



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

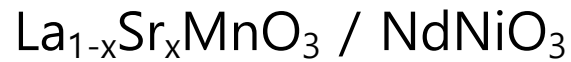
- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문



계면에서 발생하는 물리적 상전이

Metal Insulator Transition and Topotatic Transition

of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 / \text{NdNiO}_3$

울산대학교 대학원

물리학과

조하은

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 / \text{NdNiO}_3$

계면에서 발생하는 물리적 상전이

지도 교수 김상훈

이 논문을 이학석사 학위 논문으로 제출함

2024년 7월

울산대학교 대학원

물리학과

조하은

조하은의 이학석사 학위 논문을 인준함

심사위원 임규욱 인

심사위원 김상훈 인

심사위원 김태헌 인

울 산 대 학 교 대 학 원

2024년 8월

차례

<제목차례>

국문 요약

Abstract(영문요약)

그림차례

표 차례

제1장 서론 전이금속산화물(Transition metal oxide, TMO)

제2장 이론적 배경

2.1 결정장 이론(Crystal field theory, CFT)

2.2 얀-텔러 효과(Jahn-Teller Effect)

2.3 란탄 스트론튬 망가나이트 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSMO)

2.4 페로브스카이트 (Perovskite, PV)

2.5 브라운밀러라이트 (Brownmillerite, BM)

2.6 토포택틱 상전이 (Topotactic phase transition)

2.7 골드슈미트 공차 계수(Goldschmidt tolerance factor, t)

2.8 네오디움 니켈레이트 (NdNiO_3 , NNO)

2.9 금속-절연체 전이 (Metal insulator transition, MIT)

2.10 전하 이동 절연체 (Charge-transfer Insulator)

2.11 초교환 상호작용 (Superexchange interaction)

제3장 실험방법

3.1 시편준비

3.2 원자힘 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)

3.3 X선 회절 분석법 (X-ray Diffraction, XRD)

3.3.1 브래그 법칙 (Bragg's law)

3.3.2 셰러 방정식 (Scherrer Equation)

3.4 방사광 가속기 (Synchrotron radiation accelerator)

3.4.1 싱크로트론 복사(synchrotron radiation)

3.4.2 라모 공식(Larmor formula)

3.4.3 동심반구면 전자에너지 분석장치(Concentric hemispherical analyser)

3.4.4 페르미 황금률(Fermi's golden rule)

3.5 연 X선 흡수 분광법 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structures, NEXAFS)

3.5.1 금속 L-edge

3.5.2 산소 K-edge

3.6 IN-Chamber 저온장치

3.7 In-situ 어닐링 장치

제4장 실험결과 및 고찰

제5장 결론

참고 문헌

국문요약

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / NdNiO_3 계면에서 발생하는 물리적 상전이

일반적인 도체나 반도체에서 보이지 않지만, 응용소재에서 물질의 물리적-화학적 특성이 급격히 변화하는 상전이는 매우 큰 관심사이다. 전이금속 산화물은 분극성이 강한 금속-산소의 결합 및 국소화 된 이온의 원자가 전자들 간에 강한 상관관계로 작용하여 상전이를 나타내는 대표적 물질군이다.

이중에서 상자성-반강자성 자기상전이(magnetic phase transition)와 금속-절연체 상전이(MIT: metal-insulator transition)를 동시에 가지는 NdNiO_3 (NNO)위에 반금속 강자성체 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)를 이중 접합하여 LSMO/NNO 이중층을 강한 상관관계 시스템으로 구성하였고, 이를 통해 계면에서 작용하는 물리적 상전이 원리를 전자구조 분석을 통하여 규명하고자 하였다.

LSMO가 10nm로 고정되어 있고 하부 NNO가 x nm($x= 0, 2, 4, 10, 20$)로 구성된 5개 시료로 실험을 진행하였다. 온도에 따른 저항 측정결과에서 NNO 두께가 0, 2, 4nm인 시료에서는 MIT가 나타나지 않은 반면 10, 20 nm 시료에서는 MIT가 발생하였다. MIT가 나타난 시료에서 상전이 전후로 Mn 3d-O 2p 혼성궤도의 e_g 상태밀도 및 금속상태 밀도가 명확하게 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 NNO 계면에서의 상전이가 스핀전하의 이동에 의해 LSMO에도 기여함을 확인하였다.

이와는 별개로 LSMO의 x 가 1/3로 고정된 시료에서 산화-환원을 조절하여 LSMO에 토포택틱 상전이를 유도하였다. 상전이 전후 연 X선 흡수 스펙트럼을 분석하여 물리화학적 변화를 관찰하였다. O K edge에서 망간-산소 팔면체가 환원되어 사면체로

변형된 e_g/t_{2g} 오비탈 역전을 관찰할 수 있었다. 망간 L edge는 산소 결손에 의한 브라운밀러라이트로 변형되면서 2가 상태가 두드러지게 나타나는 것을 잘 보여주었다. 흥미롭게도 기존에 보고된 바와 다르게 상온 상압에서 브라운밀러라이트 상태가 페로브스카이트로 자발 복원되는 것을 확인하였다. 우리는 Gibbs-Helmholtz equation을 사용하여 LSMO의 환원 과정에서 ΔG 가 음수임을 확인하였으며, 이는 페로브스카이트로의 자발 복원을 잘 설명해 준다.

해당 연구의 결과는 촉매 응용 분야 및 수소 스토리지, 저항 메모리, 고체산화물 연료전지 등에 다양하게 응용될 것으로 예상된다.

Abstract

Metal Insulator Transition and Topotactic Transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / NdNiO_3

The phase transitions, where the physical and chemical properties of a material change abruptly, are of great interest both in physics and application. Transition metal oxides are representative materials that exhibit phase transitions due to the strong correlation between highly polarizable metal-oxygen bonds and the localized valence electrons of ions. Among them, NdNiO_3 (NNO) exhibits both magnetic phase transition and metal-insulator transition (MIT).

In this study, an LSMO ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)/NNO bilayer system with varied NNO thickness was prepared, which exhibit intriguing phenomena such as spin damping and phase transition at the interface.

Experiments were conducted on five samples with 10 nm thick LSMO on the NNO with thickness ($t = 0, 2, 4, 10, 20$ nm). Resistance measurements as a function of temperature showed that MIT did not occur in samples with NNO thicknesses of 0, 2, and 4 nm, whereas it did occur in samples with thicknesses of 10 and 20 nm. In samples exhibiting MIT, soft X-ray absorption spectroscopy clearly show the increase of the density of states of the Mn $3d$ -O $2p$ hybrid orbitals and the appearance of metallic state crossing the Fermi level after the transition. This indicates that the MIT at the interface is originated from spin-charge transfer from Mn to Ni.

Additional topotactic phase transition of the samples LSMO with $x = 1/3$ were observed by controlling the oxidation-reduction. The physical and chemical changes were characterized by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) before and after the transition. At the O K -edge, we observed an inversion of the e_g/t_{2g} orbitals as the manganese-oxygen octahedra were reduced to tetrahedra. The Mn L edge showed a prominent appearance of the $2+$ state as the material transformed into brownmillerite due to oxygen deficiency. Interestingly, in contrast with previously reported, we found that the brownmillerite state spontaneously restored to the perovskite structure at ambient environment. Using the Gibbs-Helmholtz equation, we verified that ΔG was negative during the reduction process of LSMO, which well explains the spontaneous process to the perovskite structure.

These results are expected to enables diverse applications in the field of catalyst, hydrogen storage, resistive memory, and solid oxide fuel cells.

그림 차례

그림 1. 결정장의 생성	(16)
그림 2. 안-텔러 효과	(17)
그림 3. LSMO 원자 유닛 셀 및 상전이 다이어그램	(18)
그림 4. 페로브스카이트와 브라운밀러라이트의 구조	(20)
그림 5. LSMO의 토포택틱 상전이	(21)
그림 6. 골드슈미트 공차계수	(22)
그림 7. 공차계수에 따른 희토류 니켈 레이트의 상전이 다이어그램	(23)
그림 8. R-T곡선에서 금속상의 거동과 절연상의 거동	(25)
그림 9. 자넨-사와스키-알렌 체계	(27)
그림 10. 초교환 상호작용	(28)
그림 11. 준비된 LSMO(10 nm)/NNO(x nm, x=0, 2, 4, 10, 20nm) 시편	(30)
그림 12. NNO 두께에 따른 시편의 AFM 이미지	(31)
그림 13. 에발트 작도	(32)
그림 14. 브래그 법칙의 유도	(33)
그림 15. log10 플롯 XRD 데이터	(34)
그림 16. 선형 플롯 된 XRD 데이터와 가우스 피팅	(37)
그림 17. 가속된 운동에서 속도에 따라 전하가 방출하는 방사선의 각도 분포	(40)

그림 18. 파동함수 및 퍼텐셜 에너지로 표현된 페르미 황금률	(42)
그림 19. NEXAFS의 원리	(43)
그림 20. NEXAFS의 주요 흡수선과 에너지 준위	(44)
그림 21. Mn L edge L3 피크의 산화가 분포	(46)
그림 22. LSMO(10nm)/NNO 금속피크의 TEY 모드와 TFY모드	(47)
그림 23. LSMO(10nm)/NNO의 산소 O Kedge TEY 모드와 TFY모드	(48)
그림 24. 4D 빔라인 IN-Chamber 저온장치 구성	(49)
그림 25. 어닐링 장치와 챔버의 모식도	(50)
그림 26. LSMO/NNO 이중층 계면 시스템	(52)
그림 27. 온도에 따른 저항곡선	(53)
그림 28. NNO 두께에 따른 상전이 도표	(54)
그림 29. NNO가 있는 시료의 O K-edge	(55)
그림 30. 페로브스카이트 상과 브라운밀러라이트상의 O K-edge	(57)
그림 31. 산소 다면체 구성과 오비탈 변화	(58)
그림 32. 페로브스카이트 상과 브라운밀러라이트상의 Mn L-edge	(59)
그림 33. 실험 진행 과정	(60)
그림 34. L3픽의 면적 계산	(61)
그림 35. 엘링햄 도표	(62)

표 차례

표 1. 측정된 XRD 데이터로부터 계산된 시편의 두께	(35)
표 2. 가우스 피팅으로 계산된 시편의 총 두께와 중간 층 NNO의 두께	(37)
표 3. 준위에 따른 총 각운동량과 세기 차이	(45)

제1장 서론

전이금속산화물(Transition metal oxide, TMO)

전이금속은 주기율표에서 4~7주기, 3~12족까지의 원소를 말한다. 일반적인 원소들의 경우 같은 주기에서 주족 원소의 화학적 성질이 원자가 전자 수에 따라 크게 변화하지만, 전이 금속들은 d오비탈로 인해 주어진 족을 포함해서 같은 주기에서도 많은 유사성을 보여준다. 또한 전이금속은 전자의 교환이 완전히 일어났다고 가정했을 때 물질을 이루는 특정 원자가 갖게 되는 전하수인 산화수를 여러 개 가질 수 있다. 이는 4s 오비탈과 3d 오비탈이 겹쳐져 있어 비슷한 에너지를 갖는 전자들이 많으므로 전자를 여러 개 잃어도 이온의 안정성은 거의 같기 때문이다.

전이금속은 배위결합에 의한 착화합물을 만든다. 해당 착화합물이 바로 전이금속 산화물이며, 일반적으로 양이온 상태의 전이금속이 중심에 있고 8면체의 각 꼭지점에 리간드인 산소가 위치한 형태를 가진다.

전이금속 산화물은 다양한 응용 가능성을 보여주는데, 이는 분극성이 강한 금속-산소의 결합 및 국소화 된 이온의 원자가 전자들 간에 강한 상관관계가 작용하기 때문이다. 강상관계는 다른 시스템의 전자들이 강하게 상호작용하여 일반적인 도체나 반도체에서 나타나지는 특이한 물성의 화합물을 이룬다. 대표적인 예시로 금속-절연체 전이, 반금속성 및 스핀-전하 분리, 고온 초전도성과 같은 기술적으로 유용한 전자기 특성을 나타낸다.

제2장 이론적 배경

2.1 결정장 이론(Crystal field theory, CFT)

결정장이론은 양이온 전이금속과 리간드 결합에 의한 이온의 전자의 구조, 시각적 형상화, 배위 화합물의 자기적 성질에 대한 간단하고 실용적인 해석을 제공한다. 전이 금속과 리간드 사이의 상호 작용은 양전하를 띤 금속 양이온과 리간드 사이에 작용하는 쿨롱 힘의 인력으로 인해 발생한다. 해당 인력은 축퇴 된 5개의 d오비탈에 전기적 섭동(슈타르크 효과)을 가하게 되고, 이로 인해 d오비탈의 축퇴가 해제되어 2개의 에너지 준위로 갈라지게 된다. 전이금속 d 오비탈이 리간드를 향해 있어 전기적 반발력에 의해 에너지가 높은 상태를 e_g 라하며, d오비탈이 리간드를 향해 있지 않은 나머지 3개의 상태를 t_{2g} 라고 한다. 이 e_g t_{2g} 두 상태 사이의 에너지 갭을 결정장이라고 부른다. 전이 금속의 산화 상태와 배위수에 따라 결정장의 크기가 달라지게 되고, 결정장의 크기는 곧 분광학 및 자기학적 물성 변화를 불러온다.

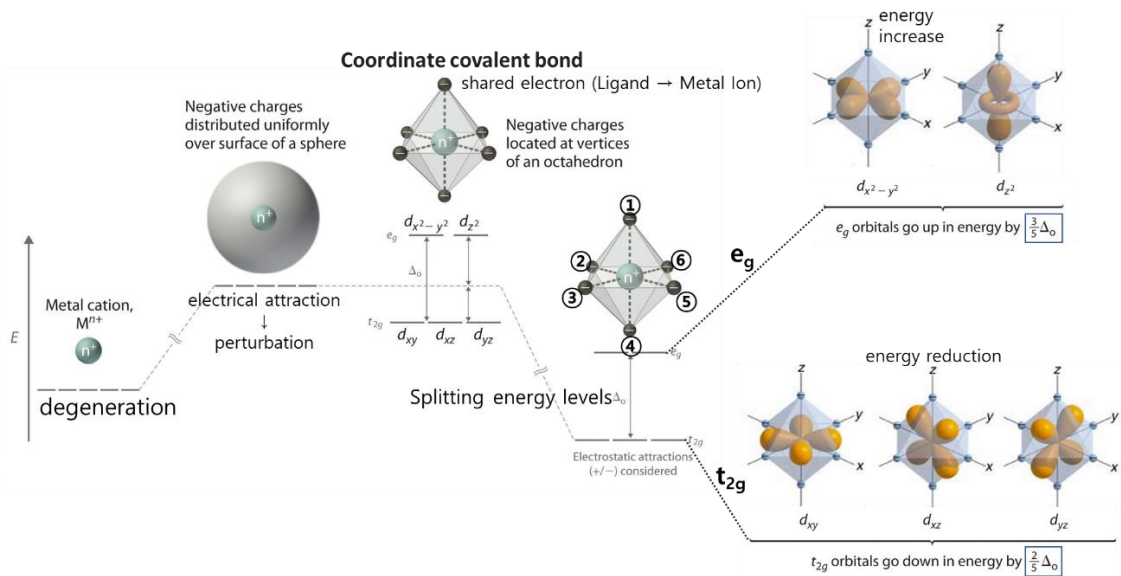


그림 1. 중심의 전이금속과 리간드의 팔면체 결합에 의해 나타나는 d 오비탈의 축퇴 해제 및 결정장의 생성

2.2 얀-텔러 효과(Jahn-Teller Effect)

얀-텔러 효과는 특정 전자 구성으로부터 전체 에너지가 안정한 상태를 유지하기 위해 기하학적 왜곡이 발생하는 효과를 말한다. 팔면체 전이금속 산화물에서 e_g 궤도에 홀수개의 전자가 있을 때 가장 두드러지게 나타나는 특성이 있다.

