creative commons

COMMONS DEED

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

dCollection

이학석사학위논문

Studies on Doping and Annealing Condition Dependent Electronic Structure of e−doped High−T_C Cuprate Superconductors

전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의
도핑과 가열 공정 의존성에 대한 전자구조 연구

2019 년 2 월

서울대학교 대학원
물리천문학부
정우빈

Studies on Doping and Annealing Condition Dependent Electronic Structure of e−doped High−T_C Cuprate Superconductors

Woobeen Jung

Supervised by

Professor Changyoung Kim

A Dissertation
Submitted to the Faculty of
Seoul National University
in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of
Master of Philosophy

February 2019

Department of Physics and Astronomy
Graudate School of Natural Sciences
Seoul National University

Contents

List of Figures ····· Ⅲ

List of Tables ····· Ⅴ

국문초록 ····· Ⅶ

Chapter 1. Introduction

1.1 Overview ····· 1

1.2 초전도의 역사 ····· 2

1.3 구리산화물기반 고온 초전도체 ····· 5

1.3.1 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 ····· 9

1.3.2 구조 및 특성 ····· 11

1.3.3 전자구조적 특징 ····· 15

1.4 시료의 가열 공정 ····· 22

1.5 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의
최신 연구 동향 ····· 25

1.6 연구 동기 ····· 28
1.6.1 가열 공정 의존성 실험에 대한 연구 동기 28
1.6.2 도핑 의존성 실험에 대한 연구 동기 ····· 31

Chapter 2. Experiments
2.1 Overview ····· 33
2.2 단결정 시료 성장 ····· 34
2.3 Protect-Annealing ····· 39
2.4 각분해 광전자 분광실험 ····· 42

Chapter 3. Results
3.1 Overview ····· 47
3.2 가열 공정 의존성 실험 결과 ····· 48
3.2.1 단결정 시료 성장 및 물성 측정 ····· 48
3.2.2 전자구조 측정 결과 ····· 51
3.3 도핑 의존성 실험 결과 ····· 56
3.3.1 도핑에 따른 전자구조의 위치 변화 결과 ·· 56
3.3.2 온도에 따른 전자구조의 위치 변화 결과 ·· 63

Chapter 4. Conclusion ····· 67

Bibliography ····· 71

Abstract ····· 75

List of Figures

그림 1.1 초전도의 역사 ····· 3

그림 1.2 주요 구리산화물기반 초전도체 물질의 결정 구조 ····· 5

그림 1.3 결정구조의 공통적 특징인 CuO2 면과 이를 구성하고 있는 Cu와 O 원자의 오비탈 결합 형태 ····· 7

그림 1.4 구리산화물기반 초전도체의 도핑에 대한 상그림 ····· 8

그림 1.5 홀도핑계와 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 상그림 비교 · 9

그림 1.6 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$의 T'-구조와 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$의 T-구조 ····· 11

그림 1.7 희토류 원자에 따른 초전도체의 상그림 ····· 13

그림 1.8 구리산화물기반 초전도체의 기본적인 Fermi 표면 형태와 실공간에서 CuO2 면의 격자구조 ····· 15

그림 1.9 홀도핑계와 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 Fermi 표면과 자성에 의한 스펙트럼 상쇄 ····· 16

그림 1.10 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 Fermi 표면 실험 결과 17

그림 1.11 d-wave 갭 대칭성 도식과 Nodal, Anti-Nodal에서 에너지 분포 곡선 실험 결과 ····· 18

그림 1.12 BSCCO의 초전도 임계온도 아래에서 갭 대칭성 실험 결과 ····· 19

그림 1.13 NCCO와 SCCO의 원시료와 가열 공정 후 전자구조 실험 결과 21

그림 1.14 가열 공정의 두 단계 과정 ····· 23

그림 1.15 산소의 양을 변수로 포함하는 상그림 ····· 24

그림 1.16 시료의 가열 정도에 따른 Fermi 표면 모양과 넓이 ····· 26

그림 1.17 전하 운반자 양을 기반으로 한 새로운 상그림 ····· 27

그림 1.18 $Nd_{1.87}Ce_{0.13}CuO_4$의 Fermi 표면과 전자구조 ····· 29

그림 1.19 도핑 정도에 따라 변화하는 Fermi 표면 모양 ····· 31

그림 2.1 NCO 물질의 용해도에 대한 상그림 ····· 34

그림 2.2 Floating Zone Image Furnace의 도식 ····· 35

그림 2.3 Floating Zone Furnace ····· 36

그림 2.4 Flux와 Feed Rod ····· 37

그림 2.5 Protect-Annealing의 도식 ····· 39

그림 2.6 Protect-Annealing 후 다결정 분말의 겉부분이 분해된 모습 ··· 40

그림 2.7 원시료부터 가열 정도에 따른 전자구조 측정 결과의 변화 ····· 41

그림 2.8 PES의 기본 원리를 간략하게 보여주는 그림 ····· 43

그림 2.9 ARPES 실험의 도식 ····· 45

그림 3.1 FZ를 통해 길러진 PLCCO 단결정 막대 ····· 48

그림 3.2 두 시료의 온도에 따른 자기 감수율 실험 결과 ····· 49

그림 3.3 두 시료의 Fermi 표면과 Fermi 표면 위 점선을 따라가며 운동량에 대한 에너지 분포를 표현한 결과 ····· 52

그림 3.4 두 시료의 Nodal, Hot Spot, Anti-Nodal에서의 EDC 그래프 ··· 54

그림 3.5 초전도 상태에서 전자구조의 도핑 의존성 실험 결과 ····· 57

그림 3.6 각 운동량 지점에서 EDC의 세기를 맞추어 규격화한 그래프 ···· 58

그림 3.7 그림 3.5 (b)에서 각 도핑에 대한 EDC를 나타낸 그래프 ····· 59

그림 3.8 도핑에 따른 EDC 정점 위치 변화에 대한 분석 결과 ····· 59

그림 3.9 NSC 시료에 대한 전자구조의 온도 의존성 실험 결과 ····· 62

그림 3.10 그림 3.9 (b)에서 각 도핑에 대한 EDC를 나타낸 그래프 ····· 63

List of Tables

표 1.1 희토류 원자들의 이온 반지름과 그에 대한 모체 화합물의 격자 상수들, Tolerance Factor, 최적 도핑 영역 물질의 초전도 임계온도 ····· 12

국문초록

1911 년 수은에서 최초로 초전도성이 발견된 이후, 수많은 종류의 초전도 물질들이 발견되어왔다. 이러한 초전도체는 1957 년 발표된 BCS 이론에 의해 잘 설명되었다. 그러나 Bednorz 와 Muller 는 도핑된 구리 산화물이 30K 가 넘는 임계온도의 초전도성을 가지고 있다는 사실을 밝혀냈다. 이와 같은 물질을 고온 초전도체라 부르는데 이렇게 새롭게 발견된 초전도체는 포논에 의해 형성되는 쿠퍼쌍을 기반으로 하는 기존의 BCS 이론으로는 설명되지 않았다. 고온 초전도체는 도핑되지 않은 구리산화물기반 초전도체의 모체 화합물에서는 초전도성을 가지지 않는 대신 반강자성의 성질을 띄다가 전자나 홀과 같은 전하 운반자를 도핑하는 경우 반강자성이 점차 사라지면서 초전도체가 된다.

