔라인의 높은 연구 생산성과 임팩트를 통해 확인할 수 있다(1980년 이후 Web of Science 기준 다이아몬드 앤빌셀을 주제로 한 Nature/Science 논문 80여 편 게재됨). X선 회절에서부터 분광, 이미징, 비탄성 산란에 이르기까지 대부분의 X선 측정기술에 도입된 다이아몬드 앤빌셀을 이용한 고압 연구는 더 이상 생소한 분야가 아니며 조금 다른 형태의 샘플 홀더를 사용하는 정도로 인식되고 있다. 앞으로 국내의 고압 연구도 특정 그룹만이 독점적으로 수행하거나 해외 방사광가속기를 활용해야만 되는 분야가 아니며, 기초와 응용 과학의 변수를 확장하고 돌파구를 마련하는 새로운 축의 하나로 자리 잡게 되기를 기대해본다.

REFERENCES

- [22] H. K. Mao, P. M. Bell, J. Shaner and D. Steinberg, J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
- [23] A. Dewaele, P. Loubeyre and M. Mezouar, Phys. Rev. B **70**, 094112 (2004).
- [24] Y. W. Fei, A. Ricolleau, M. Frank, K. Mibe, G. Shen and V. Prakapenka, Proc. Natl. Acad. Sci. **104**, 9182 (2007).