배위수 및 팔면체에 작용하는 응력에 따라 리간드와 전이금속 사이 거리에 차이가 발생한다. 이 거리차이에 의해 작용하는 쿨롱 힘에도 불균형이 발생하게 되고, d 오비탈이 느끼는 상대적인 인력 및 반발력에 따라서 에너지 궤도가 결정된다.

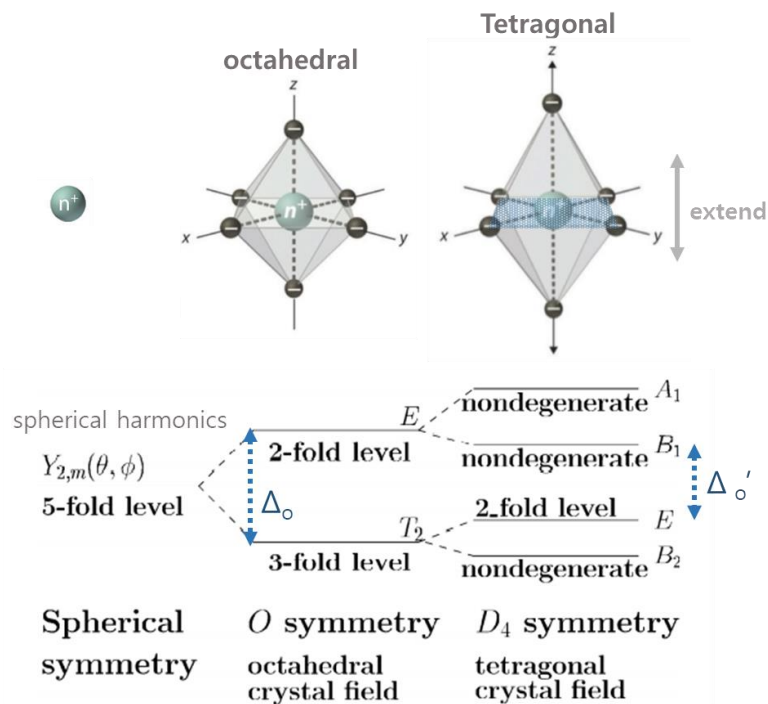


그림 2. 가장 대표적인 얀-텔러 효과로는 z축 팽창이 있다. z축 상 팽창이 발생하면 전이금속 이온이 느끼는 유효 전기장은 x, y축상으로 한정된다. 따라서 대칭성이 감소하는 방향으로 축퇴가 해제된다.

2.3 란탄 스트론튬 망가나이트 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSMO)

LSMO는 $\text{A}1-x\text{A}'x\text{MnO}_3$ 의 분자식을 가지는 산화망간 기반 화합물로 A 사이트에 희토류 금속인 란타넘이 들어가고, A' 사이트는 2가 알칼리 토금속인 스트론튬이 들어간다. A사이트의 x의 조성에 따라 전자기적으로 다양한 상전이를 가지는 물질로, 구조적, 전자적, 자기적 특성을 연구할 수 있는 화학적 유연성을 보인다.

상온에서 강자성 상태를 유지 가능한 높은 퀴리 온도(T_C), 자기 이방성 및 스핀 분극과 관련된 거대 자기 저항(Colossal magnetoresistance, CMR)을 특징으로 한다. 일반적으로 LSMO 박막은 자성 디바이스에서 버퍼층으로 사용된다.

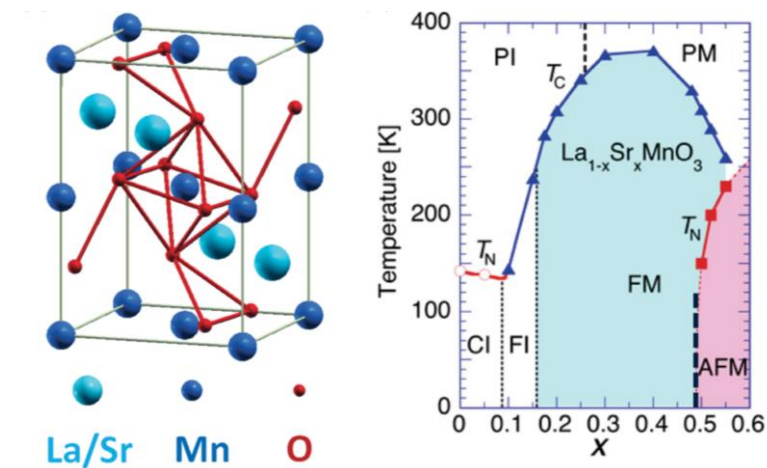


그림 3. (좌) Pnma 구조의 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 20개 원자 유닛 셀, (우) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 x의 조성에 따른 상전이 다이어그램. "CI"는 canted insulating을 의미하고, "FI"는 강자성 절연체, "FM"은 강자성 금속을 의미한다. 또한 "AFM"은 반강자성 금속, "PI"는 상자성 절연체, "PM"은 상자성 금속을 의미한다.

2.4 페로브스카이트 (Perovskite, PV)

페로브스카이트는 ABO_3 의 결정 구조를 갖는 물질로, 산화티탄칼슘($CaTiO_3$)으로 구성된 페로브스카이트라는 광물로 처음 발견되었다. 페로브스카이트에서 A 사이트와 B 사이트는 원소가 다른 두 개의 금속 양이온이고, X는 두 양이온에 결합하는 음전하 리간드이다. 일반적으로 입방 구조로 되어 있는 페로브스카이트는 육팔면체 구조의 리간드와 12배위를 하는 A 양이온의 크기가 팔면체 구조의 음이온들로 둘러싸여 6배위를 하고 있는 B 양이온보다 크다. A, B 사이트에 들어가는 금속이온, 리간드의 결합에 의한 배위수 변화, 팔면체구조의 기울어짐, 전자 요인에 의해 구동되는 양-텔러 효과 등에 따라서 다양한 구조를 가진 변형 페로브스카이트가 존재한다.

2.5 브라운밀러라이트 (Brownmillerite, BM)

브라운밀러라이트 물질은 $A_2B_2O_5$ 또는 $A_2BB'O_5$ 의 산소 결손을 갖는 페로브스카이트 변형 물질이다. 보통의 페로브스카이트가 가지고 있는 산소 팔면체에서 산소 공백이 발생하여 산소 사면체가 만들어진다. 따라서 [101] 방향을 따라 팔면체와 사면체가 번갈아가며 존재한다. 이러한 공백 때문에 유닛 셀의 a, c 축 방향 격자상수가 확장되나 b 축은 페로브스카이트의 b축과 동일하다. 산소 결손에 의한 사면체 사이 공백의 채널 형성으로 높은 이온 전도성을 특징으로 가지고 있다.

2.6 토평택틱 상전이 (Topotactic phase transition)

토평택틱 상전이는 결정질 고체에서 결정학적으로 동등한 배향관계를 하나 이상 가지는 구조적 변화를 말한다. 상전이가 진행될 때 구성원소의 흡착 또는 해리가 발생한다.

해당 논문에서는 산소 결손에 의한 토평택틱 상전이를 관찰한다. 페로브스카이트 구조에서 산소 결손에 의한 토평택틱 상전이는 브라운밀러라이트 구조로 변화를 유도하며, 이 과정에서 많은 양의 산소를 저장 및 방출 수 있다. 해당 특성은 촉매 응용 분야에 유용할 것으로 예상된다.

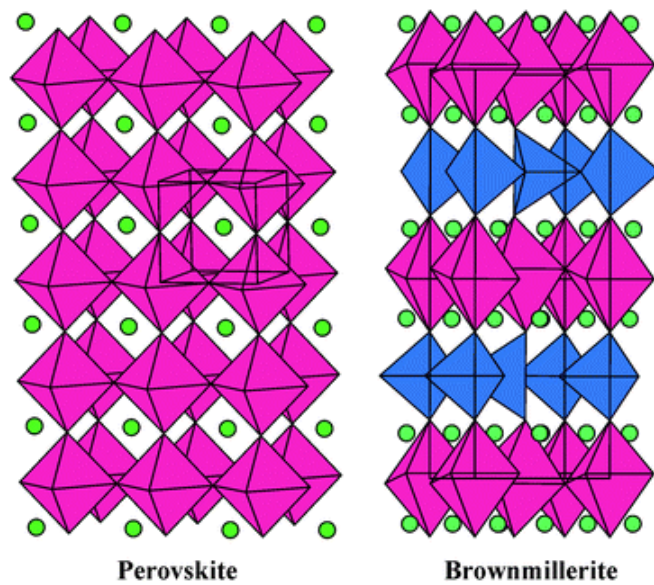


그림 4. 페로브스카이트와 브라운밀러라이트의 구조.

페로브스카이트에서 브라운밀러라이트로의 토평택틱 상전이는 전이금속-산소 팔면체에서 발생하는 산소 결손에 기인한다.

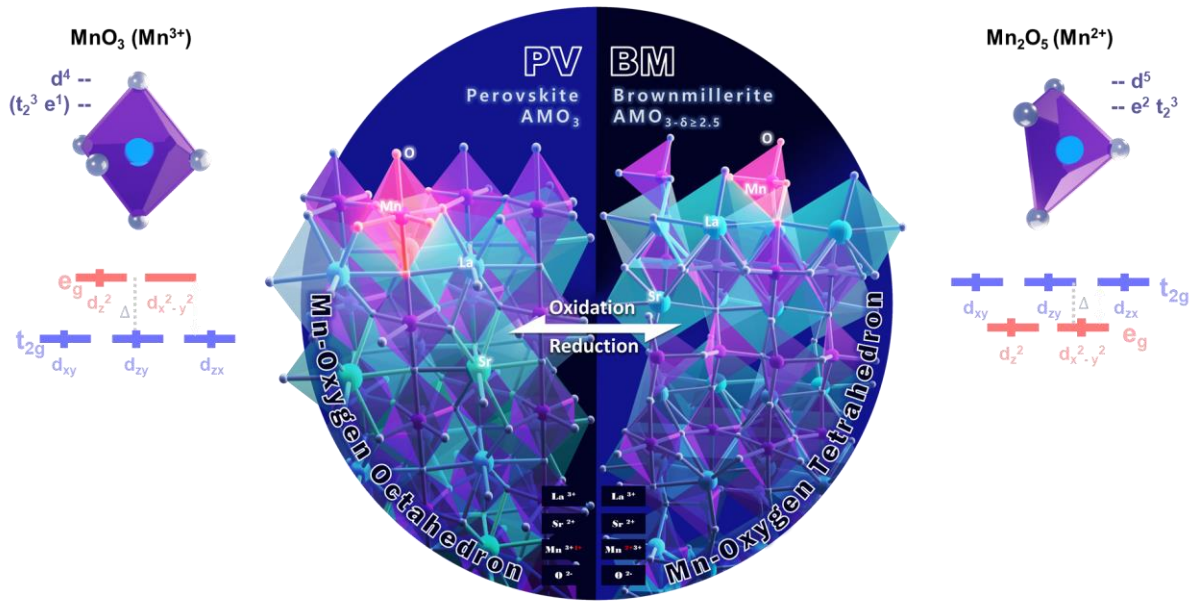


그림 5. LSMO의 토포택틱 상전이시 B-O 사이트의 산화물의 형태와 오비탈. 페로브스카이트일 때 B-O 사이트의 산화물은 3개의 팔면체를 가지며 전형적인 결정장 오비탈을 보이고 있다. 토포택틱 상전이가 발생하면 산소 결손으로 인해 B-O 사이트의 산화물은 2개 사면체를 가지며 역전된 결정장 오비탈을 보인다.

2.7 골드슈미트 공차 계수(Goldschmidt tolerance factor, t)

페로브스카이트 ABO_3 구조에서 결정구조의 안정성과 왜곡의 정도를 나타내며, 이온반경의 비율로 계산되는 무차원 상수이다. 보통 $1 > t > 0.71$ 사이의 값을 가진다.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

여기서 r_A 는 A 사이트 양이온의 반경, r_B 는 B 사이트 양이온의 반경 그리고 r_O 는 산소 음이온의 반경이다. 골드슈미트 공차 계수로부터 단위 셀의 격자상수(a)를 계산할 수 있다.

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O)$$

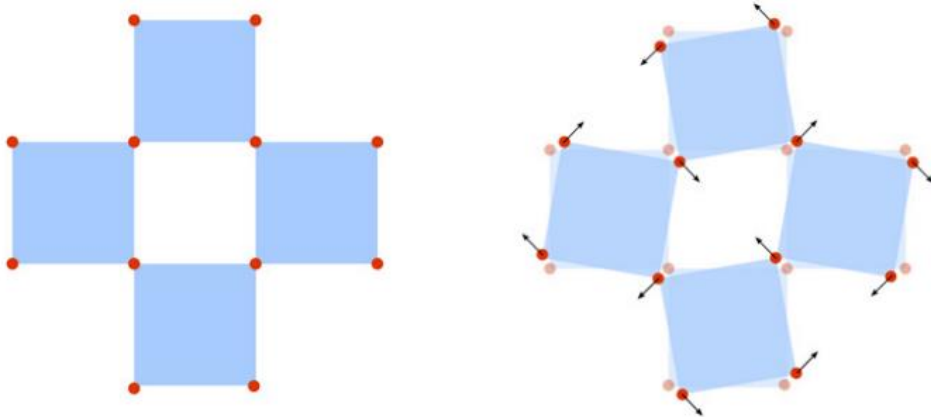


그림 6. 골드슈미트 공차계수가 1인 경우(입방체)와 1 미만인 경우.

2.8 네오디움 니켈레이트 (NdNiO₃, NNO)

페로브스카이트 중 희토류 니켈레이트(Rare-earth nickelate) RNiO₃는 희토류 양이온 R에 따라 Ni-O-Ni 결합 각도를 조절하여 구조적 변화를 일으킬 수 있다. 희토류 니켈레이트 역시 강상관계 물질로 전하, 궤도, 스핀 및 격자 자유도 간의 복잡한 상호 작용으로 인해 고온 초전도성, 금속-절연체 전이, 자기적 상전이를 특징으로 가진다.

그 중 네오디움 니켈레이트 NNO는 희토류 R 사이트에 Nd가 들어간 니켈레이트로, 자기 상전이와 금속-절연체 전이의 전이온도가 같은 특징이 있다. 네오디움 니켈레이트의 골드슈미트 공차 계수 $t=0.916$ 이다.

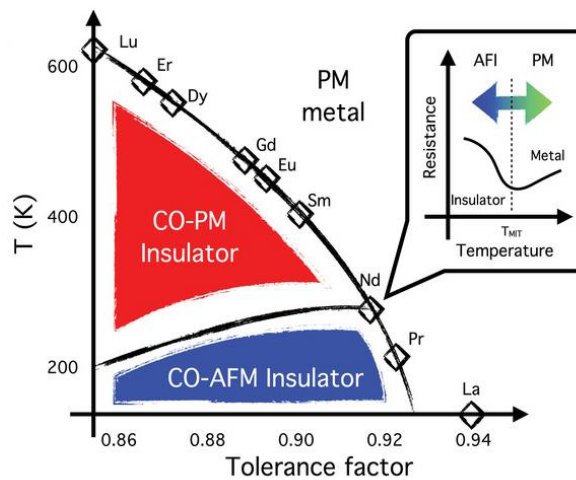


그림 7. 공차계수에 따른 희토류 니켈레이트의 상전이 다이어그램. NdNiO₃는 전기적 상전이와 자기적 상전이의 온도가 같다.