단순히 전하 운반자 부호의 차이만 있는 것으로 보이지만 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체는 홀도핑계의 경우와 비교하여 낮은 임계온도, 상그림 상에서의 좁은 초전도 영역과 넓은 반강자성 영역과 같이 저품질의 초전도성을 보인다. 이 때문에 처음 고온 초전도체의 발견 이후로 활발하게 연구되어왔던 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체에 비해 상대적으로 적은 주목을 받아왔다. 그러나 근 몇 년간 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 단결정 성장 및 가열 공정을 통한 시료의

품질 개선이 이루어지면서 실험적인 이해를 기반으로 이전보다 더 정확한 물성의 측정이 가능해지게 되었다. 그리하여 전자구조의 측면에서도 개선된 시료 품질에 따라 유사갭이나 Fermi 표면 위상 변화와 같은 전자구조적 특성에 대한 분석의 필요성이 제기되고 있다.

최근 표면을 보호하는 가열 공정인 Protect-Annealing 이라는 방식이 초전도 임계온도와 부피 비율의 측면에서 더 좋은 품질의 초전도성을 가진다는 것이 밝혀졌다. 이에 각분해 광전자 분광실험을 통해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 $Pr_{0.9}LaCe_{0.1}CuO_4$ 에 Protect-Annealing 를 가한 뒤, 가열 공정 의존성에 따른 초전도 및 유사갭 성질을 분석하기 위해 전자구조를 측정하였다. 그 결과 반강자성 성질이 남아있는 경우 유사갭 형태의 모양이 전자구조 상에서 강하게 나타난 반면, 충분한 가열 공정을 통해 더 나은 초전도성을 가진 시료에서는 유사갭이 관측되지 않았다.

도핑 의존성에 따른 전자구조 연구에서는 Nodal 위치에서 밴드의 Fermi 준위로부터의 갭이 도핑을 증가시킴에 따라 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 도핑을 증가시키면 밴드는 점차 Fermi 준위에 가깝게 이동하다가 최적 도핑 근처에서 홀 주머니를 형성하면서 Fermi 준위에 도달하게 되고 결국 Fermi 표면의 위상 전이가 일어난다. 반면 온도를 증가시키는 경우 Fermi 준위 부근에서 스펙트럼의 세기는 증가하지만 밴드의 위치는 그대로 머무는 모습을 보인다. 이러한 전자도핑에 의해 발생하는 Fermi 표면의 위상 변화를 Lifshitz 전이라 부르는데, 전자구조 측정 결과에 따라 첫 번째 전이가 일어나는 Lifshitz 임계점이 최적 도핑 영역 근처에 위치한다는 사실을 알 수 있다.

주요어 : 초전도, 고온 초전도체, 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체, Protect-Annealing, 전자구조, 유사갭, Lifshitz 전이

학 번 : 2015-22597

Chapter 1. Introduction

1.1. Overview

임계온도 아래에서 전기저항이 사라지는 초전도현상은 처음 발견된 이후로 미시적 관점에서 전자의 기묘한 움직임에 대한 이해를 필요로 한다는 학문적 측면과 저항에 의한 열 손실을 없앰으로써 에너지 효율을 극도로 향상시킬 수 있다는 실용적 측면 모두에서 많은 주목을 받아온 물리적 현상이다. 고온 초전도체가 발견된 이후 이 분야의 주류였던 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체에 비해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 경우 상그림 상에서 상대적으로 낮은 임계온도와 좁은 초전도 영역, 그에 반해 넓은 반강자성 영역으로 인해 적은 관심을 받아왔다. 하지만 초전도현상의 근본적인 원인을 밝혀내고자 하는 다양한 노력들이 진행되면서 여러 고유한 물성을 가지고 있는 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 연구에 대한 재조명이 이루어지고 있다. 또한 최근 들어 시료 성장 개선 및 가열 공정을 통한 고품질의 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 시료의 성장이 가능해지면서 이러한 물성 연구가 더욱 용이하게 되었다.

Chapter 1에서는 초전도 현상의 발견과 역사에 대해 요약하고, 구리산화물기반 초전도체의 일반적인 물성들에 대해 기술하였다. 그리고

그 중 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체와 비교하여 본 논문에서 다루고자 하는 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체에서 나타나는 특징과, 특별히 초전도성을 얻기 위해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 시료의 경우에서만 필수적으로 필요로 하는 가열 공정에 대해 설명하였다. 다음으로 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체에서 주로 논의되고 있는 연구 주제 및 최신 연구 동향에 대해 설명하고, 마지막으로 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ 물질의 가열 공정 및 전자구조 실험에 대한 동기와 그 의미를 설명하였다.

1.2. 초전도의 역사

1900년대 초, 기체의 액화기술이 발전하고 1908년에 상압에서 4.2K의 끓는점을 가진 헬륨을 액화시킴에 따라 극저온에서의 물성 측정이 활성화되기 시작하였다. 그러던 중 Heike Kammerlingh Onnes는 1911년 수은(Hg)의 저항을 측정하던 도중 4.19K 아래의 온도에서 갑자기 전기저항이 사라지는 현상을 발견하여 이러한 성질을 '초전도성(Superconductivity)'이라 명명하였다. 저항이 0이 됨에 따라 전력 손실이 없어지는 이 현상에 주목한 과학자들은 여러 물질에서 수은과 같은 초전도성이 나타나는 임계온도를 측정함과 동시에 초전도성에 대한 다양한 연구를 진행하기 시작했다. 그리고 1933년 Walter Meissner와 Robert Ochsenfeld는 초전도성이 나타나는 물질에 외부 자기장이 가해질 때 이를 밀어내면서 물질 내부의 자기장이 0이

된다는 사실을 밝혀냈다. 앞서 나타난 임계온도 아래에서 저항이 0이 됨과 동시에 내부 자기장이 0이 되는 현상을 초전도현상이라 정의하고, 이러한 현상이 나타나는 물질을 초전도체라 부른다.

이와 동시에 초전도현상의 원리를 이해하기 위한 노력 또한 진행되어 왔다. 처음 초전도현상이 발견된 지 약 40여년이 지난 1950년, 2차 상전이 현상에 대한 Ginzburg-Landau 이론과 Schrodinger 방정식을 결합하여 거시적인 초전도현상의 특성들에 대해 설명하는데 성공하였다. 그리고 1957년에는 John Bardeen과 Leon Cooper, Robert Schrieffer가 초전도현상을 미시적인 관점에서 설명한 BCS 이론을 발표하였다. BCS 이론에서는 초전도 상태가 되면 전자와 포논(Phonon)의

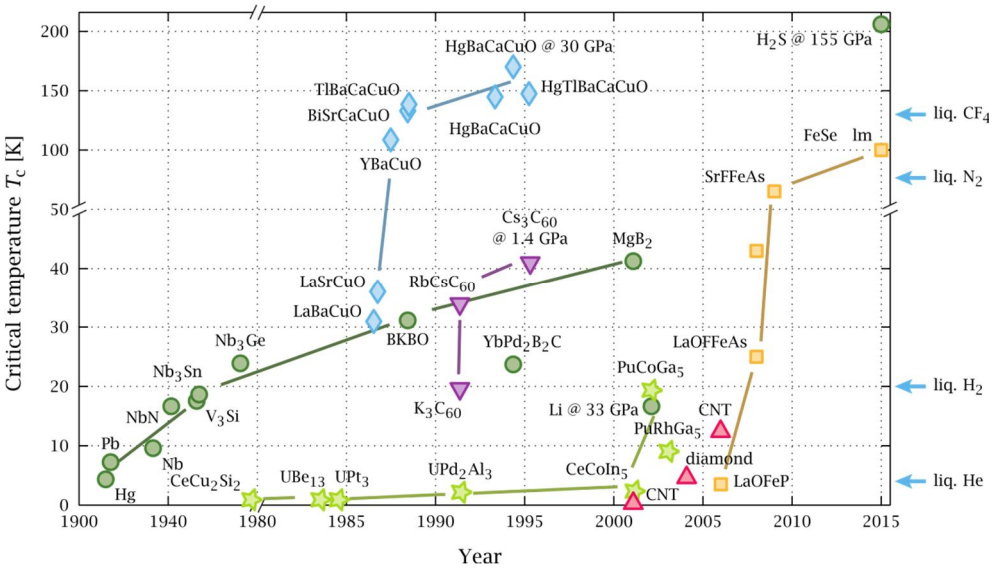


그림 1.1 초전도의 역사[1]

상호작용을 통해 두 개의 전자가 쿠퍼쌍(Cooper Pair)이라 불리는 전자쌍을 형성하며 하나의 보존(Boson) 입자처럼 고체 안에서 움직이고 이를 통해 저항이 0이 된다고 설명하였다. 그리고 이는 30K 이하의 임계온도를 가진 초전도체에 대해서 잘 들어맞는 결과를 보였다.

