

표면전자도핑 기법을 활용한 각분해능 광전자분광 연구

<https://doi.org/10.5757/vacmac.3.4.19>

김용관

Angle resolved photoemission spectroscopy with surface-electron-doping

Yeong Kwan Kim

Angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is a powerful technique which can directly visualize the electronic structure of solid in detail including many-body interaction information. However, ARPES has a certain limitation in applying control parameters such as doping or pressure, which helps to dig out the clue to understand the desired phenomena or the target system. During ARPES experiment, the control parameter is the temperature only. Other parameters especially electric- and magnetic- field cannot be applied. Recently introduced surface-electron doping technique highlights new avenue to overcome such limitation. In this article, starting from introducing basic concepts of ARPES and its current status, the power of new technique will be demonstrated when it is combined to ARPES by introducing recent results on iron based superconductors.

머리말 - 각분해능 광전자분광 소개 및 동향

각분해능 광전자 분광, angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES)는 고체 내 전자구조를 직접적으로 관측할 수 있게 해주는 강력한 실험 기법이다. 작동 원리는, 고체에 자외선에서 연엑스선 대역의 광원을 조사하면 광전효과로 광전자가 여기되어, 광전자의 운동 에너지

와 운동량을 반구형 분석기를 이용하여 측정, 에너지 및 운동량 보존 법칙을 고려하여, 여기된 광전자가 고체 내에서 가지고 있던 결합 에너지와 운동량을 알아내는 방식이다 (그림 1). 결합 에너지와 운동량은 결국 고체내 전자의 에너지-모멘텀 분산관계, 즉 전자구조를 알려주게 된다.

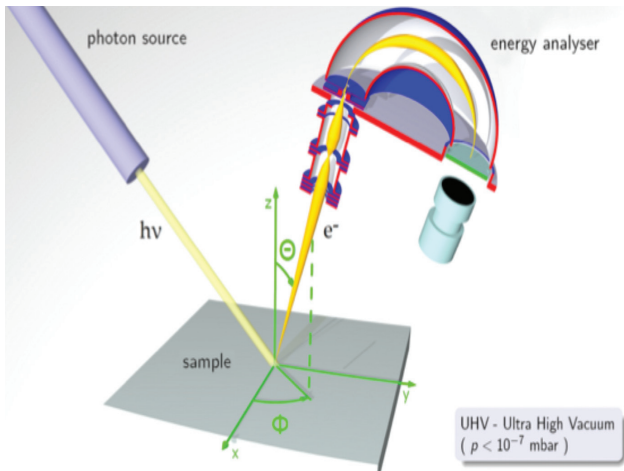
고체의 전자구조는 고체 물성 및 나타나는 다양한 현상을 이해하는 핵심 정보이다. ARPES는 이를 직접적으로 관측 가능케 해주기 때문에 2000년대 들어서 이루어진 기술적 발전을 토대로 측정 효율성이 극대화되어 고체 물리 연구에서 있어 매우 중요한 실험기법으로 활용되어 왔다. 대표적인 예를 간략히 소개하면, ARPES를 이용하여 구리 기반 고온 초전도체의 전자구조 연구에 널리 활용되어 초전도 갭의 위상이 기존의 초전도체의 갭 위상과 상이함을 밝힐 수 있었으며 [1], 강상관계 물질의 전자구조를 밝혀 왔다. 최근 많은 관심을 받고 있는 위상학적 부도체 표면에서 나타날 것으로 예측된 Dirac 준입자의 존재 역시 ARPES를 통해 관측/증명되었다 [2]. 또한 새로운 material platform으로 기대되는, 그래핀을 위시한 저차원 물질들의 전자구조를 규명해 왔다.

이러한 활용성을 바탕으로 ARPES분야는 그동안 많은 규모적 확장을 이루어 왔으며, 기술의 안정화를 바탕으로 이제는 점차 제한된 전문가만이 수행할 수 있는 분석법이 아니라 보다 일반적인 분석법으로 자리매김하고 있다. 랩 기반 ARPES system은 전문 생산 업체가 있어 전자주사



〈저자 약력〉

김용관 교수는 2013년 연세대학교 물리학과에서 박사학위를 받고, 이후 미국 로렌스버클리국가연구소에서 박사 후 연구원 과정을 거쳐 2016년부터 한국과학기술원 물리학과에서 교수로 재직 중이다. (yeongkwan@kaist.ac.kr)



[Fig. 1] Schematic of angle resolved photoemission spectroscopy [3].