2.9 금속-절연체 전이 (Metal insulator transition, MIT)

금속-절연체 전이는 온도와 전기장과 같은 외부자극에 의해 절연체에서 금속으로 전도특성이 바뀌는 현상을 말한다. 부분적으로 점유된 d-밴드로 인해 강상관계를 이루는 전이금속 산화물의 특징이다. 대표적인 MIT 물질로 모트 절연체가 있다.

이 논문에서는 온도에 따른 저항 곡선을 통해 MIT 발생여부를 판단한다. 해당 곡선에서 특정온도를 기준으로 상전이가 발생하는데 이를 전이온도라고 한다. R-T 곡선에서 전이온도 T_{MIT} 를 기준으로 $T_{MIT} < T$ 일 때 금속상을 가진다. 이때 금속상은

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \propto \frac{1}{\tau} \propto T$$

에 의해 온도가 증가함에 따라 저항이 선형으로 증가하는 형태를 보인다.

$T < T_{MIT}$ 이면 절연상을 가지고,

$$\rho = \rho_0 e^{E_{gap}/k_B T}$$

에 의해 온도가 감소할수록 저항이 지수함수적으로 증가하는 형태를 보인다.

이러한 특성 때문에 R-T 곡선이 넓은 V자 모양으로 나타나게 된다. 따라서 전이온도 T_{MIT} 를 $dR/dT=0$ 인 부분으로 정의한다.

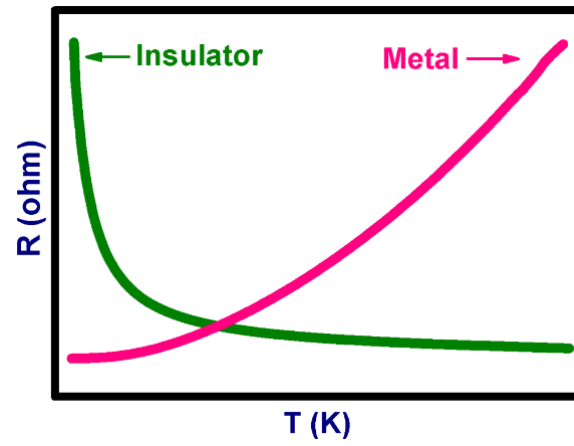


그림 8. R-T곡선에서 금속상의 거동과 절연상의 거동. MIT 물질은 전이온도 T_{MIT} 를 기준으로 두 특성이 각각 나타난다.

2.10 전하 이동 절연체 (Charge-transfer Insulator)

전하 이동 절연체는 금속-절연체 전이를 가지는 절연체의 일종으로 모트-하바드 절연체(Mott-Hubbard Insulator)와는 다른 상전이 원리를 가진다. 자넨-사와스키-알렌 체계(Zaanen-Sawatzky-Allen scheme, ZSA)에 의해 모트-하바드 절연체와 전하이동 절연체를 명확하게 구분할 수 있다.

U 는 쿨롱 상호작용 갭(Coulomb interaction gap)으로 금속이온의 3d밴드사이의 전기적 반발력에 의한 축퇴 해제로 발생한다. U 는 금속 양이온 원자가 전자 사이의 반발력 및 교환상호작용에 의해 결정된다. Δ 는 전하이동 갭(Charge transfer gap)으로 금속이온의 3d 상단의 밴드와 산소이온의 2p 밴드 사이의 갭을 말한다. Δ 는 금속 양이온과 산소 음이온 사이의 화학적 성질에 결정된다.

모트-하바드 절연체는 Δ 가 U 보다 크며, 상전이 시 3d밴드의 전자점유 상태에 의존한다.

$$d^m d^m \rightarrow d^{m-1} d^{m+1}$$

$$\Delta E = U$$

전하 이동 절연체는 U 가 Δ 보다 크며, 상전이 시 3d 밴드 사이에 끼여 있는 2p 밴드의 넓이(W)에 의존한다. 이는 강상관계로 인한 p - d 오비탈 혼성화 때문이다. 전하 이동 절연체는 금속에서 절연체로 전이할 때 전자가 p밴드에서 d밴드로 이동하여 산소 2p 밴드에 정공을 생성한다.

$$d^m p^6 \rightarrow d^{m+1} p^5$$

$$\Delta E = \Delta$$

정공은 산소의 이온 상태를 O^{2-} 에서 O^- 로 변화시킨다. 따라서 전하 이동 절연체의 정공 이동은 TMO에서 결합에너지 변화 및 전자 분포와 스핀 밀도에 큰 영향을 미칠 수 있다.

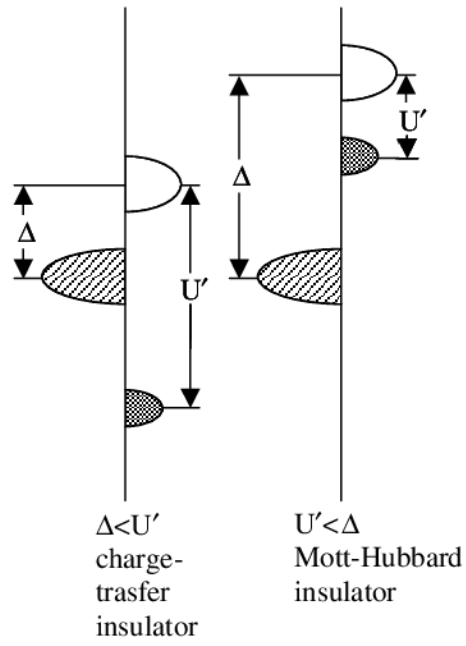


그림 9. ZSA. 에너지 중심선을 기준으로 왼쪽이 산소 2p밴드이고 오른쪽이 금속 3d 밴드이다.

2.11 초교환 상호작용 (Superexchange interaction)

강자성 물질이 산소같은 비자성 음이온을 통해 전자를 교환함으로써 간접적으로 작용하는 교환 상호작용이다. 금속 양이온 d 오비탈 사이에 결합한 산소 2p 오비탈이 양쪽이 다른 스핀 상태를 점유하면서, 금속 양이온 d 오비탈의 스핀이 반대방향으로 정렬되어 일반적으로 반강자성을 띤다. 전하 이동 절연체에서 홀이 이동할 때 초교환 상호작용이 고려되며, 이 때문에 희토류 니켈레이트가 자성 상전이(Magnetic phase transition)시 상자성체에서 반강자성체로 상 변화를 일으키게 된다.

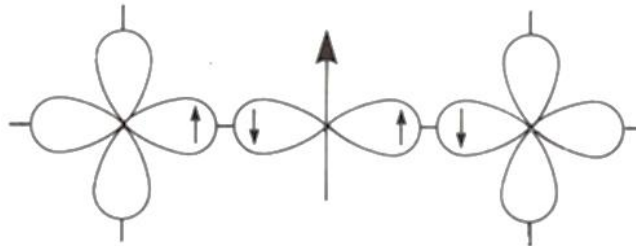


그림 10. 초교환 상호작용의 모식도. 두 금속 3d 오비탈 사이에서 산소 2p 오비탈이 반대방향으로 정렬된 스핀을 유도한다.

제3장 실험방법

3.1 시편준비

해당 시편은 광주과학기술원(GIST) 이상한 교수님 연구실에서 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)으로 제작되었다.

시편은 페로브스카이트 SrTiO_3 (STO) 기판 위에 두께가 변하는 NNO 중간층이 있고, 그 위에 두께가 10 nm로 일정한 LSMO가 탑 레이어인 구조이다. 중간층인 NNO의 두께가 0 u.c.(0 nm), 5u.c.(2 nm), 10 u.c.(4 nm), 25 u.c.(10 nm), 50 u.c.(20 nm)로 변하는 5개의 시편을 준비하였다.

STO 기판위의 NNO/LSMO 이중층은 NM/FM 구조를 만족한다.

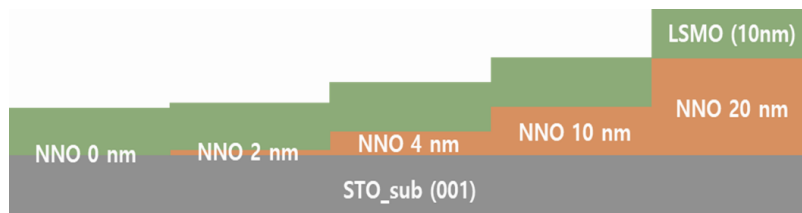


그림 11. 준비된 LSMO(10 nm)/NNO(x nm, x=0, 2, 4, 10, 20nm) 시편

3.2 원자힘 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)

주사 탐침 현미경(Scanning Probe Microscope, SPM)의 일종으로 미세한 탐침을 시료 표면에 접근시켜 표면과 탐침 사이에 작용하는 전기적 상호작용을 이용하여 시료 표면 정보를 이미징 한다. 원자힘 현미경은 탐침과 표면 사이의 원자 간 힘을 이용해 표면 정보를 읽기 때문에 시료의 전도성과 무관하게 다양한 시료의 표면을 측정할 수 있다.

한쪽이 고정된 탐침인 캔틸레버 원자와 시료 표면의 원자 간의 전기적 상호작용은 캔틸레버를 z축 방향으로 휘게 만드는 힘을 가한다. 이러한 캔틸레버의 변형은 캔틸레버의 윗면에 조사되고 있는 레이저의 반사광을 편향시킨다. 이때 반사광의 편향각도를 측정하면 표면의 굴곡을 이미지화 시킬 수 있다.

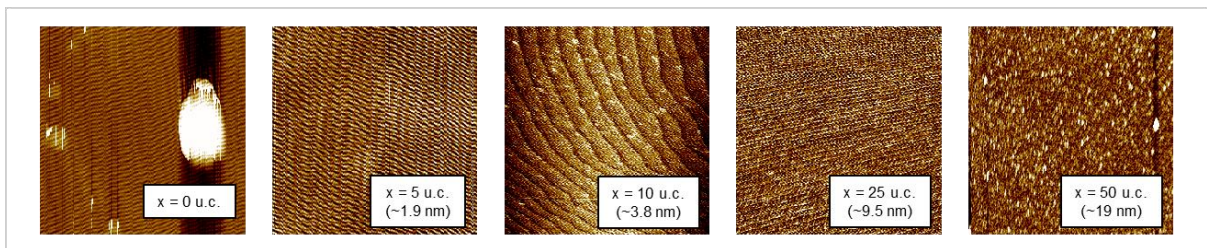


그림 12. NNO 두께에 따른 시편의 AFM 이미지

3.3 X선 회절 분석법 (X-ray Diffraction, XRD)

입사 X선의 에너지 변화가 없는 특성 X선이 조사될 때, 물질의 원자 종류 및 구조에 의한 탄성 산란으로 발생하는 회절을 통해 결정의 격자 구조 및 상태를 측정하는 장치이다.

운동량 공간(k-space)에서 입사파동벡터 \vec{k} 와 회절파동벡터 \vec{k}' 가 아래 식을 만족하면 회절이 발생한다. 이때 $\Delta\vec{k}$ 를 산란벡터라고 한다.

$$\vec{k} + \Delta\vec{k} = \vec{k}'$$

회절조건이 성립할 때 역격자벡터 G 는 역격자 사이거리 Q 와 같다. Q 는 실격자 사이거리 앙스트롬 [\AA]의 역수이다. 회절 피크 2θ 로부터 Q 를 계산하는 식은 에발트 작도에 의해 다음과 같다.

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$$

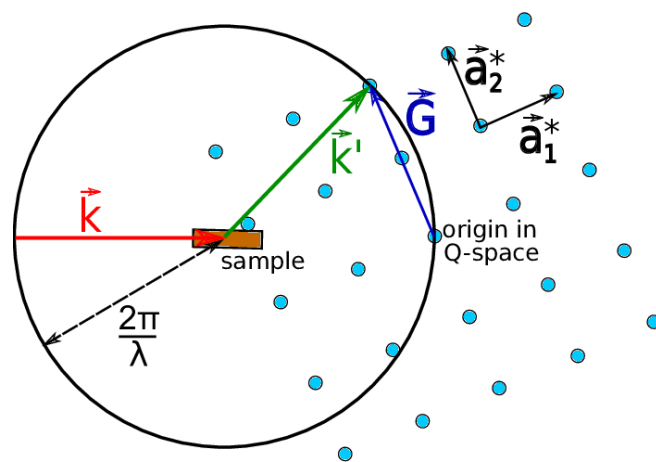


그림 13. 에발트 작도(Ewald construction). 운동량 공간에서 X선의 회절을 보여준다.

3.3.1 브래그 법칙 (Bragg's law)

원자들이 규칙적으로 배열하고 있는 고체인 결정에 X선을 입사시키면 격자 평면과 X선 사이의 각도 θ 로 인해 X선 파장 λ 의 정수배 n 에 해당하는 만큼 $d\sin\theta$ 의 경로차가 발생한다. 따라서 인접한 평면에서 산란된 X선이 보강간섭 되면서 특정 피크를 나타낸다. 입사 X선 파장과 산란각도 2θ 로부터 반사파에 의한 밀러지수 및 유닛 셀 매개변수와 공간그룹에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이를 XRD의 주요 원리인 브래그 산란이라 한다. 브래그 산란조건 식은 다음과 같다.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

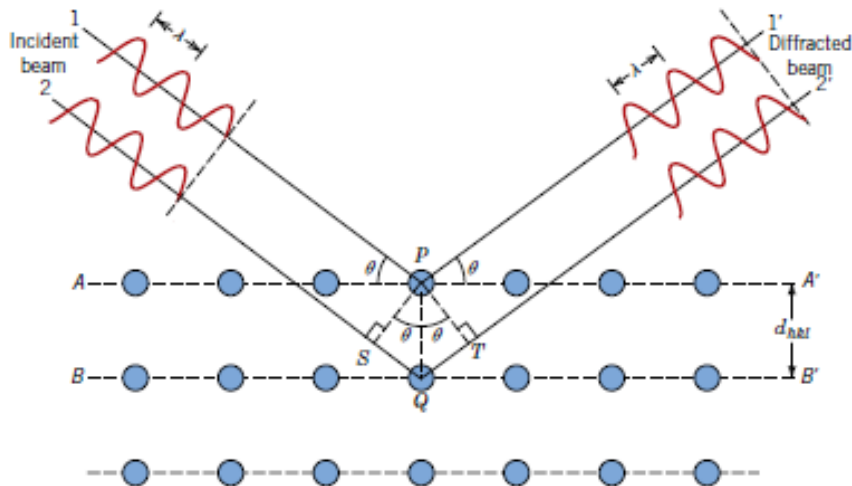


그림 14. 브래그 법칙의 유도

XRD의 회절 피크로부터 브래그 법칙을 이용하여 박막의 두께를 계산할 수 있다. 브래그 법칙에서부터 유도된 계산식은 다음과 같다.