그러던 중 1986년 Bernord와 Muller가 La_2CuO_4에 Ba을 도핑(Doping)한 산화물에서 35K 임계온도의 초전도 현상이 나타난다는 사실을 발견하면서 새로운 고온 초전도체(High-T_C Superconductor) 영역에 대한 연구의 장이 열렸다. 그리고 얼마 뒤에는 같은 구리산화물인 $YBa_2Cu_3O_{7+y}$이 액화질소 끓는점보다 높은 90K의 임계온도를 가지는 초전도체임이 밝혀짐에 따라, 고온 초전도체는 학문적, 그리고 실용적 두 가지 측면에서 수많은 과학자들의 관심을 끌게 되었다. 현재 가장 높은 임계온도를 가지고 있는 초전도체는 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_4$로 135K의 임계온도는 압력을 가하는 경우 164K까지 증가한다.

하지만 고온 초전도체에서 나타나는 초전도성은 주로 도체에서의 초전도현상을 설명하는 이론인 BCS 이론으로는 잘 설명되지 않았다. 따라서 구리산화물기반 초전도체(Cuprate)를 대표로 하는 고온 초전도체의 원인을 이해하기 위해 다양한 연구들이 이루어졌고 그에 상응하는 많은 이론과 가설들이 만들어졌다. 전자와 포논의 상호작용을 원인으로 이야기하는 기존 초전도체와는 다르게 자성과 연관지어 쿠퍼쌍의 형성을 스핀 요동 등으로 설명하려는 노력이 많은 설득력을 얻기도 했지만, 아직까지도 고온 초전도체의 원리를 완벽하게 설명한 이론은 나타나지 않고 있다.

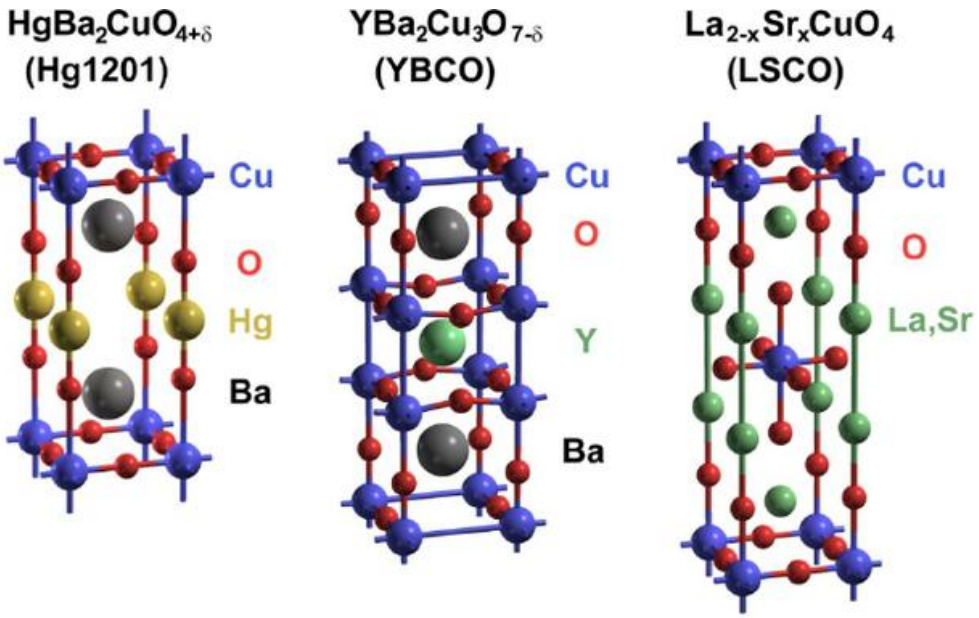


그림 1.2 주요 구리산화물기반 초전도체 물질의 결정구조[2]

1.3. 구리산화물기반 초전도체

그림 1.3와 같이 구리산화물기반 초전도체는 Cu의 $3d_{x^2-y^2}$와 O의 $2p_{x,y}$ 오비탈이 결합하면서 형성하는 CuO_2 면을 중심으로 층 구조를 가지고 있다. 결정구조 내의 CuO_2 면에서 구리 원자는 Cu^{2+}, 산소 원자는 O^{2-}를 형성하여 하나의 단위 격자(Unit Cell)에 한 개의 홀이 남게 되므로 밴드 이론(Band Theory)에 의하면 기본적으로 구리산화물기반 초전도체 산화물은 홀을 전하 운반자로 가지는 도체이어야 한다. 하지만 전자들간의 Coulomb 상호작용에 의한 강한 척력 때문에 전하 운반자의 위치가 국소화되면서 결국 절연체가 되는데

이러한 물질을 Mott 절연체 (Mott Insulator)라 부른다. 구리산화물기반 초전도체의 모체 화합물(Parent Compound)은 이렇게 Cu 원자 주변에 국소화된 전자들의 자기 모멘트가 반강자성(Antiferromagnet)의 형태로 정렬하면서 반강자성 Mott 절연체의 특징을 지니게 된다.

이때 CuO_2 면과 면 사이 층에 위치하는 원자들을 다른 원자로 치환하거나 결정 내부에 존재하는 산소의 양을 증가 혹은 감소시키는 방식으로 부가적인 전하 운반자들을 만들어주면 물질은 도체의 성질을 가지게 된다. 결정 내 원자를 다른 원자가전자 수의 원자로 치환하는 도핑의 경우 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$를 예로 들어보면 모체 화합물인 La_2CuO_4에서 La 원자 위치에 대신 Sr를 위치시키는 경우 3가로 존재하는 La^{3+}가 2가의 Sr^{2+}로 치환되면서 홀이 생겨난다. 이렇게 원자의 치환을 통해 생성된 홀이 CuO_2 면으로 공급되면서 초전도성이 나타나는데 핵심적인 역할을 하게 된다. 즉, 전하 운반자가 늘어날수록 반강자성 Mott 절연체의 성질이 약화되면서 초전도성이 점점 생겨나게 되는 것이다. 이렇게 전하 운반자의 양의 증가에 따른 반강자성의 약화, 그리고 초전도성의 발현은 그림 1.4과 같이 상그림(Phase Diagram)으로 도식화하여 나타낼 수 있다.