현미경처럼 구매하여 활용할 수 있다. 또한 ARPES는 대부분 방사광 가속기 기반 아래 시험을 수행하게 되는데, 이는 공개된 장비이기 때문에 비전문가의 접근이 가능하다.

이처럼 ARPES분야는 현재 기술의 안정화 단계에 있으나, 이는 반대로 경쟁력을 갖추기 위해 새로운 기술적 발전이 필요함을 역설한다. 학문적으로도 이미 단순히 전자구조를 관측하는 것만으로 해결할 수 있는 문제들은 상당 부분 해결되었고, 고온초전도현상 등 더 복잡한 문제들은 단순히 전자구조 관측만으로는 해결할 수 없게 되어 새로운 기술적 돌파구가 요구되는 상황이다.

2010년대 초반부터 기술적 확장으로의 시도가 있었고, 새로운 관측량을 추가하는 것이 한 가지 방향으로 제시되었다. 스핀 분해능, 시간 분해능 ARPES가 바로 그것으로, 이는 각기 다른 전자구조의 스핀 정보를 추가적으로 알려줄 수 있는, 전자구조의 동역학적 성질을 제공할 수 있는 기술이다. 이처럼 새로운 관측량을 통해 전자구조의 더 깊은 이해를 얻을 수 있을 것으로 기대하고 있다.

또 다른 한 가지 확장 방향은 제어 변수의 추가이다. ARPES는 모멘텀공간 상에서 존재하는 전자를 보여주는 현미경이라고 할 수 있다. 본질적인 의미에서 ARPES는 전자구조를 ‘관측’하게 해주는 현미경이다. 실험 시 사용하는 관측 장비인 것이다. 우리가 주로 ‘실험’을 한다는 것의 의미를 생각해 보면, 실험은 적절한 제어 변수 조작을 통해서 관측 대상 및 현상의 변화를 유도하고 변화 양상, 반응을 관측함으로써 대상의 성질을 이해하는 증거들

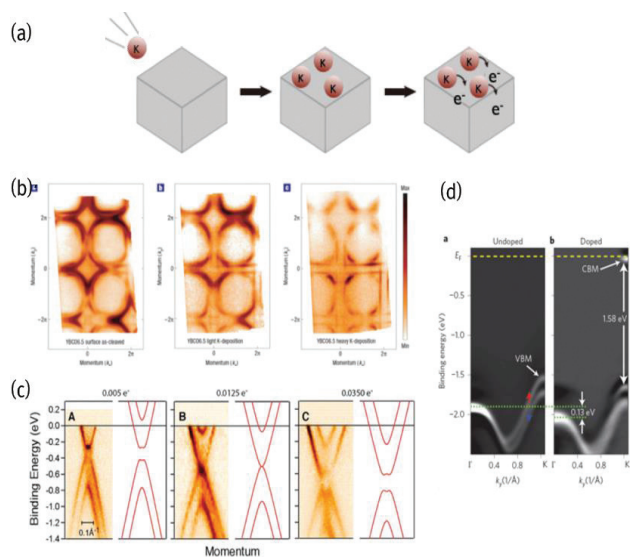
을 찾는 것이라 할 수 있다. 이러한 면에서 ARPES는 극히 제한된 제어 변수를 갖는다. 관측 대상의 상태를 변화시킨다는 의미에서는 현재 ARPES에 적용되는 제어 변수는 온도 하나뿐이다. 다른 고체 물리 연구/실험에 주로 사용되는 제어 변수, 전기 및 자기장, 압력, 전하도핑량, 등을 추가 할 수 있다면, ARPES를 이용하여 ‘실험’을 할 수 있을 것이고, 고체에서 나타나는 현상을 이해함에 있어 보다 새롭고 의미있는 결과를 도출할 수 있을 것으로 기대된다.