$$D = \frac{m\lambda}{2\sqrt{\sin^2 \alpha_1 - \sin^2 \alpha_2}}$$

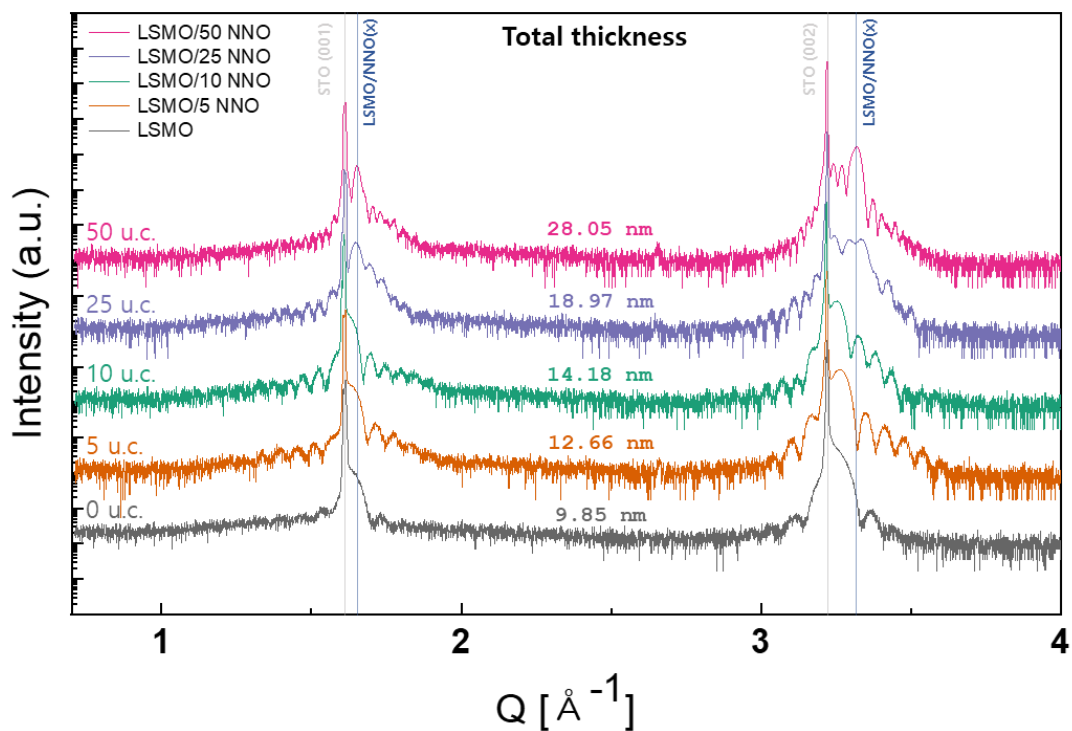


그림 15. log10 플롯 XRD 데이터. 탑 레이어인 LSMO 두께는 10nm로 고정되어 있고 NNO 두께가 변하는 5개의 시료에 대한 XRD 분석. LSMO(10 nm)/NNO(x nm)가 STO기판을 따라 잘 성장되었다. 든 데이터 공통 검정색 선 LSMO(10 nm)/NNO(0 nm), 빨간색 선 LSMO(10 nm)/NNO(2 nm), 초록색 선 LSMO(10 nm)/NNO(4 nm), 파란색 선 LSMO(10 nm)/NNO(10 nm), 자주색 선 LSMO(10 nm)/NNO(20 nm)이다

u.c.	총 두께 [nm]	NNO 두께 [nm]
0	9.85	0
5	12.66	2.81
10	14.18	4.33
25	18.97	9.12
50	28.05	18.20

표 1. 측정된 XRD 데이터로부터 브래그 법칙을 이용하여 계산한 시편의 두께

3.3.2 셰러 방정식 (Scherrer Equation)

셰러 방정식은 고체 결정 내 결정체의 크기 및 박막의 두께를 XRD 회절 피크의 너비를 통해 계산하는 식이다. 정규분포를 따르는 가우스 방정식은 다음과 같이 표현된다. 여기서 x_c 는 피크의 중심 값을 말한다.

$$y = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp \left\{ -2 \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right\}$$

이때 표준편차 $\sigma = w/2$ 로부터 반치전폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)을 계산 가능하다.

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$$

셰러 방정식은 다음과 같이 표현된다. 이때 K 는 형상 계수(Shape factor)로 ≈ 0.094 의 값을 가진다

$$L = \frac{K\lambda}{(FWHM) \times \cos\theta}$$

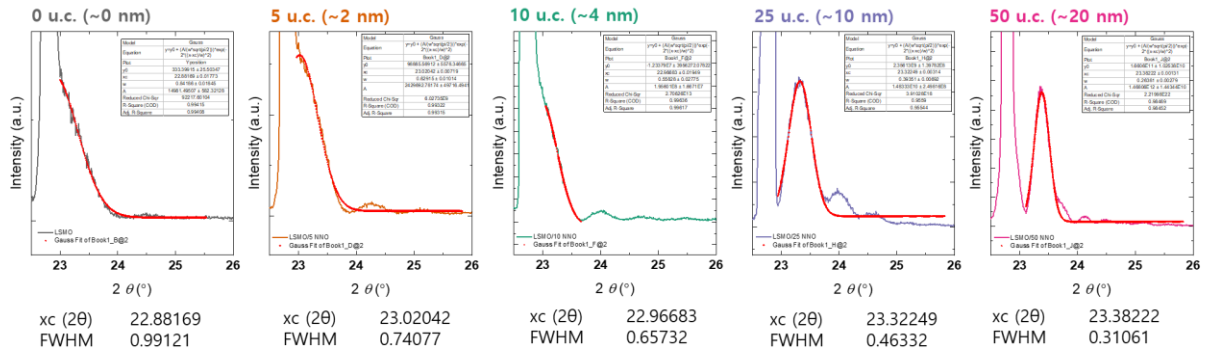


그림 16. 선형 플롯 된 XRD 데이터와 가우스 피팅 된 선(빨간색). 피팅을 통해 구한 xc와 FWHM 값이 아래에 표시 되어있다.

총 두께 [nm]	8.54	11.44	12.89	18.29	27.29
NNO 두께 [nm]		2.9	4.35	9.75	18.75

표 2. 가우스 피팅으로 구한 FWHM값을 넣어 세러 방정식으로 계산된 시편의 총 두께와 중간 층 NNO의 두께

3.4 방사광 가속기 (Synchrotron radiation accelerator)

전자를 빛의 속도에 가깝게 가속시킬 때 단파장의 고에너지 빛을 얻을 수 있다는 데 착안하여, 입자가속보다는 방사광을 얻는 데 목적을 둔 가속기이다. 1세대 방사광 가속기는 입자물리학용 전자가속기의 부산물로 이용된 것이고, 2세대는 방사광 이용을 주목적으로 개선 및 활용된 모형, 3세대는 방사광의 밝기를 대폭 향상시켜 활용분야를 넓히고 물성 분석에 최적화 시킨 것이다. 그리고 4세대 방사광 가속기의 경우 방출된 빛의 결맞음(Coherence)을 이용한다.

방사광 가속기는 빛의 속도에 가깝게 가속시킨 전자가 강력한 자기장을 지나며 휘어질 때, 고휘도의 빛이 접선방향으로 방출된다. 이때 방출되는 X선의 파장은 원자, 분자와 단백질의 크기 및 화학결합의 길이와 결정의 원자면 사이의 최소거리에 속하는 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ m 영역을 가져 해당 스케일에서 분해능을 보인다.

3.4.1 싱크로트론 복사(synchrotron radiation)

싱크로트론 복사는 자기장 내에서 대전된 입자들이 빛을 속도에 근접하게 이동할 때 생성된다. 우주에서 전하의 이동으로 인한 싱크로트론 복사는 전자기 스펙트럼 전체에 걸쳐 연속적인 분포를 가지고 있으나, 일반적으로 싱크로트론 가속기에서 인위적으로 방사광을 유도시켜 X선을 방출시킨다.

자기장 하에서 움직이는 전하를 띤 입자의 운동방정식을 상대론적으로 기술하면 다음과 같다. 로런츠 인자 γ 로 인해 상대론적인 속도가 도플러 효과를 발생시킬 것이다.

$$\frac{d}{dt}(\gamma m \vec{v}) = \frac{q}{c} \vec{v} \times \vec{B}$$

자기장선에 평행하게 놓인 속도 벡터의 성분이 0이 아니라면, 입자는 로런츠 힘에 의해 나선 경로로 운동한다. 속도를 자기장에 수평 및 수직인 방향으로 나누면 가속도는 다음과 같다.

$$a_{\parallel} = 0$$
$$a_{\perp} = \frac{q}{\gamma mc} \vec{v} \times \vec{B}$$

상대론적인 운동을 하는 전하 q 를 띤 입자가 가속도 a 로 가속되고 있다면 이로 인해 방출되는 일률은

$$P = \frac{2q^2 \gamma^4 a^2}{3c^3}$$

이다. 이는 비상대론적인 운동의 경우보다 γ^4 배 더 이득인 수치이다.

3.4.2 라모 공식(Larmor formula)

라모 공식은 가속하는 하전 입자가 전자기파로 복사하는 에너지의 일률에 대한 공식이다. 입자의 속도가 빛의 속도에 접근하는 상대론적 한계를 고려하여, $\beta = \frac{v}{c}$ 일 때 라모 공식으로부터 싱크로트론 방사선의 각도 분포를 얻을 수 있다.

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{q^2}{16\pi^2\epsilon_0 c} \frac{|\dot{\beta}|^2}{(1 - \beta\cos\theta)^3} \left[1 - \frac{\sin^2\theta\cos^2\phi}{\gamma^2(1 - \beta\cos\theta)^2} \right]$$

분모의 $(1 - \beta\cos\theta)$ 는 방사선의 각 분산을 원뿔형태로 만든다.

상대론적 극한($\gamma \gg 1$)을 적용했을 때 입체각은 다음과 같이 근사되며 $\theta=0$ 에서 최댓값을 가진다.

$$\frac{dP}{d\Omega} \approx \frac{q^2}{2\pi^2\epsilon_0 c^3} \frac{|\dot{v}|^2}{(1 + \gamma^2\theta^2)^3} \left[1 - \frac{4\gamma^2\theta^2\cos^2\phi}{(1 + \gamma^2\theta^2)^2} \right]$$

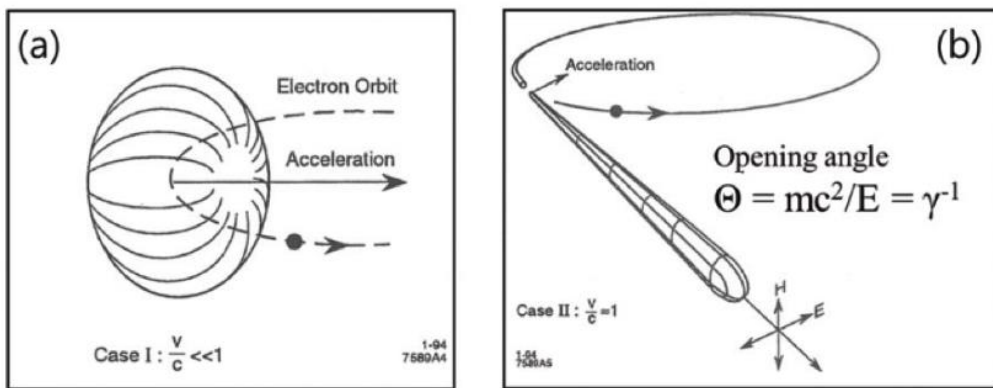


그림 17. 가속된 운동에서 속도에 따라 전하가 방출하는 방사선의 각도 분포

(a) 비상대론적일 경우 입체각 (b) 상대론적일 경우 입체각

3.4.3 동심반구면 전자에너지 분석장치(Concentric hemispherical analyser)

슬릿으로 들어가는 전자의 궤적을 구부려 최종 반경이 운동 에너지에 따라 달라지도록 하여 운동 에너지를 검출기의 특정 위치로 매핑하는 기능을 제공하는 분석장치이다. 전극 역할을 하는 두 개의 동심 전도성 반구로 구성되어 있으며, 반경이 작은 전극이 V_1 양극이고, 반경이 큰 전극이 V_2 음극이 된다. 두 구면 전극사이의 전위 차이를 $\Delta V = V_2 - V_1$ 라 하고, 양극의 반지름이 R_1 , 음극의 반지름이 R_2 이다. 운동에너지 E_k 인 전자가 분석장치에 입사하여 중간 반경 궤도를 따라 나갈 수 있게 하는 두 전극 사이의 퍼텐셜 차이는 라플라스 방정식으로 표현 가능하다.

$$V(r) = - \left[\frac{V_2 - V_1}{R_2 - R_1} \right] \cdot \left[\frac{R_1 R_2}{r} \right] + \text{constant}$$

이때 구심력은

$$|E(r)| = - \left[\frac{V_2 - V_1}{R_2 - R_1} \right] \cdot \left[\frac{R_1 R_2}{r^2} \right] + \text{constant}$$

이때 전극 사이에 생성되어 중간 반경 궤도에 위치한 등퍼텐셜면의 반지름은 $R_p = (R_1 + R_2)/2$ 이 된다.

$$V(r) = - \frac{E_p R_p}{e r} + \text{constant}$$

따라서 두 반구사이의 전위차는

$$\Delta V = \frac{1}{e} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) E_p$$

이다. 때문에 전극에 걸린 전압을 바꿔주거나, 검출기를 통과한 전자의 전류를 측정하면 전자의 에너지 스펙트럼을 얻을 수 있다.

3.4.4 페르미 황금률(Fermi's golden rule)

페르미 황금률은 하나의 고유상태에서 여러 에너지 고유상태의 연속체로 전환되는 단위 시간당 전이 확률을 계산하는 양자역학적 개념으로 건드림이론을 이용하여 유도된다. 이 전이 속도는 사실상 시간과 무관하며 시스템의 초기 상태와 최종 상태 사이의 결합 강도에 비례한다. 원자의 이완 또는 충돌과 같은 과정에 약간의 결어긋남이 있거나 외부 요인에 의해 작용하는 섭동으로 인해 발생한다. 페르미 황금률은 다음과 같이 나타낸다.

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = 2\pi\hbar |\Omega_{if}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2$$

페르미 황금률은 계의 초기 상태가 최종 상태로 가는 산란 과정에서 완전히 소멸되지 않는 경우에만 적용할 수 있다. 따라서 XPS에는 적용 불가능하다.

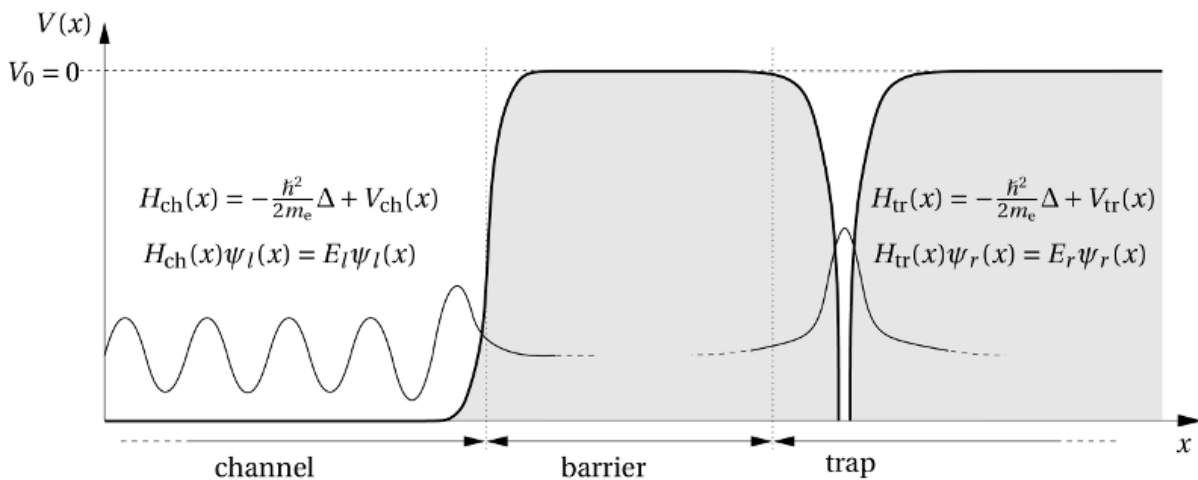


그림 18. 파동함수 및 퍼텐셜 에너지로 표현된 페르미 황금률

3.5 연 X선 흡수 분광법 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structures, NEXAFS)

연X-선 흡수 분광법은 연X-선 조사에 의해 전자의 초기상태에서 최종상태로의 전이확률 정보를 얻을 수 있다. 원자 핵 가까이 있는 코어 준위에서 여기 된 광전자의 평균자유경로(mean free path)가 매우 짧기 때문에 안정화 과정에서 코어 준위의 홀은 오제(Auger) 프로세스를 통해 채워지거나 다른 준위에서 공명 전자 또는 공명 광자를 방출한 뒤 채워진다. 이때 방출된 입자를 검출하는 것이 바로 NEXAFS이다.