그림 1.4에서 x축은 전하 운반자가 도핑된 정도를, y축은 상변화가 일어나는 절대온도를 의미한다. 그림의 오른쪽의 홀 도핑의 경우를 보면 도핑이 증가할수록 반강자성의 임계온도(T_N)가 점점 감소하다가 결국 사라지게 되고 조금 더 도핑을 늘린 지점부터 초전도현상이 발현되는 것을 볼 수 있다. 도핑을 더욱 늘릴수록 증가하는 초전도 임계온도(T_C)는 0.15 부근에서 최댓값을 가졌다가 다시 감소하면서 결국 사라지게 되면서, 상그림 상에서 돔(Dome)의 형태로 나타난다. 이것이 고온 초전도체가 가지는 전형적인 상그림의 특징이다.

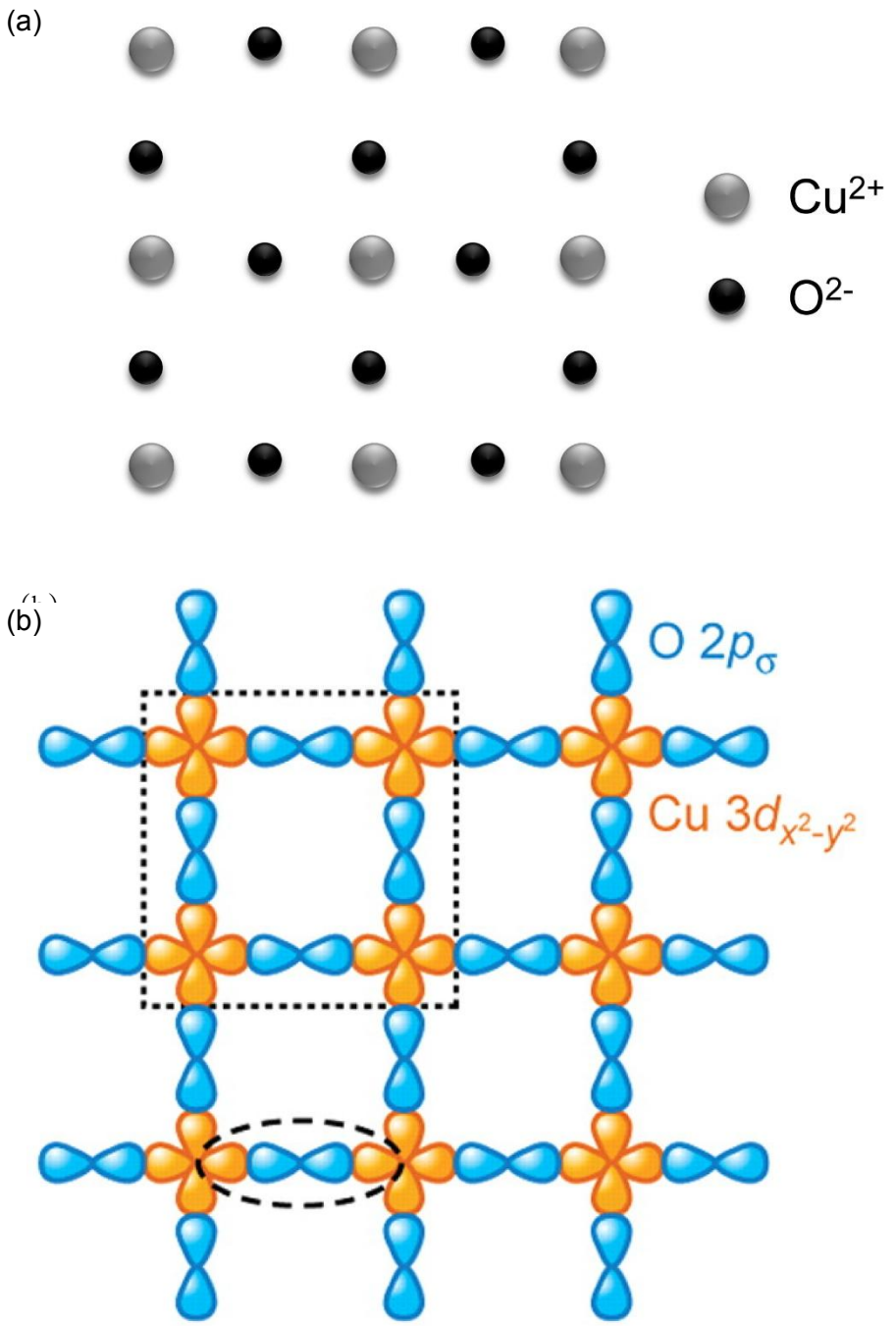


그림 1.3 (a)결정구조의 공통적 특징인 CuO_2 면, (b)CuO2 면을 구성하고 있는 Cu와 O 원자의 오비탈 결합 형태[3]

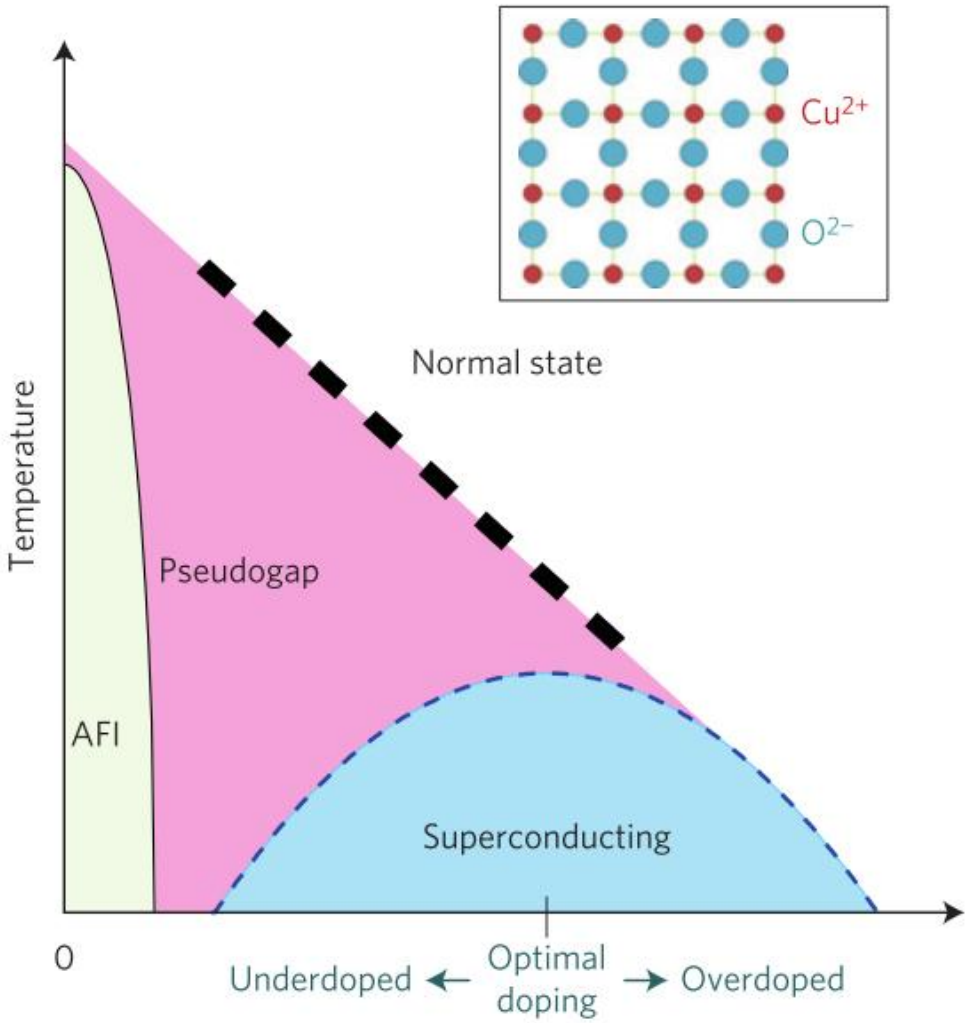


그림 1.4 구리산화물기반 초전도체의 도핑에 대한 상그림[4]