하지만 ARPES의 작동원리 상, 전기 및 자기장 인가 또는 압력 인가는 추가되기 어렵다. 후자는 여기된 전자기 분석 장비로 이동할 수 있는 공간이 확보되어야 하기에 제한될 수 밖에 없고, 전기 및 자기장의 인가 역시 여기된 전자의 운동 에너지 및 모멘텀을 변화시켜 전자구조 정보를 왜곡하는 결과를 초래하기 때문에 적용되기 어렵다. 남은 하나의 제어 변수, 전하도핑량은 최근에 적용되기 시작한 표면전자도핑 기법을 활용하면 제한적으로나마 적용이 가능하다. 남은 글에서는 표면전자도핑 기법 및 이를 적용하여 얻은 결과들을 소개하여 제어 변수로써 전하도핑량의 추가가 갖는 확장성과 중요성을 이야기 하고자 한다.

표면전자도핑 기법

표면전자도핑 기법은 초고진공 내에서 준비된 시료 표면에 Na, K, Rb 등의 알칼리 금속 원자를 증착하는 것이다. 증착된 알칼리 금속은 1족 원소로 전자친화도가 가장 낮기 때문에 시료 표면으로 전자가 도핑된다. 이때 도핑된 전자는 시료 전반으로 퍼지기 않고 시료 표면 근방에서 머무르기 때문에 표면전자도핑이라 부른다. 전자도핑량은 증착된 알칼리 금속 원자량에 비례하고 증착정도를 제어함으로써 도핑량을 제어할 수 있다.

이러한 표면전자도핑 기법은 완전히 새로운 기법은 아니지만 ARPES의 적용, 특히 강상관계 전자구조 연구는 비교적 최근에 이루어지기 시작하였다. 대표적인 결과를 간략히 소개하면, 구리 고온초전도체 YBa₂Cu₃O₇는 전하 중성 표면을 갖지 못해 표면의 페르미 준위는 벌크의 페르미 준위에 비해 높은 값, 홀 도핑이 되는 효과를 갖게 된다. 이 때문에 낮은 도핑 레벨의 전자구조 관측에 어려움을 겪고 있었다. 표면전자도핑 기법을 이용하여 높은 홀



[Fig. 2] (a) Schematic of surface-electron doping. (b) Fermi surfaces of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ upon surface doping [4]. (c) Band dispersions of bilayer graphene with different doping levels [5]. (d) Band dispersion of monolayer MoSe_2 showing the direct band gap size [6].

도핑이 되어있는 표면에 전자를 제공하여 홀 도핑 레벨을 낮추고, 이를 통해 낮은 도핑레벨의 전자구조를 관측할 수 있었다 [4]. 다른 예는, 두겹층 그래핀에 표면전자도핑을 통해 페르미준위를 바꾸어 주어 밴드갭 변이를 유도할 수 있음을 보인 결과가 있었고, 비슷한 예로 최근 흑린 표면에 역시 표면전자도핑 기법을 활용하여 밴드갭을 제어할 수 있음이 입증되었다 [5]. 마지막으로 최근 각광받고 있는 MoSe_2 의 단층에서 나타난, 간접에서 직접 밴드갭으로의 변이를 표면전자도핑을 통해 관측할 수 있었다 [6] (그림 2).

이처럼 표면전자도핑은 잘 활용하게 되면 강산관계 물질부터 저차원 물질까지 다양한 물질에 폭 넓게 적용되어 새로운 결과를 제공할 수 있다. 표면전자도핑의 다른 한 가지 장점은 기존의 벌크 도핑에 비해 깨끗하고 순수한 전자도핑을 인가할 수 있다는 점이다. 벌크 도핑은 대부분 전자가 다른 원소를 치환함으로써 얻을 수 있고 이는 전하량을 바꾸기도 하지만, 동시에 격자구조에 변화를 야기하고, 치환된 원자가 불순물로 작용하여 목표한 현상의 도핑의존성뿐만이 아닌 다른 요소가 같이 섞여 들어오게 되는 부작용이 있다. 특히 연구하고자 하는 현상이 불순물에 취약하다면 이는 도핑의존성을 관찰하는 데 있어 치