NEXAFS는 공명입자의 종류와 감지 방법에 따라서 세가지 측정이 가능하다. PEY (partial electron yield)는 주로 1 nm정도의 표면에서 방출된 전자만을 검출하며, TEY (total electron yield)는 방출되는 모든 공명전자를 검출하기 때문에 약 10nm 깊이 분해능을 가진다. 마지막으로 TFY (total fluorescence yield)는 전자가 아닌 공명 광자를 검출하며, 측정 깊이는 약 100 nm 정도이며 부도체에 대한 측정도 가능한 것이 장점이다.

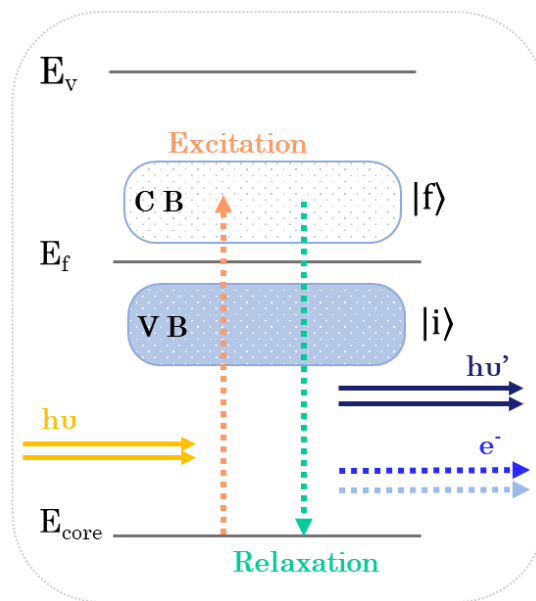


그림 19. NEXAFS의 원리.

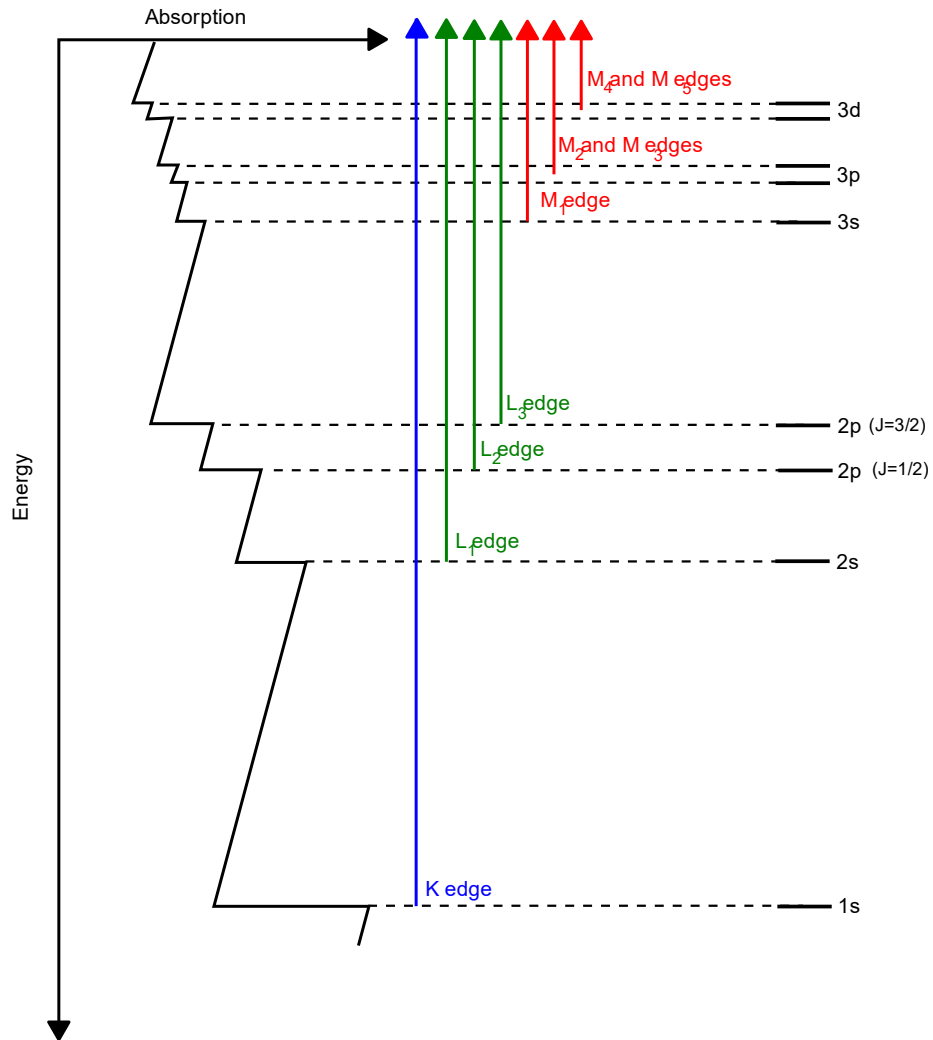
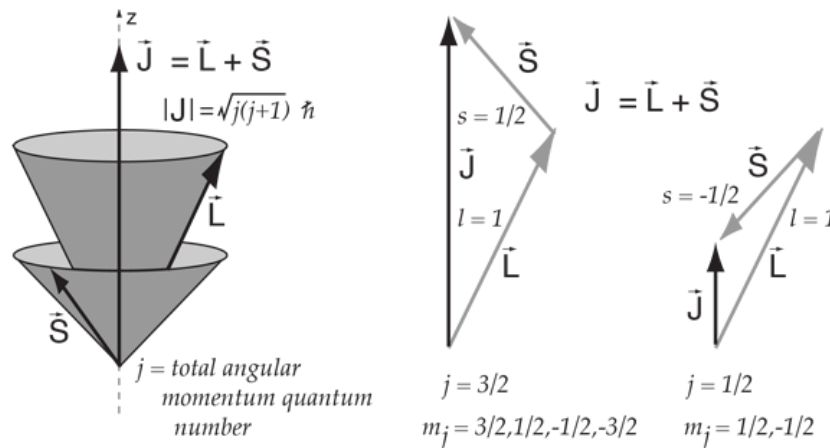


그림 20. NEXAFS의 주요 흡수선과 에너지 준위

3.5.1 금속 L-edge

그림 18과 같이 2p 준위에서 점유되지 않은 준위까지 전자가 여기 되었다가 다시 천이 될 때 나타나는 흡수선이다. 연 X선에서 금속 L edge는 2p → 3d 이동이므로 스핀-궤도 결합 $J=L+S$ 에 의해 총 각운동량은 $J_{\max}= 3/2$ 와 $J_{\min}= 1/2$ 을 가진다. 따라서 L3 피크와 L2피크는 아래 표.에 의해 2:1의 세기 차이를 가진다.



Orbital	j Value	Area Ratio (2J+1)
s	$1/2$	Not applicable
p	$1/2$ & $3/2$	1 : 2
d	$3/2$ & $5/2$	2 : 3
f	$5/2$ & $7/2$	3 : 4

표 3. 준위에 따른 총 각운동량과 세기 차이

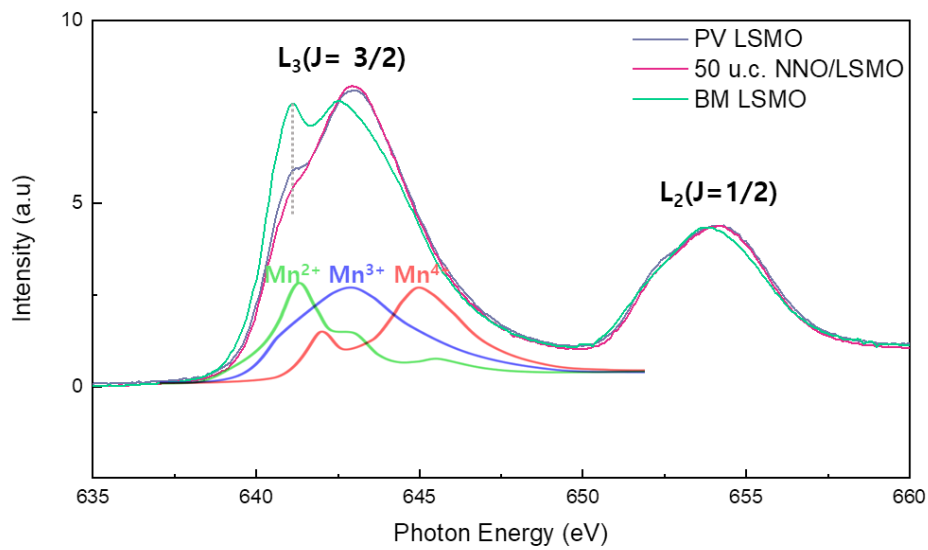


그림 21. Mn L edge L3 피크의 산화가 분포. 아래 초록색 선 Mn²⁺, 파란색선 Mn³⁺, 빨간색선 Mn⁴⁺는 레퍼런스이다. 흡수 스펙트럼에서 LSMO 브라운밀러라이트는 2가 상이 강하게 나타나며, LSMO 페로브스카이트 3가 4가 상이 혼합되어 나타난다. NNO가 50 u.c. 올라간 시료는 페로브스카이트 상태임에도 LSMO만 있는 시료 대비 2가 상이 나타났다.

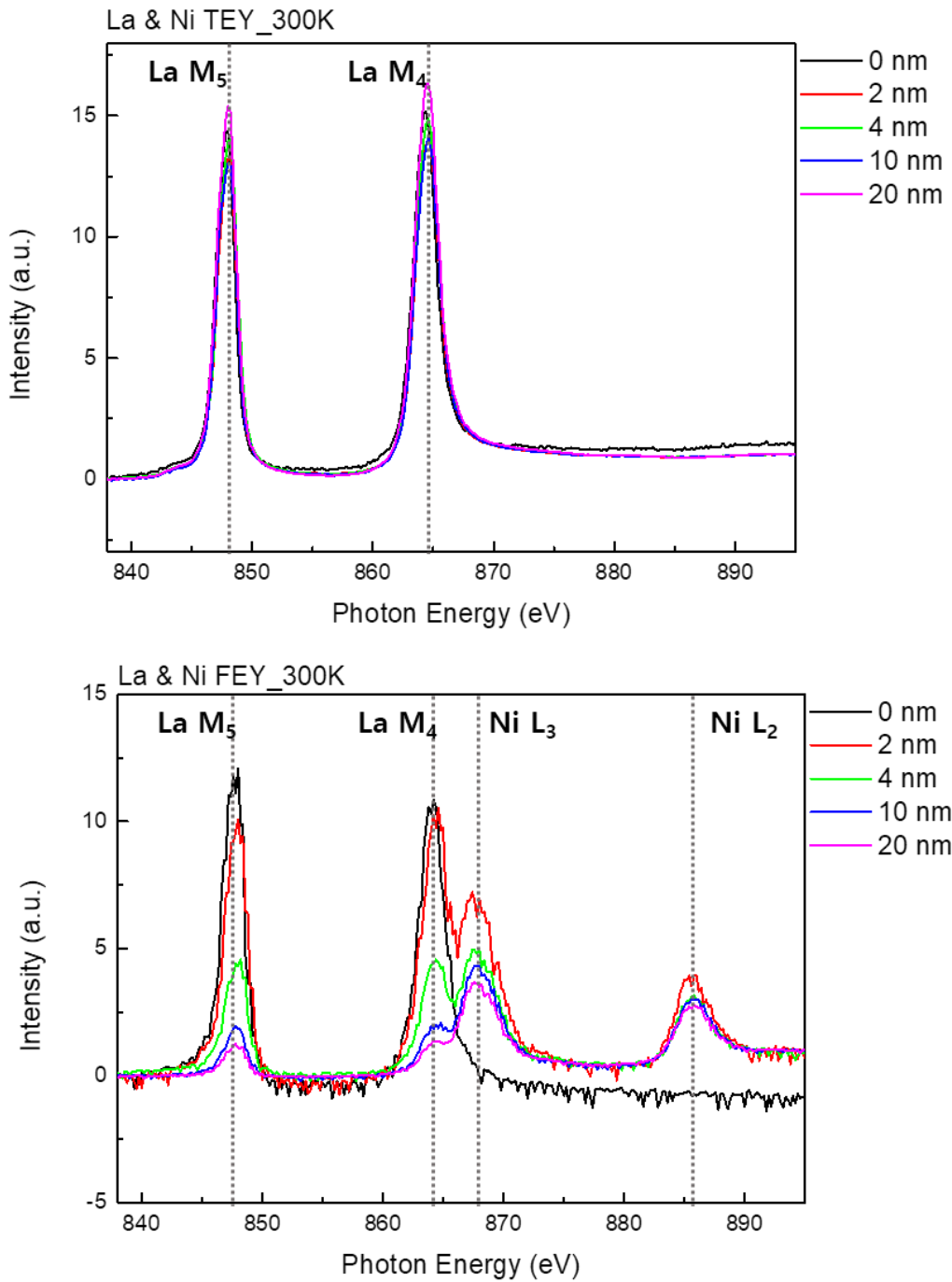


그림 22. LSMO(10nm)/NNO(x nm, x=0, 2, 4, 10, 20)의 금속피크의 TEY 모드와 TFY모드.

TEY상에서는 LSMO의 La M edge만 나타나고 TFY 상에서는 LSMO의 La M edge, NNO의 Ni L edge 피크가 함께 나타난다.

3.5.2 산소 K-edge

산소 1s에서 방출된 전자가 여기 되었다가 다시 천이 될 때 나타나는 흡수선이다. 전이금속산화물의 경우 산소 K edge로부터 결정장에 대한 정보를 얻을 수 있다.