처음으로 발견된 구리산화물기반 초전도체 물질 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (LBCO)를 비롯하여 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (LSCO), 액화질소의 끓는점보다 높은 임계 온도를 가지고 있는 $YBa_2Cu_3O_{7+y}$ (YBCO), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ (BSCCO)와 현재까지 가장 높은 임계온도의 고온

초전도체 물질로 알려져 있는 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_4$까지 현재까지 주로 연구된 물질들은 반강자성 Mott 절연체인 모체 화합물에 홀을 전하 운반자로 도핑하여 초전도성을 발현시킨 홀도핑계 초전도체이다. 따라서 지금까지 활발하게 연구되어 온 구리산화물기반 초전도체는 대부분 홀도핑계 물질이었다. 이에 비해 반대 부호의 전자를 전하 운반자로 가지는 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체는 상대적으로 적은 관심을 받아왔다.

1.3.1. 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체

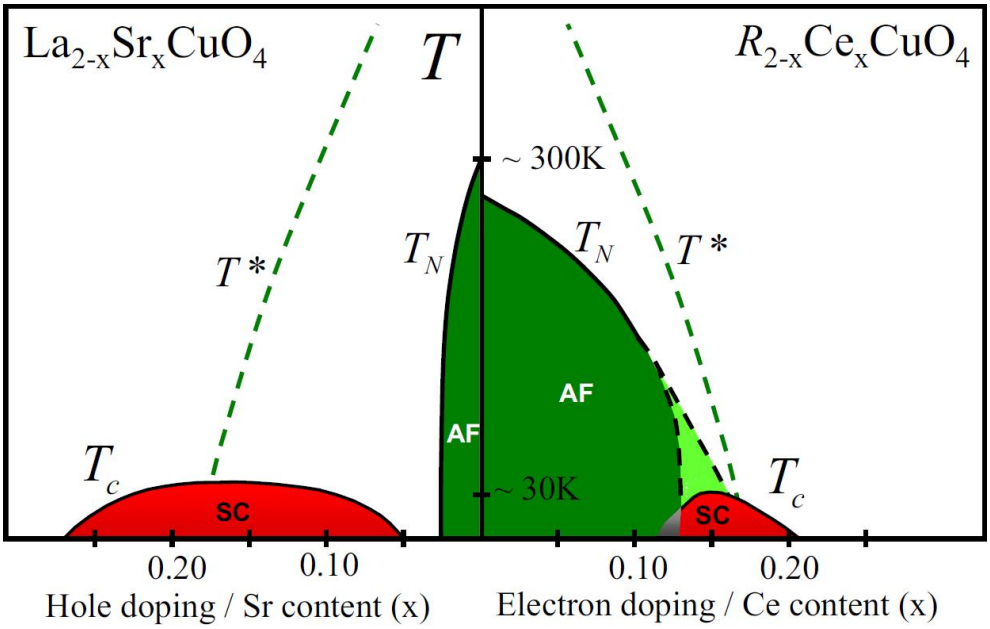


그림 1.5 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$와 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$의 상그림 비교[5]

전자도핑계 구리산화물기반 초전도체는 가장 대표적인 Perovskite 구조에서 희토류 원자들이 포함된 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu)와 $R_{2-x}Th_xCuO_4$ (R = Pr, Nd), 무한층(Infinite-Layer) 초전도체인 $Sr_{1-x}La_xCuO_4$, YBCO의 전자도핑 형태라 할 수 있는 Yttrium 기반 초전도체, 이렇게 크게 세 가지 분류로 나눌 수 있다. 이 중 주로 연구되어 온 물질은 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO)로, 앞서 살펴본 La_2CuO_4 (LCO)와 같이 Nd_2CuO_4 (NCO)를 Ce로 도핑시키게 되면 3가의 Nd^{3+}가 4가의 Ce^{4+}로 치환되면서 결정 내에 전자가 생겨나면서 초전도성이 형성된다. 이렇게 구조적으로 홀도핑계 초전도체와 유사성이 있어 보이지만 비교적 적은 주목을 받아온 이유는 상그림에서 나타나는 물성의 차이에서 확인할 수 있다.

그림 1.5 상그림의 왼쪽 전자도핑계 초전도체의 경우를 보면 홀도핑계 물질과 비교해 반강자성의 도핑 영역이 훨씬 넓은 것을 확인할 수 있다. 반면 초전도성이 나타나는 도핑 영역은 더 좁을뿐더러 임계온도도 상대적으로 많이 낮다. 게다가 상그림 내에서 보다시피 두 바닥 상태인 반강자성과 초전도가 겹치는 영역이 존재하여 이를 두고도 많은 논쟁이 있어왔다. 이러한 대비되는 물성이 나타나는 이유는 전자도핑의 경우 전하 운반자가 더 국소적으로 존재하게 되고 전자의 추가적인 유입이 비자성 이온들에 의해 희석되면서 물질의 반강자성을 약화시키는데 방해가 되기 때문인 것으로 보는 관점이 있다. 기본적으로 임계온도도 많이 낮을뿐더러 이렇게 두 바닥 상태가 겹치는 부분에서 나타나는 물성의 불확실성 때문에 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체에 비해 연구가 활발히 진행되지 않아왔다.

1.3.2. 구조 및 특성

NCCO와 LSCO는 크게는 같은 Perovskite 구조를 가지고 있지만 결정구조적으로 약간의 차이를 보인다. 그림 1.5와 같이 *T*−구조라 불리는 형태를 가지고 있는 LSCO와 다르게 NCCO는 *T'*−구조를 가지는데 가장 특징적인 차이점은 바로 구리 원자를 둘러싸고 있는 산소 원자의 수이다. *T*−구조의 경우 산소 원자가 in−plane의 네 방향에서