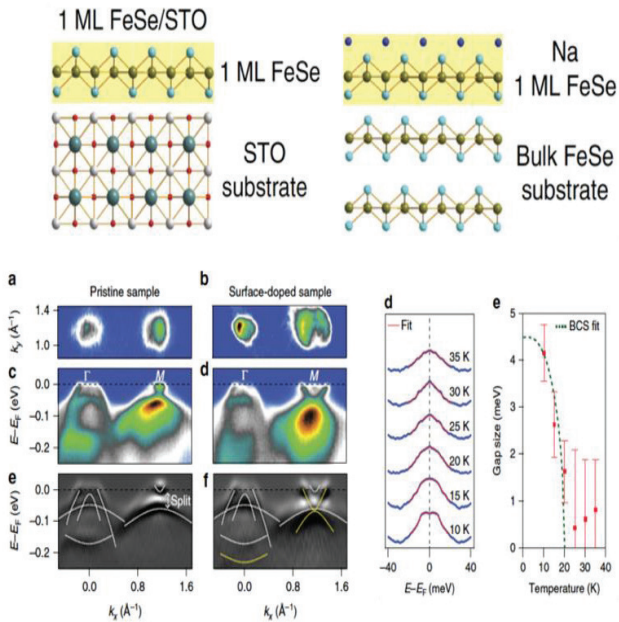
명적인 단점으로 작용할 수 있다. 표면전자도핑은 표면에 증착된 알칼리 금속 원자가 시료 표면과 결합을 하는 것이 아니기 때문에 주의하여 사용하면 불순물 인가 및 격자구조 변성을 야기하지 않고 순수하게 전자량을 제어할 수 있게 된다. 남은 지면에서는 이러한 표면전자도핑의 장점, 순수성의 중요성을 최근 얻어진 철기반초전도체의 도핑량 의존성에 대한 연구결과를 통해 소개하고자 한다.

철기반 초전도체 연구에의 적용

철기반초전도체는 2008년 일본 연구진으로부터 처음 발견된 후, 구리기반 초전도체에 추가로 새로운 고온 초전도체까지 자리매김하여 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다 [7]. 2012년 철기반초전도체 연구에 있어 중요하고 놀라운 발견이 있었는데, 이는 철기반초전도체 중 하나인 FeSe 를 SrTiO_3 (STO)기판 위에 단층을 올린 뒤 전자를 인가할 경우 기존 벌크 FeSe 에서의 초전도 임계온도 7 K를 훨씬 상회하는, 10배 이상 높은 100 K의 임계온도를 갖는다는 것을 관측한 것이다 [8]. 이러한 임계온도의 괄목할 만한 증가는 철기반초전도체를 이해하는 것에 중요한 단서를 제공할 뿐만 아니라 임계온도를 높이는 방법에 대한 단서를 제공할 것으로 생각되어 집중적인 연구가 진행되고 있다.

임계온도 증가의 요인은 크게 두 가지로 나뉜다. 하나는 FeSe 와 STO 기판 사이의 계면 효과이고 다른 하나는 인가된 높은 전자 도핑량이다. 전자 도핑은 STO기판을 열처리를 통하여 산소를 제거하여 얻을 수 있다 (산소는 전자를 취하므로). 열처리를 하지 않은 FeSe/STO 결합만으로는 임계온도가 증가하지 않으므로 전자도핑량이 필수 요소임을 예측할 수 있다.

최근 표면전자도핑 기법을 활용하여 이러한 예측이 사실임이 증명되었다 [9]. 벌크 FeSe 에 표면전자도핑을 통해 전자를 제공하면 표면 첫 층에만 전자가 인가되고 첫 층 아래는 도핑되지 않은 상태로 남아있다는 것을 ARPES를 통해 확인할 수 있었다. 전자도핑량을 STO 위의 FeSe 단층의 전자도핑량과 같은 수준으로 맞추므로써 계면효과를 제거한 FeSe 단층을 구현할 수 있었다. ARPES 측정을 통해 초전도갭의 크기와 온도 의존성을 확인, 임계온도가 7 K에서 20 K, 최대 40 K까지 증가함이 확인되었다. 이는 전자도핑량 증대만으로 임계온도 상