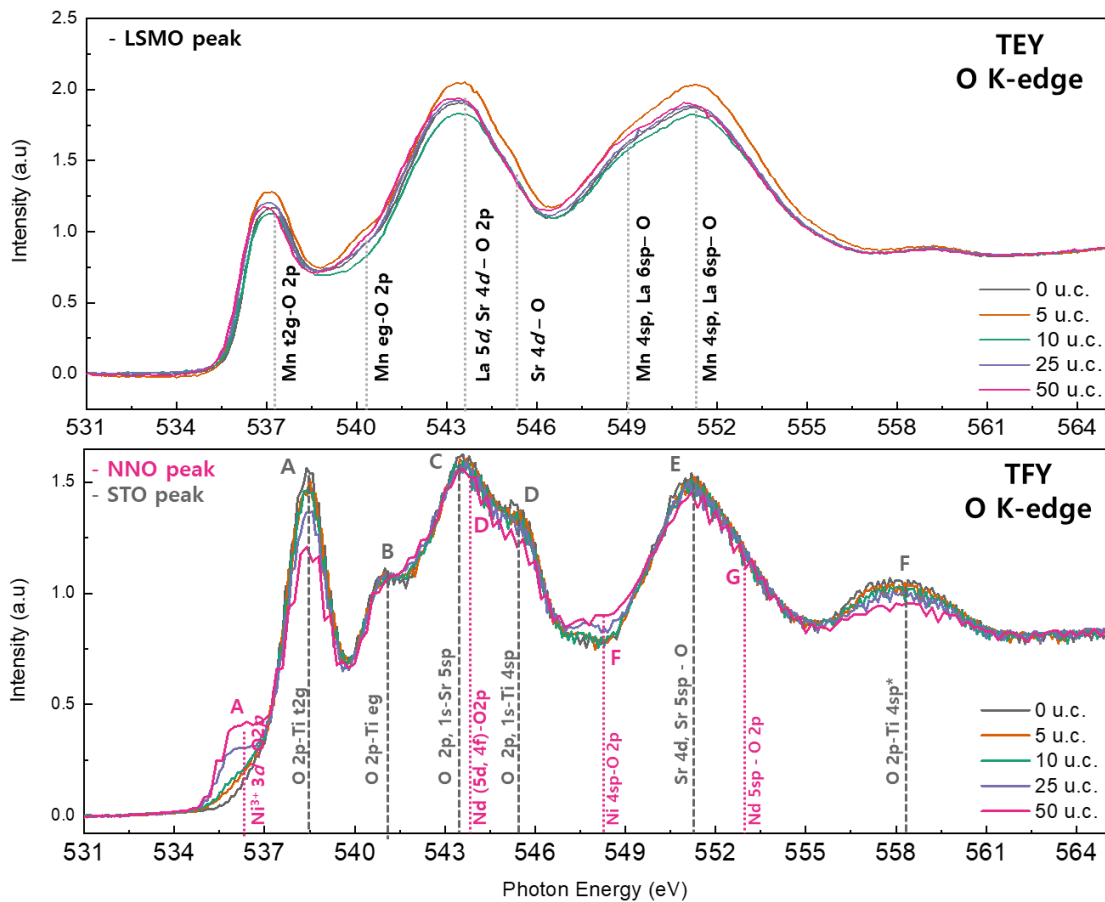


그림 23. LSMO(10nm)/NNO(x nm, x=0, 2, 4, 10, 20)의 산소 O Kedge TEY 모드와 TFY모드. TEY에서는 전형적인 LSMO의 피크를 보이며, TFY상에서는 기판 STO픽과 NNO 피크가 함께 나타난다.

3.6 IN-Chamber 저온장치

샘플을 200 K 이하로 냉각시켜 In-situ환경에서 특정을 진행하기 위해 IN-Chamber에 액체질소 기반의 저온장치를 구성하였다.

액체질소를 Input Line으로 주입시킬 때, 일부 기화된 질소를 Bypass Line으로 빼내어 순수한 액체질소만이 챔버 안으로 유입 되도록 한다. 챔버 안으로 들어간 액체질소는 샘플 홀더를 냉각시키고 챔버 밖으로 나오는데, 이때 열교환기를 거치면서 액체질소가 완전 기화된다. 이렇게 기화된 질소를 Output Line으로 로터리 펌프가 뽑아낸다.

액체질소 주입과 질소 배기량을 조절하여 일정 온도를 유지시키는 시스템이다. IN-Chamber 저온장치를 구성하여 금속-절연체 전이 전후의 전자구조를 비교할 수 있었다.

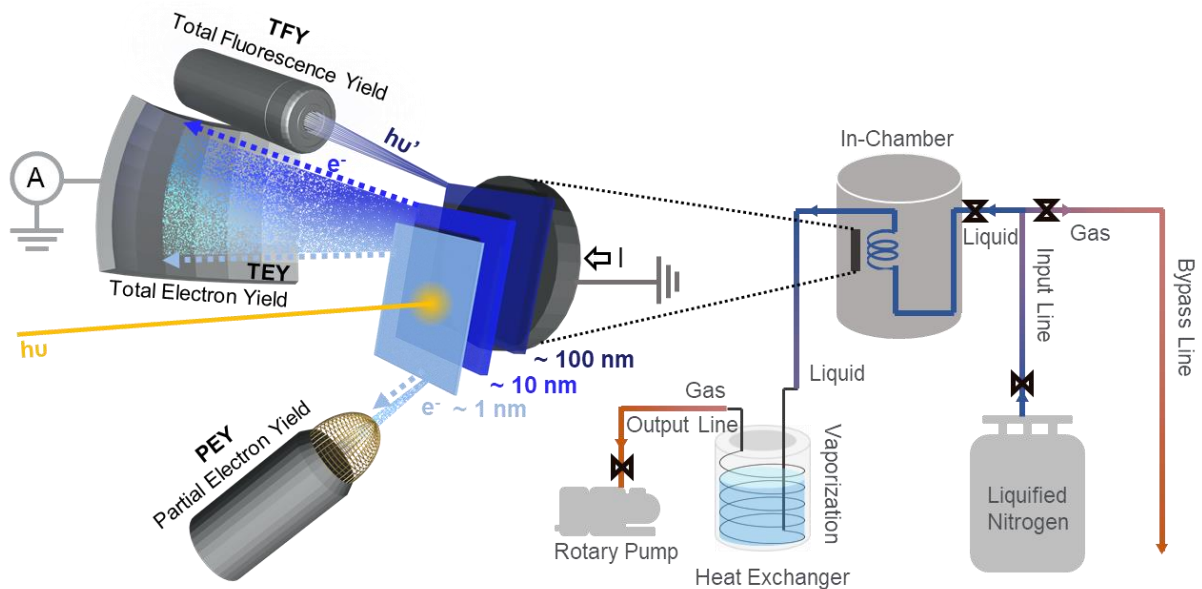


그림 24. 4D 빔라인 IN-Chamber 저온장치 구성

3.7 In-situ 어닐링 장치

LSMO의 토포택틱 상전이를 구현하기 위해 초고진공 In-situ 환경에서 어닐링 및 산소 도핑 후 바로 전자구조 분석을 진행할 수 있는 장치를 구성하였다.

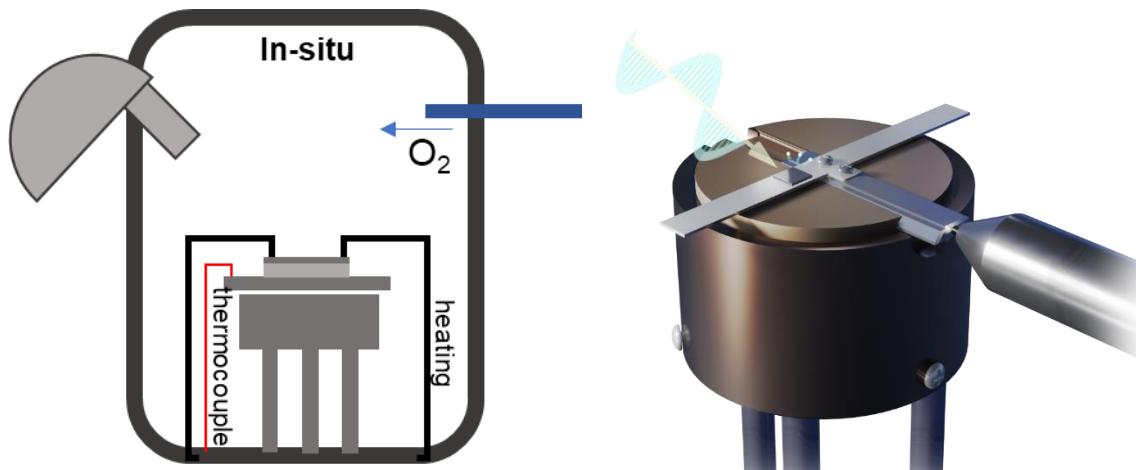


그림 25. (좌) 어닐링 장치와 챔버의 모식도. (우) 샘플 홀더와 어닐링 장치

제4장 실험결과 및 고찰

그림 25는 LSMO/NNO 이중층 계면 시스템을 한장으로 요약한 그림이다. 전이온도 이상에서 NNO는 롬보헤드랄이며 breathing distortion은 발생하지 않는다. NNO도 금속상을 유지하고 있고 LSMO도 금속상을 유지하고 있으며 망간과 니켈 각각 3가를 가진다. 전이온도 이하가 되면 breathing distortion이 발생하여 NNO는 모노클리닉이 된다. NNO는 홀 트랜스퍼로 인해 p밴드 width가 감소하여 절연상을 나타낸다. 이때 계면에서 LSMO가 NNO로 전자를 하나 주게 되면서 LSMO 역시 절연상을 가지게 되고 3가였던 망간이 전자를 잃어 4가가 되고 니켈이 전자를 받아 2가 상태가 된다.

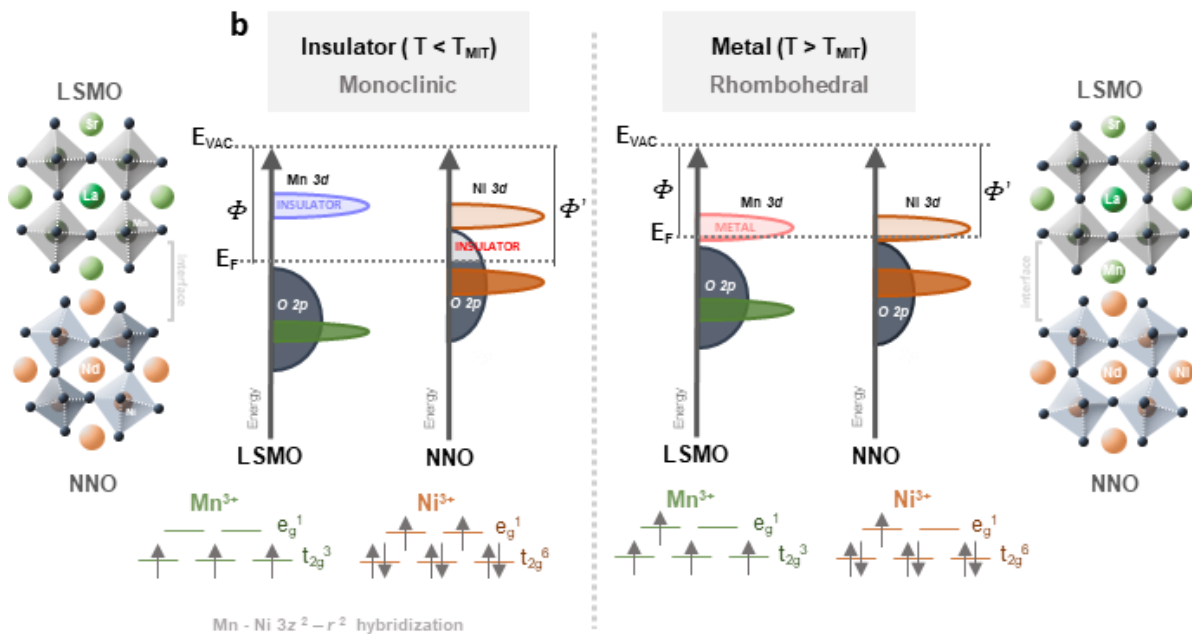


그림 26. NNO는 전이온도 이하에서 Ni-O결합각 감소에 의해 breathing distortion이 발생한다. 이때 남색 O 2p 밴드와 주황색 Ni 3d 밴드가 강하게 혼성화 되면서 O 2p 밴드 두께가 감소한다. 결과적으로 금속상에서 절연상으로 상전이가 발생하게 된다. 이후 NNO의 Ni 3d에서 Mn 3d로 홀의 전하이동이 발생하여, 분홍색 Mn e_g 밴드가 완전히 비면서 LSMO도 NNO를 따라 절연상을 가지게 된다.

온도에 따른 저항 커브에서 LSMO만 있는 샘플은 전형적인 산화물 거동을 보였으며, NNO 4nm는 MIT가 나타나지 않았는데, 이는 NNO 층이 너무 얇아 차원 효과가 발생한 것으로 것으로 보고 되어있다. MIT가 나타난 샘플은 NNO두께 10, 20nm이다. 곡선의 미분식이 0이 되는 지점을 전이온도로 정의하고, 전이온도 이상에서는 온도에 따른 저항이 선형으로 증가하는 금속상을 보이며 전이온도 이하에서는 지수적으로 비례하는 절연상을 보인다.

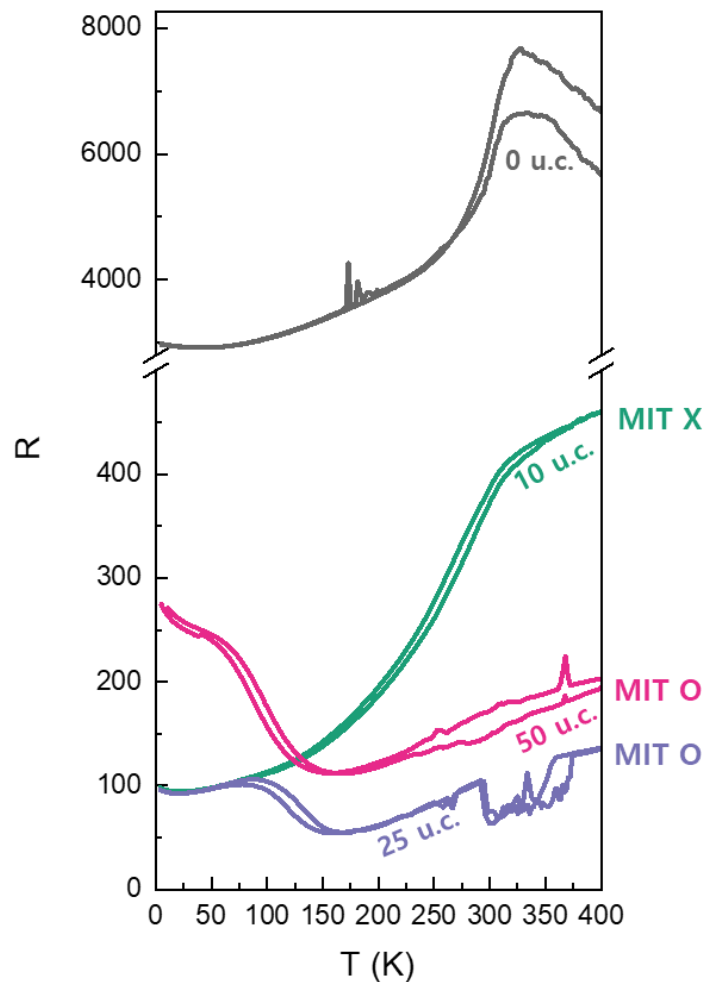


그림 27. 온도에 따른 저항곡선. LSMO/NNO(2 nm, 4nm)에서는 MIT가 발생하지 않았으나, NNO 10 nm, 20 nm 시료는 150 K 부근에서 MIT가 발생하였다.