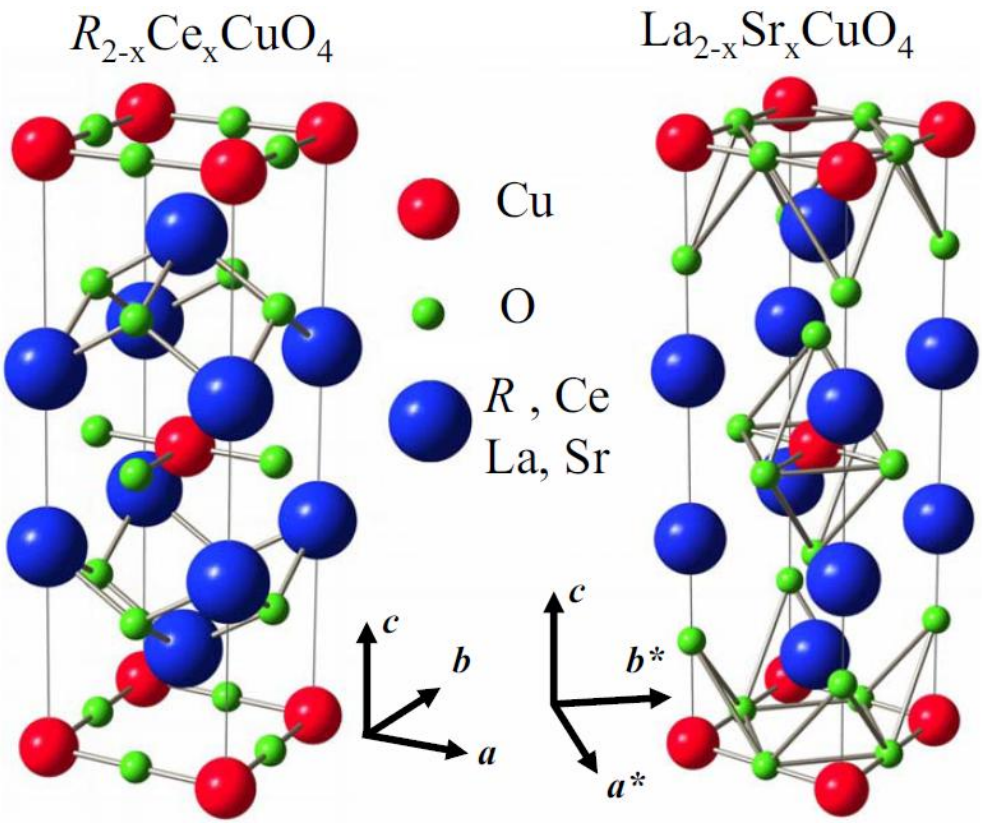


그림 1.6 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$의 *T'*−구조(왼쪽)와 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$의 *T*−구조(오른쪽) [5]

구리 원자를 둘러쌈과 동시에 위 아래로도 구리 원자와 결합함으로써 구리와 산소 원자가 팔면체 구조를 이루고 있는 반면 T'-구조는 in-plane에만 산소 원자가 존재하게 된다. 이 때문에 CuO_2 면 위의 R-O 면이 존재하지 않으므로 a/b 축의 격자 상수가 T-구조에 비해 상대적으로 줄어드는 반면 c축의 격자 상수는 늘어나는 특징을 가진다.

이러한 구조적 차이는 Tolerance Factor라는 값에 의해 결정된다. Tolerance Factor t는

$$t \equiv (r_R + r_O) / \sqrt{2}(r_{Cu} + r_O)$$

로 표현되는데, CuO_2 면과 면 사이 층에 위치하는 희토류 원자 이온의 반지름이 주요한 요소로 작용한다. T-구조에서 희토류 원자 이온의 반지름이 줄어들어 R-O 결합의 간격이 줄어들게 되면 CuO_2 면 위에 존재하는 R-O 면에 압력이 가해지게 되고, 결합의 간격이 더욱 작아지면서 압력이 점점 더 세지면 결국 T'-구조로의 변형이 이루어지게 되는 것이다. Tolerance Factor는 이러한 R-O 결합에

	La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Ce^{4+}
Ionic radius (Å)	1.30	1.266	1.249	1.219	1.206	1.193	1.11
a (Å)		3.9615	3.942	3.915	3.901	3.894	
c (Å)		12.214	12.16	11.97	11.90	11.88	
T		0.856	0.851	0.841	0.837	0.832	
$T_{c,max}$ (K)		22	24	20	13	0	

표 1.1 희토류 원자들의 이온 반지름과 그에 대한 모체 화합물의 격자 상수들, Tolerance Factor, 최적 도핑 영역 물질의 초전도 임계온도[5]

작용하는 압력의 정도를 나타내는 값이라 할 수 있다. 란탄족 희토류 금속에서 원자번호가 가장 낮은 La부터 원자번호가 증가할수록 원자핵의 인력이 강해지면서 이온 반지름이 감소하게 되므로 Tolerance Factor 값이 감소하게 되고, 이때 Tolerance Factor가 $t > 0.86$인 경우 T-구조를, $0.83 < t < 0.86$인 경우 T'-구조를 갖는다. 이에 따르면 LCO의 결정구조는 일반적인 Perovskite의 T-구조 형태를 띄지만 희토류 원자의 원자번호가 그보다 높은 Pr_2CuO_4 (PCO)부터는 T'-구조를 가지게 된다.

PCO의 Pr보다 원자번호가 큰 란탄족 희토류 원자의 구리산화물은 T'-구조를 갖지만 원자번호가 증가하면 구조 내에서 작용하는 압력이 커지고 Cu-O 결합을 포함한 원자간 거리가 좁아지게 되므로 더욱 불안정해진다. 따라서 PCO보다 안정적인 T'-구조 물질로 산화물의

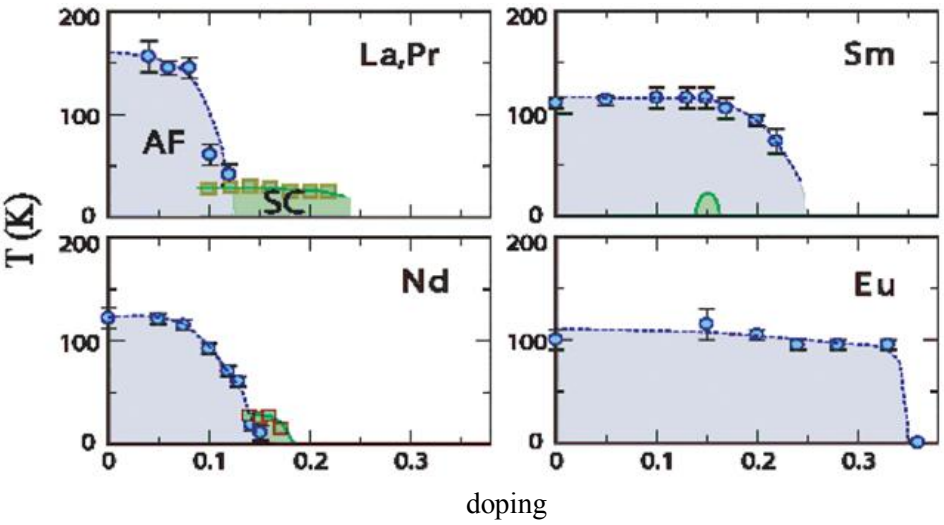


그림 1.7 희토류 원자에 따른 초전도체의 상그림[6]

희토류 원자 자리에 Pr과 그보다 이온 반지름이 큰 La를 같이 넣은 $PrLaCuO_4$ (PLCO)가 고안되었다. PLCO의 경우 비교적 구조의 불안정성도 적을뿐더러 자기 모멘트가 작은 La 원자가 포함되면서 희토류 원자로부터의 자기 모멘트에 의한 영향도 줄어들어 물질의 자성을 억제하는 데에도 장점이 있다. 그림 1.7을 보면 구리산화물기반 초전도체에서 희토류 물질의 원자번호가 커질수록 반강자성의 영역이 점점 넓어짐과 동시에 초전도 영역은 줄어들다가 결국 사라지는 것을 볼 수 있는데, 원자번호가 큰 물질일수록 자기 모멘트가 커짐과 동시에 원자간 거리가 가까워지므로 자기 모멘트와의 상호작용도 증가하게 되는 영향으로 생각할 수 있다. 반면 Pr와 La가 포함된 산화물에 Ce를 도핑한 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ (PLCCO)의 경우 상대적으로 좁은 반강자성 영역, 높은 초전도 임계온도와 함께 초전도성도 다른 물질에 비해 훨씬 넓은 도핑 영역에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

T-구조와 *T'*-구조의 가장 특징적인 차이는 CuO_2 면에서 Cu 원자 위아래에 위치하는 산소 원자(Apical Oxygen, AO)의 존재 여부라 할 수 있다. 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체는 기본적으로는 구리 원자 위아래 방향으로 산소 원자가 존재하지 않지만 시료를 성장시키는 과정 중 고온에서 물질이 합성되고 결정을 이루는 과정에서 산소가 부가적으로 유입되면서 구리 위아래에 산소 원자가 불안정하게 위치할 수 있다. 이 때문에 *T'*-구조는 *T*-구조에 비해 단결정 시료 합성 과정에서도 결정이 생성되기 어려운데, 초전도성을 만들기 위해 모체 화합물에 Ce를 도핑하는 경우 구조가 더욱 불안정해지면서 더욱 까다로운 성장 조건을 필요로 하게 된다. 또한 Ce이 도핑된 초전도체 시료는 막 성장된 원시료(As-grown)의 경우 부가적으로 유입된 AO의 영향 등으로 시료의 결정 자체가 안정적이지 않아 초전도성을 띄지

않는다. 따라서 이러한 원시료는 가열 공정(Annealing) 등의 과정을 거친 뒤에야 초전도성을 가지게 된다.