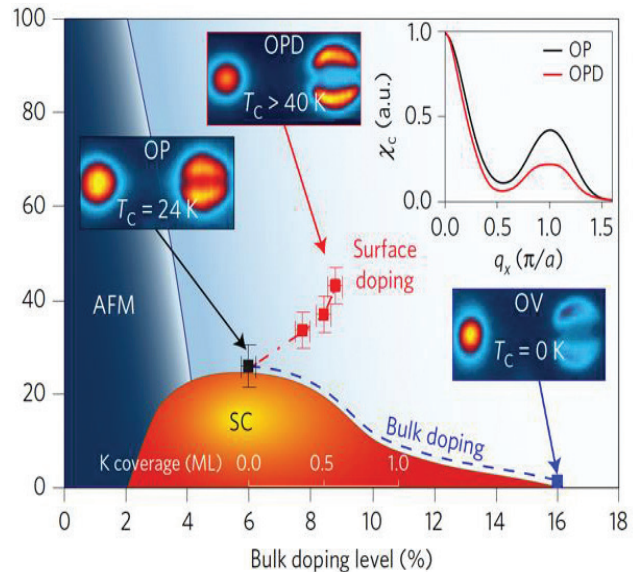
[Fig. 3] (a) schematics of FeSe monolayer on STP substrate and surface-electron doped bulk FeSe. (b) ARPES results on surface-electron doped FeSe. Fermi surfaces and band dispersions of pristine and doped FeSe (left), and the superconducting gap measurement results (right) [9].

승이 가능함을 증명하는 결과이다 [10] (그림 3).

위 결과는 기존에 FeSe의 다양한 변형물질군들 사이에서 관측되던 높은 전자도핑량에서 나타나는 상대적으로 높은 임계온도 (~40 K)가 구조적 영향이나 다른 요인이 아닌 높은 전자도핑량만으로 설명이 가능함을 암시한다. 달리 말하면 FeSe계열에서의 초전도 현상은 높은 전자도핑량을 선호한다는 것을 의미한다.

하지만 이러한 경향성, 높은 전자도핑량을 선호하는 경향성은 철기반 초전도체의 다른 물질군, FeAs계열에서 얻어진 결과와 상충된다. FeAs계열 물질, 대표적으로 BaFe₂As₂에서 나타나는 초전도는 FeSe계열에 비해 상대적으로 낮은 전자도핑량에서 최대 임계온도를 갖는 것으로 알려져 있다. FeAs계열 연구 결과는 FeSe계열의 전자도핑량에 도달하기도 전에 최대임계온도를 지나 초전도가 사라지는 것으로 밝혀져 있다 [11].

이러한 상충된 임계온도의 경향성은 두 가지 다른 가능성으로 해석할 수 있다. 하나는 같은 철기반 초전도체이지만, FeSe계열과 FeAs계열에서 나타나는 초전도의 메커니즘이 다른 것이다. 다른 하나는 한쪽 결과가 순수한



[Fig. 4] Phase diagram of Co-doped BaFe₂As₂. Results obtained with the surface-electron doping are indicated with red square and dashed line. Insets show Fermi surface topologies at different doping levels (optimal (OP), surface-doped (OPD), overdoped (OV)) [12].

도핑량 의존성을 나타내지 못하고 다른 요인에 의한 효과를 내포하고 있다는 것이다. FeSe계열의 도핑량 경향성은 앞서 언급된 것처럼 순수한 전자 도핑을 인가할 수 있는 표면전자도핑 기법으로 검증이 되었으므로 위의 가능성에서 비교적 자유롭다. FeAs계열의 도핑의존성 결과는 벌크 도핑에 의해서만 연구가 진행되어야 원소 치환에 의한 다른 요인을 내포할 가능성이 있다.