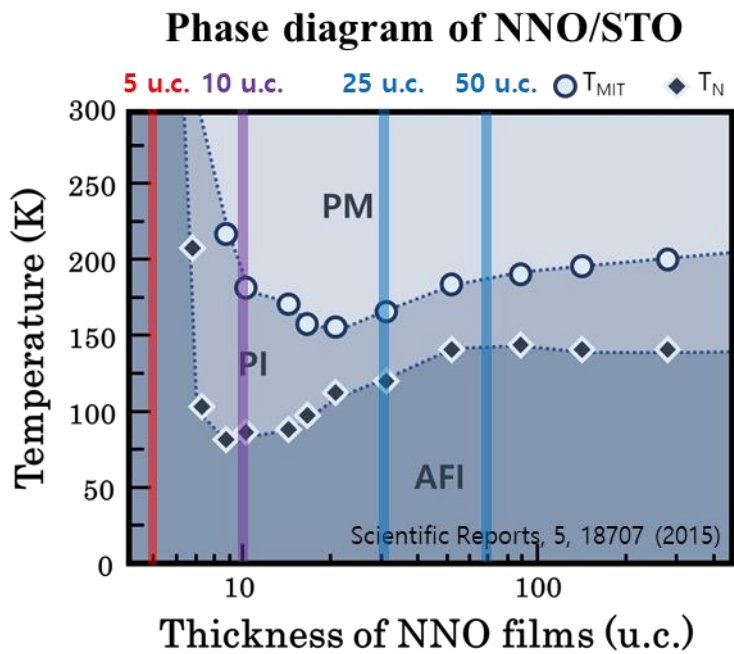


그림 28. NNO 두께에 따른 상전이 도표. NNO 두께가 충분하지 않으면, 상전이를 위한 필요한 캐리어가 부족한 차원효과에 의해 상전이가 발생하지 않는다.

액체질소로 샘플을 냉각시킨 뒤 NEXAFS에서 모든 공명전자를 검출하는 PEY 측정을 진행하였다. 아래는 NNO 2, 4, 10, 20nm 샘플의 상전이 전후 산소 K edge이다. NNO두께가 증가할수록 eg 준위에 크기 차이가 발생하는 것을 확인하였고, 상전이가 발생한 10, 20 nm에서 상온일 때 페르미 레벨에 걸친 금속 준위가 나타났다. 이는 전자구조 분석이 MIT 결과와 잘 맞음을 보여준다.

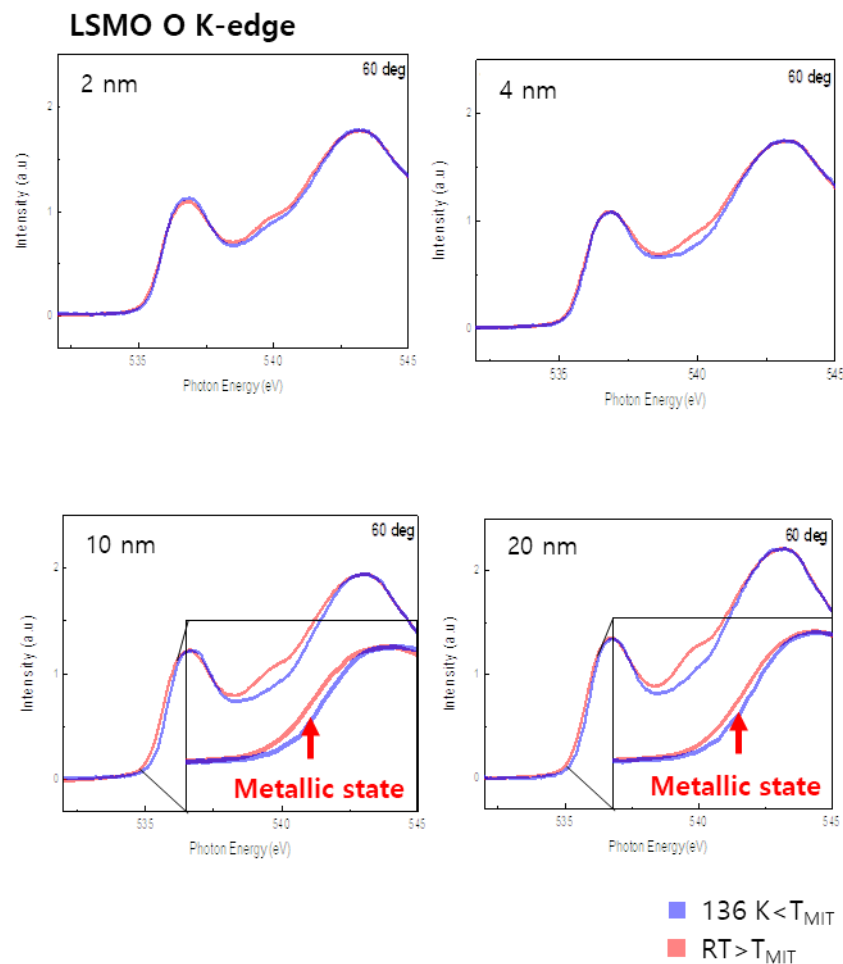


그림 29. NNO가 있는 시료의 O K-edge

두번째 실험에 사용된 샘플은 NNO 0nm 시료의 페로브스카이트 LSMO이다. LSMO는 La과 Sr의 비율, 즉 x 에 따라 다양한 전자기적 상전이가 발생한다는 것이 잘 알려진 물질이다. 우리는 토포택틱 전이를 발생시키기 위해 x 를 1/3로 고정해 놓은 상태로 결합되는 산소의 양을 조절하여 상전이를 제어하였다. 기존의 페로브스카이트 LSMO는 B사이트인 망간이 중심에 있는 산소 팔면체로 구성되어 있다. 이때 산소 팔면체는 전형적인 트랜지션 메탈 옥사이드로, 결정장에 의해 e_g , t_{2g} 의 오비탈 구조를 가진다.

In-situ환경의 초고진공에서 약 500 °C 고온 어닐링을 진행하면 LSMO는 페로브스카이트에서 브라운밀러라이트 상으로 환원되며 토포택틱 전이가 발생한다. 이렇게 브라운밀러라이트 상으로 상전이가 일어나면 산소 해리에 의해 산소 팔면체가 산소 사이트의 모서리 하나를 잃은 사면체 구조로 변한다. 이러한 사면체 구조는 팔면체 구조와 달리 역전된 e_g , t_{2g} 오비탈을 보인다.

기존의 연구결과는 LSMO의 토포택틱 전이가 어떠한 구조적 변화를 거치는지 경 X선을 사용하는 XRD 데이터로 보여주었다. 우리는 연 X선을 사용하는 분석방법으로 LSMO의 토포택틱 상전이를 확인하고자 NEXAFS 측정을 진행하였다. 토포택틱 전이 시 O K-edge와 Mn L-edge에서 명확한 변화를 확인할 수 있다.

그림.의 LSMO O K edge의 PV상에서 나타난 첫번째 피크 Mn t_{2g} -O $2p$ 와 두번째 피크 Mn- e_g O $2p$ 는 세기가 거의 비슷하나, BV상에서는 두번째 피크가 명확하게 강해진다. 이는 그림.과 같이 B사이트 금속의 배위수가 달라져 오비탈 역전이 발생한 것으로 해석할 수 있다. BM상에서 나타난 첫번째 피크 Mn- e_g O $2p$ 는 세기가 감소하고 두번째 피크 Mn- t_{2g} O $2p$ 는 축퇴 되어있는 빈 오비탈의 수가 많아 세기가 증가하게 된다.

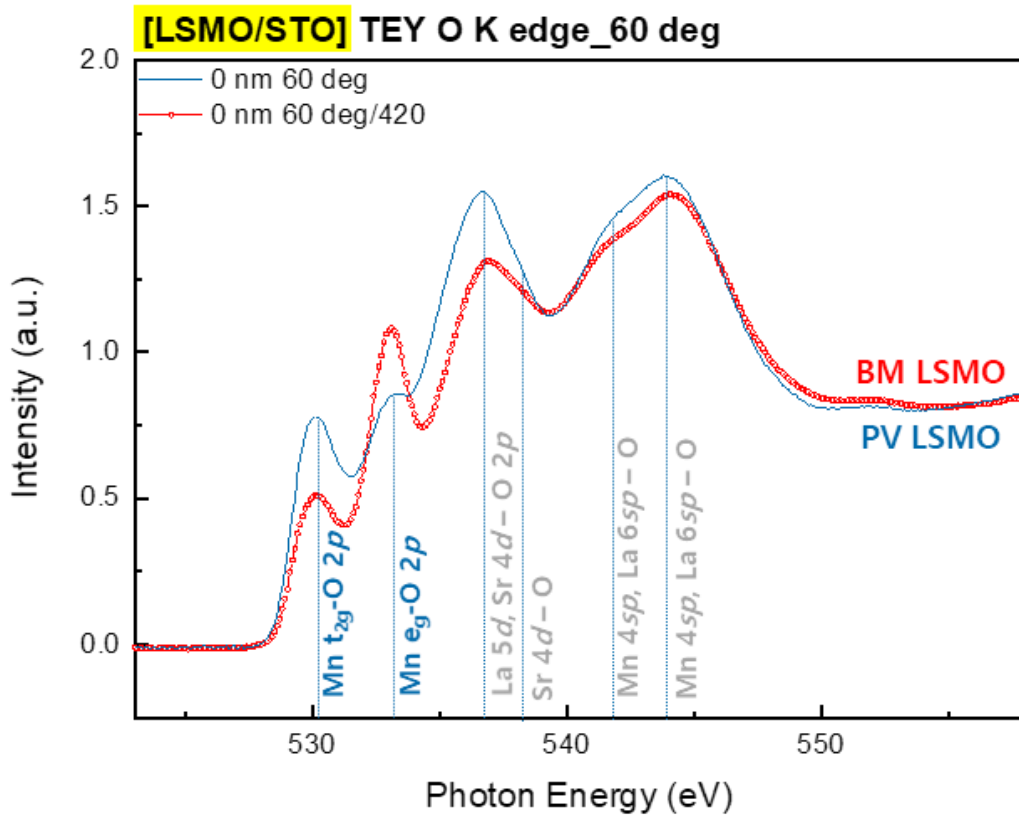


그림 30. 파란색선 페로브스카이트(PV)상과 붉은색 선 브라운밀러라이트(BM)상의 O K-edge. 파란색으로 표시된 Mn t_{2g} -O $2p$, Mn e_g O $2p$ 는 PV일 때 피크를 정의한 것이다.

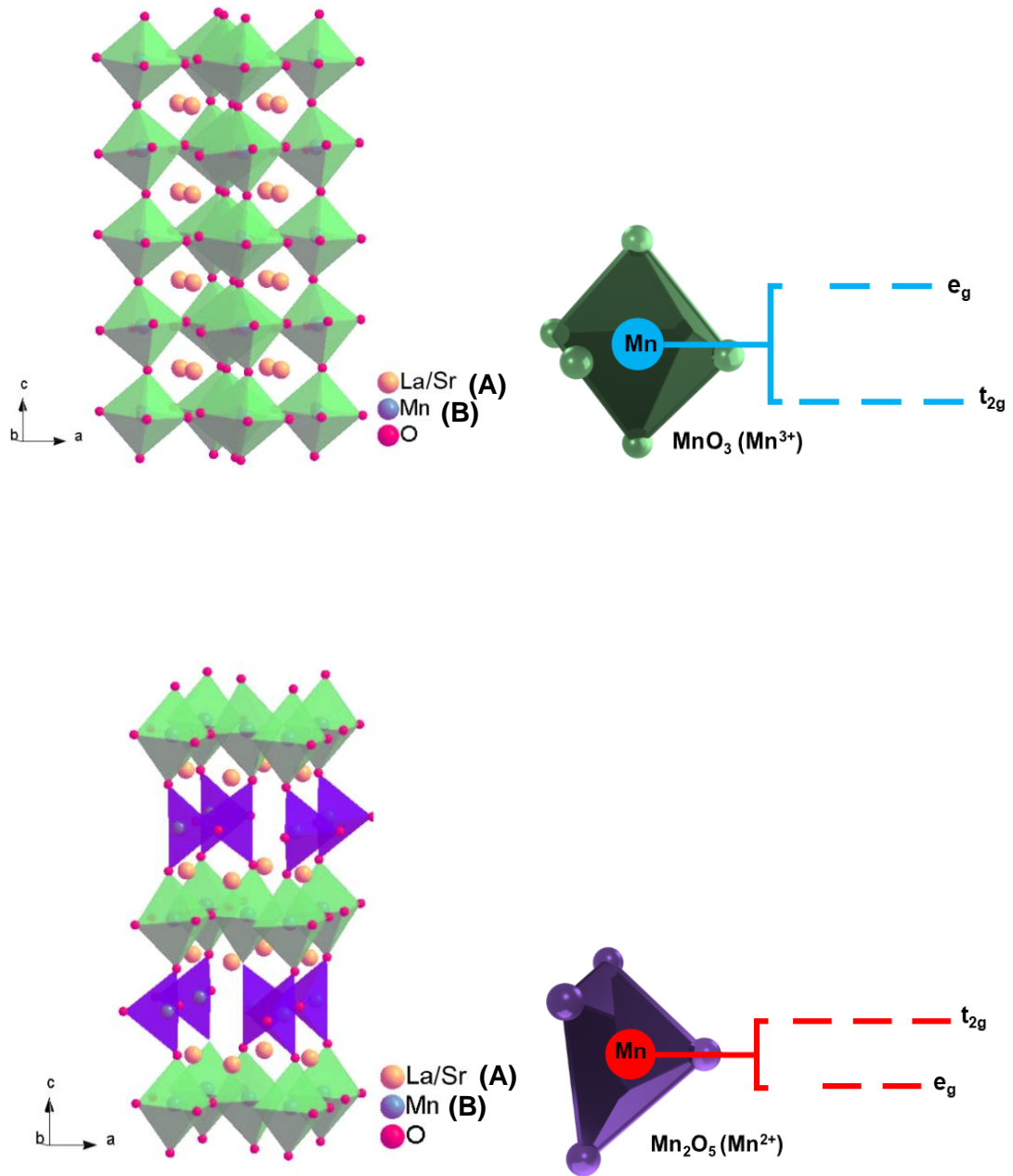


그림 31. 페로브스카이트와 브라운밀러라이트의 산소 다면체 구성과 오비탈 변화.

이어서 망간 L edge 데이터에서는 페로브스카이트가 주로 3가와 4가 상태를 가지는 것을 확인하였다. 브라운밀러라이트가 되면 산소결손으로 인해 2가 상태가 두드러지게 나타난다.

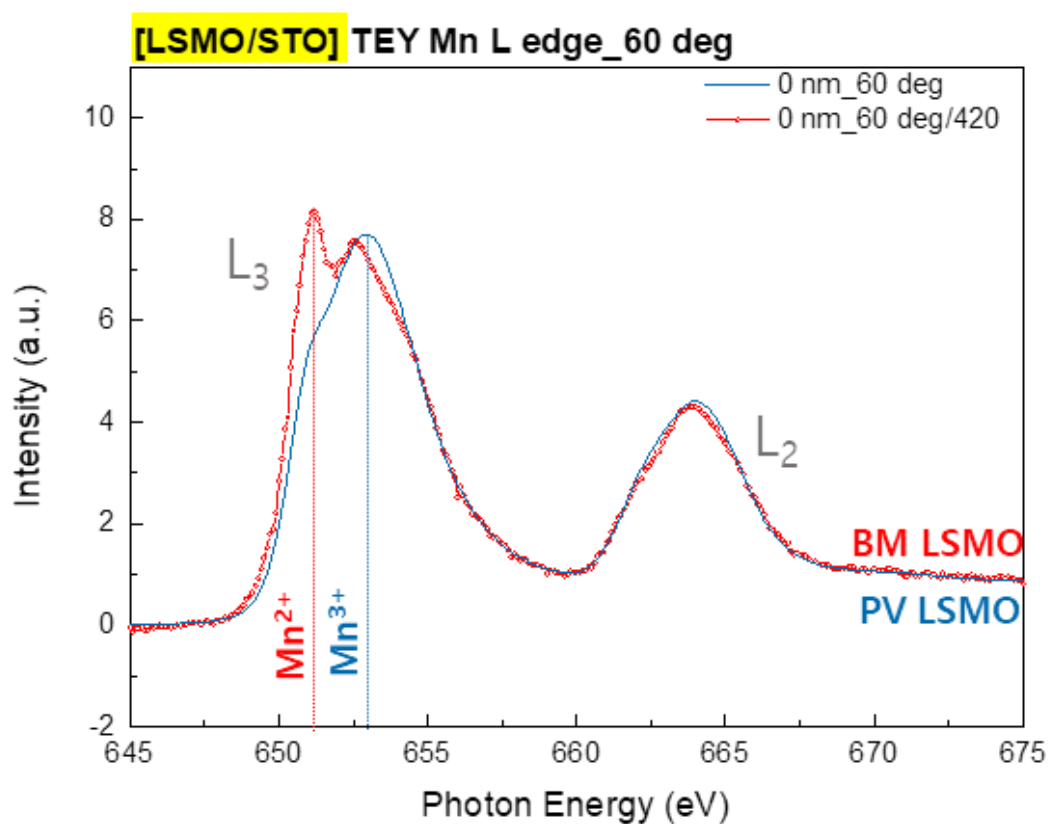


그림 32. 파란색 선 페로브스카이트(PV)상과 붉은색 선 브라운밀러라이트(BM)상의 Mn L-edge. BM상에서 Mn²⁺ 피크를 확인할 수 있다.