1.3.3 전자구조적 특징

구리산화물기반 초전도체 물질은 절반이 차 있는 구리의 최외각 오비탈인 $3d_{x^2-y^2}$와 산소의 $2p_{x,y}$이 혼성 결합(Hybridization)을 통해 전자구조를 이루고 있다. 이를 Fermi 에너지에서의 전자구조 형태를 나타낸 Fermi 표면(Fermi Surface)으로 보면 그림 1.8 (a)와 같이 Brillouin 영역의 가운데인 감마(Γ)를 중심으로 네 개의 호 모양 밴드(Band)가 나타나있는 모습을 보인다. 그리고 호 안쪽의 색으로

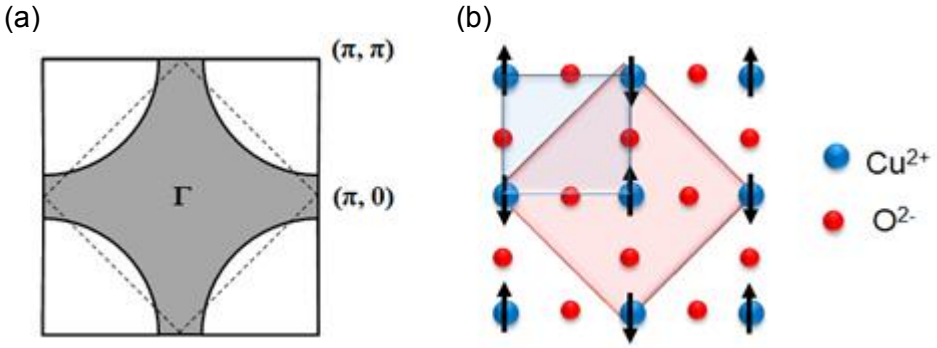


그림 1.8 (a)구리산화물기반 초전도체의 기본적인 Fermi 표면 형태, (b)실공간에서 CuO_2 면의 격자구조

칠해진 부분이 Fermi 에너지 상에서 전자가 실제 존재하는 Fermi 표면의 넓이가 되어, 홀 혹은 전자를 도핑하면 저 면적이 더 작아지거나 커지게 된다.

그림 1.8 (b)의 파란색 사각형이 CuO_2 면의 단위 격자로 이에 대응되는 Brillouin 영역이 그림 1.8 (a)에 해당한다. 이때 CuO_2 면이 반강자성의 특성을 가지므로 최인접 Cu 원자간의 스핀에 의한 자기 모멘트의 방향은 서로 반대가 된다. 따라서 그림 1.8 (b)의 빨간색 사각형과 같이 단위 격자를 설정하여야 자성을 고려한 단위 격자가 된다. 실공간의 크기가 커지면 고체의 운동량 공간인 역격자(Reciprocal Lattice)의 크기는 역으로 작아지므로 자성에 의해 단위 격자의 면적이 $\sqrt{2}X\sqrt{2}$로 2배가 되면 Brillouin 영역의 크기는 그림 1.8 (a)의 점선과 같이 $1/\sqrt{2}$ X $1/\sqrt{2}$로 1/2배로 작아진다.

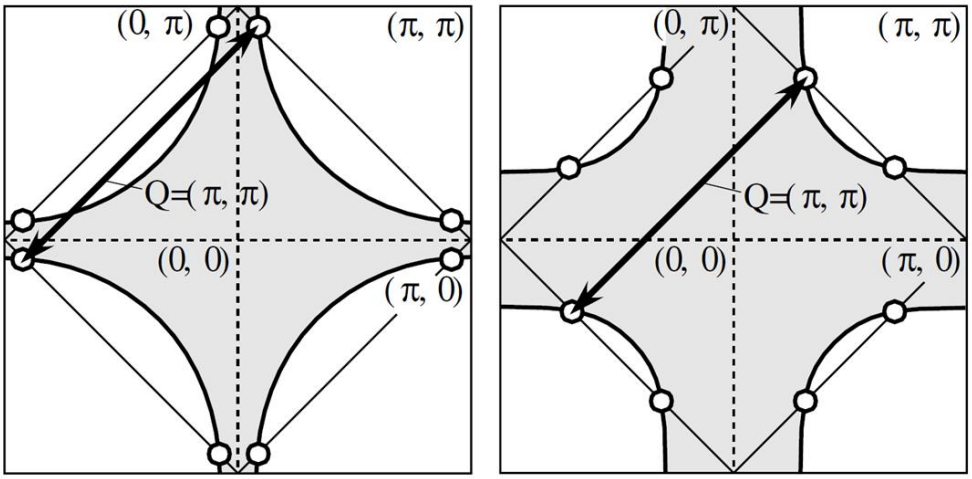


그림 1.9 홀도핑계(왼쪽)와 전자도핑계(오른쪽) 구리산화물기반 초전도체의 Fermi 표면과 자성에 의한 밴드 스펙트럼 상쇄[7]

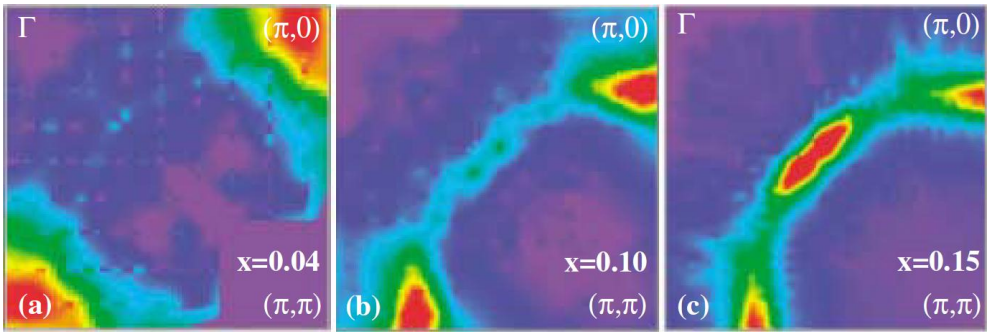


그림 1.10 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 Fermi 표면 측정 실험 결과 [8]

또한 이렇게 Brillouin 영역이 자성 등에 의해 1/2배가 되면 그림의 점선을 중심으로 밴드가 접히면서 점선에 대칭적으로 밴드가 나타나게 된다. 원래 밴드와 자성에 의해 생성된 밴드가 점선에서 서로 만나면 혼성 결합을 이루면서 Fermi 표면에서 밴드 스펙트럼은 줄어들게 된다. 그림 1.9의 Brillouin 영역의 각 사분면에 대각선들이 반강자성 효과에 의해 작아진 새로운 Brilloin 영역의 경계선들이고 이와 Fermi 표면의 밴드가 겹치는 흰 색 원으로 표시된 부분에서 스펙트럼의 상쇄가 일어나게 되는 것이다.