이러한 가능성을 검증하기 위하여 대표적인 FeAs계열 물질인 BaFe₂As₂ 물질에 표면전자도핑을 하여 ARPES로 임계온도 변화를 관측한 연구결과가 최근 발표되었고, 연구결과는 실제로 기존에 벌크도핑으로 얻어진 연구결과가 순수한 도핑량 의존성을 대표하지 않다는 것을 밝혔다 [12]. 벌크도핑의 경우, Fe 원소를 Co 원소로 치환하게 되면 전자를 인가하게 되고 초전도 임계온도가 특정 도핑량까지는 증가하여 최대 임계온도를 갖고 이후 도핑량이 더 증가하면 임계온도는 감소하여 사라지게 된다 [9] (그림 4). 실험은 최대 임계온도를 보이는 벌크 도핑된 시료에 표면전자도핑을 통해 전자를 더 추가할 경우 벌크도핑과는 다르게 초전도 임계온도가 더 상승한다는 것을 ARPES 초전도 갭 측정을 통해 보여주었다. 이는 기존에

알려진 도핑량 의존성이 치환된 Co 원소에 의한 분순물효과가 포함된 것이라는 사실을 증명한다. 또한 분순물효과가 없이 순수한 도핑이 가능하다면 FeAs계열 역시 FeSe 계열과 마찬가지로 더 높은 전자도핑량에서 최대 임계온도를 갖는다는 것을 의미한다. 이는 앞서 FeAs계열과 FeSe계열 결과 간의 상충 문제를 제거하는 결과로 초전도 메커니즘 규명에 혼란을 방지하는 중요한 연구 결과라 할 수 있다. 이러한 성과는 표면전자도핑 기법의 장점, 순수한 전자 도핑이 가능하다는 것을 기반으로 얻을 수 있었다.

맺음말

이상으로 ARPES 기법과 연구 동향을 소개하였고, 확장 방향 중 하나인 표면전자도핑기법을 소개하였다. ARPES는 고체연구에서 매우 중요한 전자구조를 가장 직접적으로, 그리고 면밀히 관측할 수 있는 실험기법이다. 이러한 장점에 단순할 수도 있는 기법이 적용되면 보다 흥미로운 연구결과를 얻을 수 있는 새로운 영역으로까지 확장·연결될 수 있음을, 최근 표면전자도핑기법을 이용하여 얻은 철기반초전도체 연구의 핵심 질문에 답하는 연구결과를 소개함으로써 이야기하였다. 표면전자도핑기법은 ARPES 분야에 새롭게 소개된 후 그 활용성을 인정 받아 최근 관련 분야 연구진들의 많은 관심을 받고 있다. 앞으로도 이 기법을 통하여 더욱 의미있는 연구결과를 도출할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoyama, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **54**, 6978 (1996).
- [2] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z. X. Shen, *Science* **329**, 659-662 (2010).
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Angle-resolved_photoemission_spectroscopy#/media/File:ARPESgeneral.png.
- [4] M. A. Hossain, J. D. F. Mottershead, D. Fournier, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg, R. Liang, W. N. Hardy, G. A. Sawatzky, I. S. Elfimov, D. A. Bonn & A. Damascelli, *Nat. Phys.* **4**, 527-531 (2008).
- [5] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **313**, 951-954 (2006); J. Kim, S. S. Baik, S. H. Ryu, Y. Sohn, S. Park, B.-G. Park, J. D. Denlinger, Y. Yi, H. J. Choi, K. S. Kim, *Science* **349**, 723-726 (2015).
- [6] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil & Z.-X. Shen, *Nat. Nanotech.* **9**, 111-115 (2014).
- [7] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296-3297 (2008).
- [8] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [9] S. S. Seo, B. Y. Kim, B. S. Kim, J. K. Jeong, J. M. Ok, Jun Sung Kim, J. D. Denlinger, S.-K. Mo, C. Kim & Y. K. Kim, *Nat. Commun.* **7**, 11116 (2016).
- [10] 하지만 이 결과는 관측된 임계온도가 STO기판 위에서의 최대 임계온도, 100 K보다는 낮으므로 동시에 계면효과의 필요성도 역설하고 있다.
- [11] M. Nakajima, S. Ishida, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Ito, Y. Yoshida, C. H. Lee, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, K. M. Kojima, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **81**, 104528 (2010).
- [12] W. S. Kyung, S. S. Huh, Y. Y. Koh, K.-Y. Choi, M. Nakajima, H. Eisaki, J. D. Denlinger, S.-K. Mo, C. Kim, & Y. K. Kim, *Nat. Mater.* **15**, 1233-1236 (2016).