고진공의 In situ 환경에서 어닐링한 후 대기에 노출시키지않고 바로 NEXAFS 측정을 진행하였다. 페로브스카이트에서 브라운밀러라이트로 환원시키는 프로세스 1, 다시 브라운밀러라이트에서 페로브스카이트로 산화시키는 프로세스 2를 통해 LSMO에서 토포택틱 상전이가 가역적임을 확인하였다. 또한 브라운밀러라이트일 때 상온, 상압에서 48시간을 방치하여 일부 페로브스카이트로 자발 복원되는 것을 관찰했다.

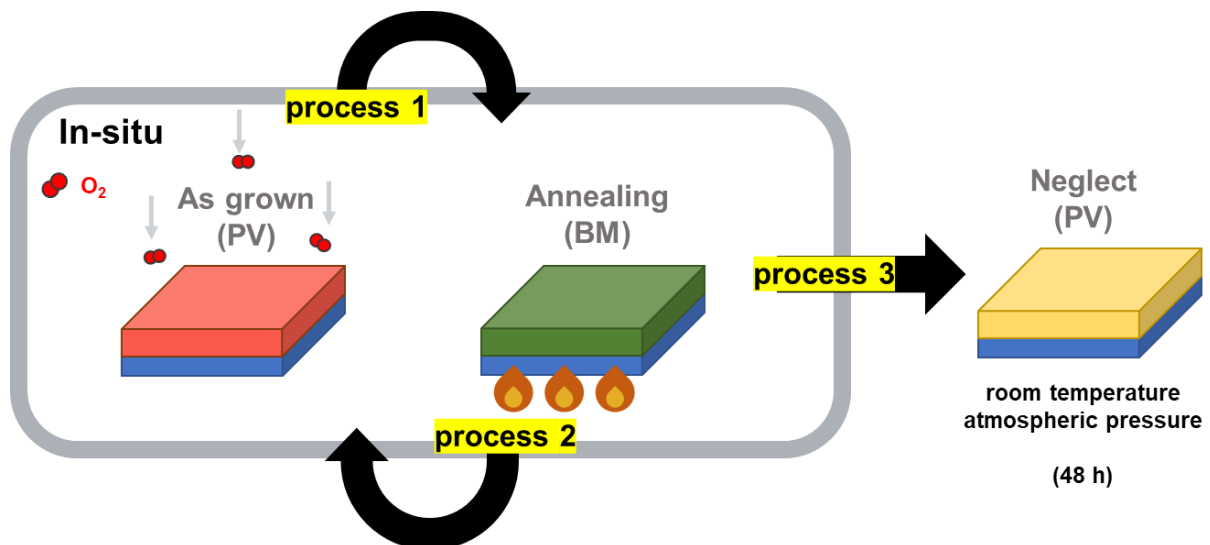
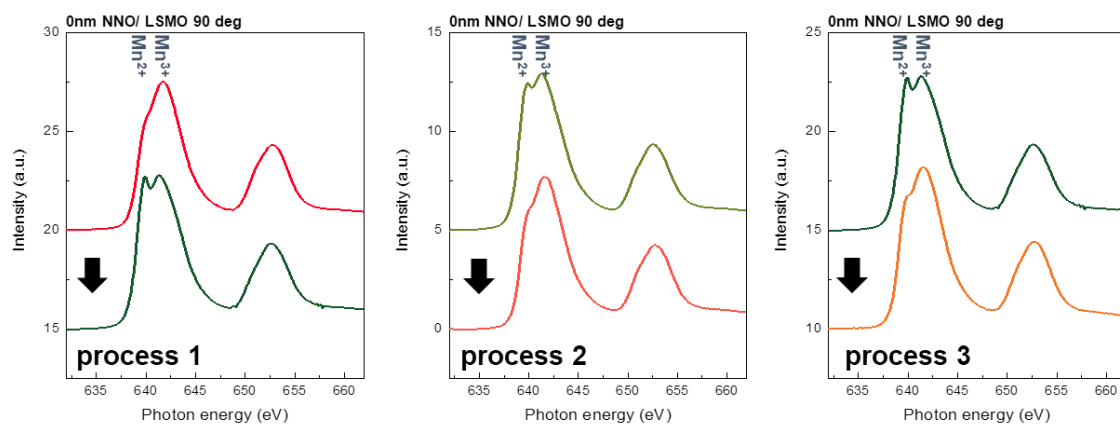


그림 33. 실험 진행 과정

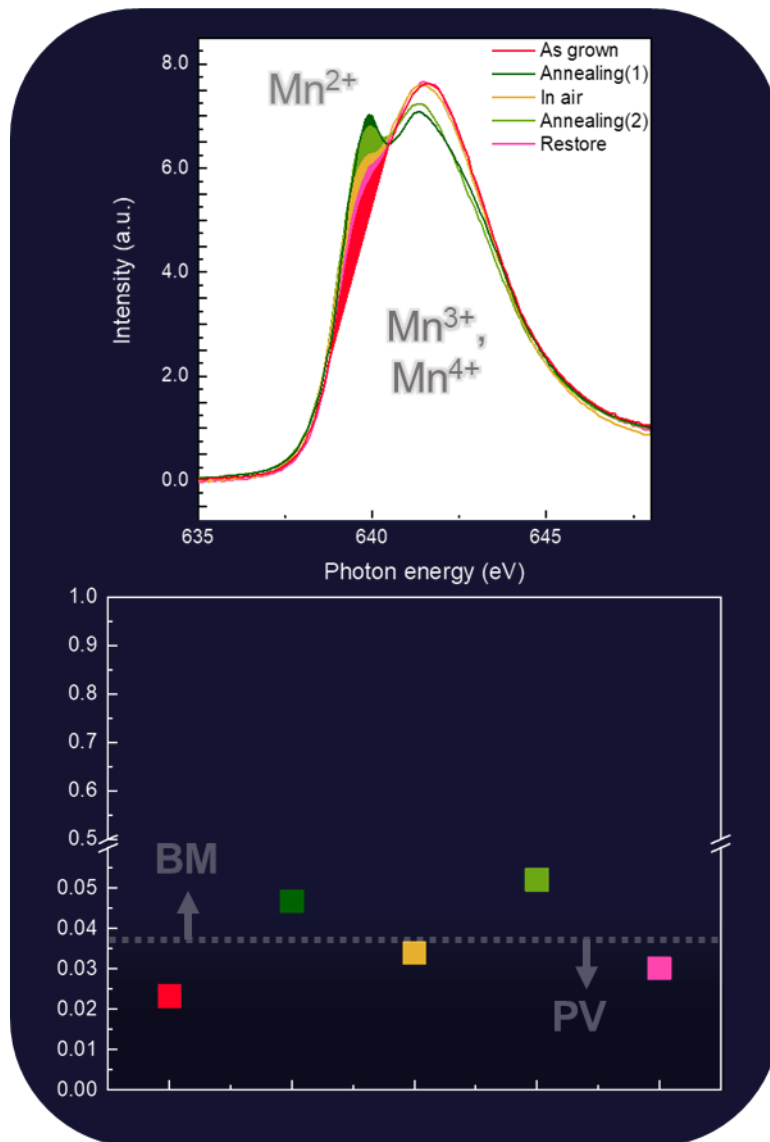


그림 34. L3픽의 면적을 1로두고 각 프로세스의 2가픽 면적을 계산한 것이다. 메인 3/4가픽 대비 2가픽이 약 0.035% 이면 브라운밀러라이트로 판단하였다. 상전이 판단은 온도에 따른 저항곡선으로부터 결정되었다.

브라운밀러라이트 상태에서 상온, 상압에서 48시간을 방치했을 때 일부 페로브스카이트로 자발 복원되는 것을 확인하였다. 자발적 복원에 대해서는 열역학적으로 접근할 수 있다. Gibbs-Helmholtz equation을 사용하여 ΔG 를 계산했을 때, ΔG 가 음수이므로 LSMO 브라운밀러라이트가 페로브스카이트로 자발적으로 복구반응이 일어나야 한다. 따라서 상온, 상압에서 브라운밀러라이트가 페로브스카이트로 산화 되는 것은 자발적인 일이며, 어닐링을 하는 이유는 단지 반응 속도를 빠르게 하기위한 과정임을 알아내었다.

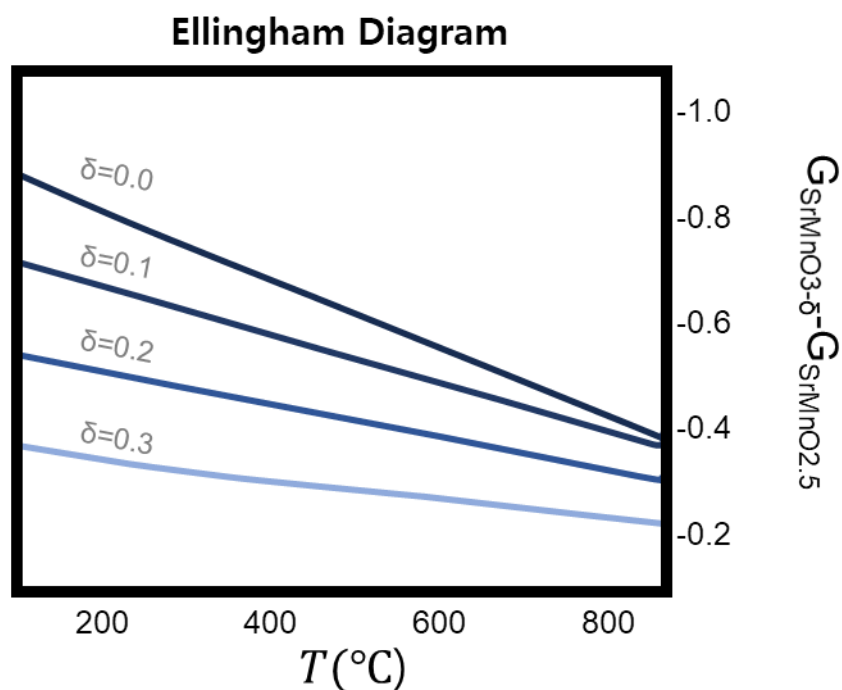


그림 35. 엘링햄 도표.

페로브스카이트 상의 깁스 자유 에너지에서 브라운밀러라이트상의 깁스 자유 에너지를 뺀 깁스 자유 에너지의 변화량을 온도에 따라 나타내었다.

제 5장 결론

본 연구에서는 예상 두께대로 길러진 NNO/LSMO 이중층 샘플에서 NNO 두께가 10 nm보다 클 시료에서만 MIT가 발생하는 것을 확인하였다. 전자 구조 분석에서 MIT 후 시료 전반이 금속 성질을 가질 때, 페르미 준위 전반에 걸쳐 금속 상태가 나타났으며 이로부터 NNO와 LSMO 계면에서 발생하는 전하 이동으로 인해 MIT가 발생함을 알아내었다. 해당 결과는 계면의 전하 불균형을 이용하는 자성소자 및 스핀트로닉스 분야에서 응용될 가능성을 보인다.

또한 본 연구에서는 산소의 해리결핍에 의해 LSMO를 환원시켜 브라운밀러라이트 구조를 만들고, 산소를 공급하여 페로브스카이트 구조로 복원시켜 해당 과정이 가역적인지 판단했다. 또한 브라운밀러라이트에서 페로브스카이트로의 복원전이가 상온, 상압 상태에서 자발적으로 발생함을 확인하였다. 브라운밀러라이트 에서 페로브스카이트 로의 깃스 자유 에너지 변화 $\Delta G < 0$, 복원과정은 자발적이므로, 기존에 알려진 환원 조건이 단지 반응속도를 촉진시키기 위한 과정이다. 이 결과는 페로브스카이트와 브라운밀러라이트 상전이 현상 응용을 위한 상전이 유도 전략에 새로운 방법을 찾는 데 유용하게 활용될 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized SrCoO_x oxygen sponge
NATURE MATERIALS, VOL 12, 2013
2. Band Gaps and Electronic Structure of Transition-Metal Compounds
PHYSICAL REVIEW LETTERS, VOL 55, NUMBER 4, 1985
3. Disentangled Cooperative Orderings in Artificial Rare-Earth Nickelates
Phys. Rev. Lett. 120, 156801, 2018
4. Electronic properties and the nature of metal–insulator transition in NdNiO₃
prepared at ambient oxygen pressure
Physica B, 491, 31–36, 2016
5. Metal-to-Insulator Transition in Ultrathin Manganite Heterostructures
Appl. Sci. 9, 144, 2019
6. Electron-Beam-Induced Perovskite–Brownmillerite–Perovskite Structural Phase
Transitions in Epitaxial La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ Films
Volume 26, Issue 18, Pages 2789–2793, 2014

7. Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskite-structure iron oxides
Nat Chem, 2(3):213-7. 2010

8. Minimizing Defect States in Lead Halide Perovskite Solar Cell Materials
Appl. Sci. 10(9), 3061, 2020

9. Versatile and Highly Efficient Controls of Reversible Topotactic Metal–Insulator
Transitions through Proton Intercalation
Adv. Funct. Mater. 29, 1907072, 2019

10. Thermal stability and decomposition kinetics of $\text{NdNiO}_3-\delta$ at 1 bar of O_2
Materials Today Communications, Volume 28, 2021

11. Strain-Enhanced Charge Transfer and Magnetism at a Manganite/Nickelate
Interface
ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 36, 30803–30810, 2018

12. Reversible Control of Physical Properties via an Oxygen-Vacancy-Driven Topotactic
Transition in Epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3-\delta$ Thin Films
Adv. Mater. 31, 1806183, 2019

13. The case against half-metallicity in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
J. Phys.: Condens. Matter 19 315209, 2007

14. Connecting bulk symmetry and orbital polarization in strained RNiO_3 ultrathin
Films
PHYSICAL REVIEW B 88, 205112, 2013

15. EELS study of interfaces in magnetoresistive LSMO/STO/LSMO tunnel junctions
Eur. Phys. J. B 34, 179–192, 2003

16. Electrical and magnetic properties of the pulsed laser deposited Ca doped LaMnO_3
thin films on Si (100) and their electronic structures
RSC Adv., 5, 69075, 2015

17. ELECTRONIC STRUCTURES OF $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ AND $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ BY X-RAY
ABSORPTION SPECTROSCOPY
Surface Review and Letters, Vol. 9, No. 2, 2002

18. Epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films grown on SrTiO_3 buffered silicon substrates by
reactive molecular-beam epitaxy
Phys. Status Solidi A 209, No. 6, 2012