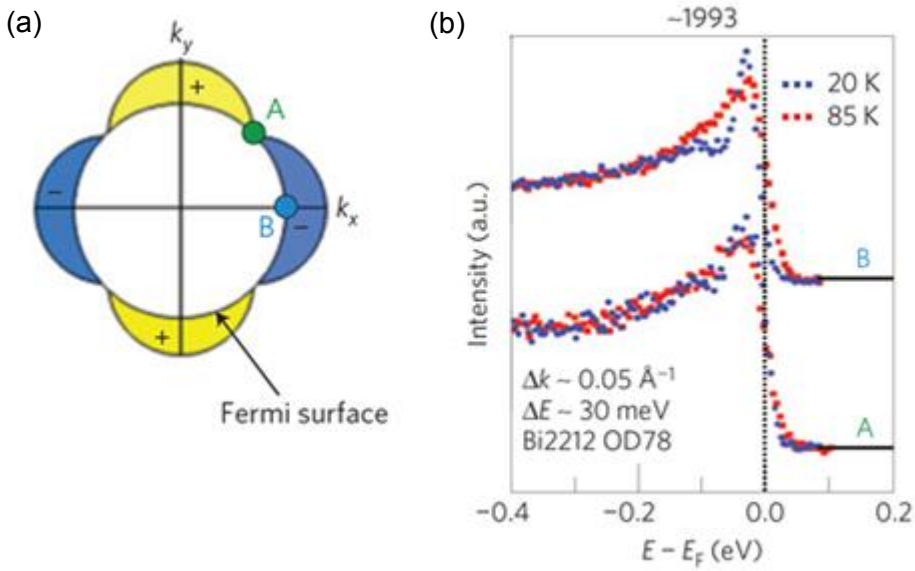


그림 1.11 (a) *d*−wave 갭 대칭성 도식[4], (b)Nodal(A)과 Anti−Nodal(B)에서 에너지 분포 곡선 실험 결과[9]

이때 Fermi 표면의 크기가 작은 홀도핑계 물질은 Brilliouin 영역의 가장자리 부근에서 밴드와 반강자성에 의한 경계선이 만나지만 전자도핑의 경우 그림 1.9의 오른쪽과 같이 Fermi 표면을 이루고 있는 호의 중간과 가까운 지점에서 겹침이 나타나게 된다. 그림 1.10의 전자구조 측정 실험결과를 통해서 이를 더 명확하게 파악할 수 있는데 왼쪽부터 도핑을 증가시킬수록 전하 운반자의 양이 늘어나면서 점점 호의 모양에 가까워지는데 오른쪽의 최적 도핑 영역에 가까운 x=0.15 물질의 실험 결과에 대해서도 완전한 호의 모양이 아니라 위에서 언급한 효과에 의해 중간에 밴드 스펙트럼이 줄어들어 있는 모습을 확인할 수 있다. 이렇게 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체에서 반강자성과의 상호작용을 통해 Fermi 표면 위의 밴드 스펙트럼이 줄어든 지점을 'Hot Spot' 이라 부른다.

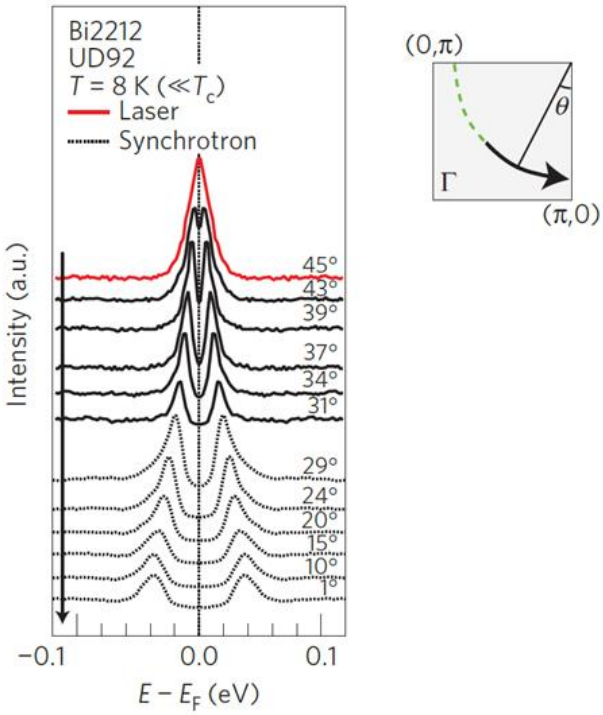


그림 1.12 BSCCO의 초전도 임계온도 아래에서 운동량에 따른 갭 대칭성 실험 결과[10]

또 다른 구리산화물기반 초전도체의 특징적인 전자구조적 성질 중 하나는 초전도갭 대칭성이다. 물질이 임계온도 아래에서 초전도성을 가지게 되면 Fermi 에너지 근처의 있는 전자들이 쿠퍼쌍을 이루면서 보존 입자의 성격을 띄는데 그 때문에 페르미온(Fermion)인 전자를 측정하는 실험에서는 쿠퍼쌍을 이룬 입자를 측정할 수 없으므로 Fermi 에너지 근처에서 마치 에너지 갭이 열린 것과 같은 결과를 얻게 되는데 이를 초전도 갭(Superconducting Gap)이라 부른다. BCS 이론으로 설명되는 최외각 오비탈이 s−오비탈인 기존의 도체 형태의

초전도체에서는 s-오비탈의 등방적(Isotropy)인 성격에 따라 이러한 초전도 갭이 Fermi 표면의 모든 영역에서 열린다. 반면 구리산화물기반 초전도체와 같이 최외각 오비탈이 d-오비탈인 경우 파동함수 위상의 부호가 반대가 되는 그림 1.11 (a)의 A와 같은 지점에서 갭이 0이 되었다가 B로 갈수록 점점 커지는 형태의 초전도 갭이 나타나고, 이를 계산해보면 Fermi 표면 위에서 코사인 함수를 따르는 파동과 같은 모양의 갭 대칭성을 갖게 된다. d-오비탈의 성질에 따라 위와 같은 형태의 갭 대칭성을 따르는 초전도체를 d-wave 초전도체라 부른다. 그리고 이러한 물질들의 Fermi 표면에서 A와 B 지점을 갭의 모양에서 파동의 절(Node)과 배(Antinode)와 같은 지점이라 하여 각각 Nodal과 Anti-Nodal으로 지칭한다.

그림 1.11 (b)는 BSCCO의 전자구조에서 한 운동량 위치의 에너지에 대한 전자의 세기를 나타낸 에너지 분포 곡선(Energy Distribution Curve, EDC) 실험 결과이다. Nodal과 Anti-Nodal 위치에서 각각 초전도 임계온도(78K) 아래인 20K와 85K에서 측정된 결과를 비교해보면 Nodal에서는 Fermi 준위(Fermi Level) 근처 스펙트럼의 Fermi 끝머리(Fermi Edge) 위치가 임계온도 위와 아래에서 크게 차이 나지 않는 것으로 보이지만 Anti-Nodal에서는 임계온도 아래 20K에서 Fermi 끝머리가 조금 밀려나면서 30meV 정도 크기의 갭이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이후 전자구조 측정 실험이 보다 발전되면서, 그림 1.12의 실험 결과와 같이 BSCCO의 전자구조에서 초전도 상태일 때 운동량에 따라 갭이 점점 닫히는 모습을 Synchrotron과 레이저를 사용하여 엄밀하게 측정하는데 성공했다.

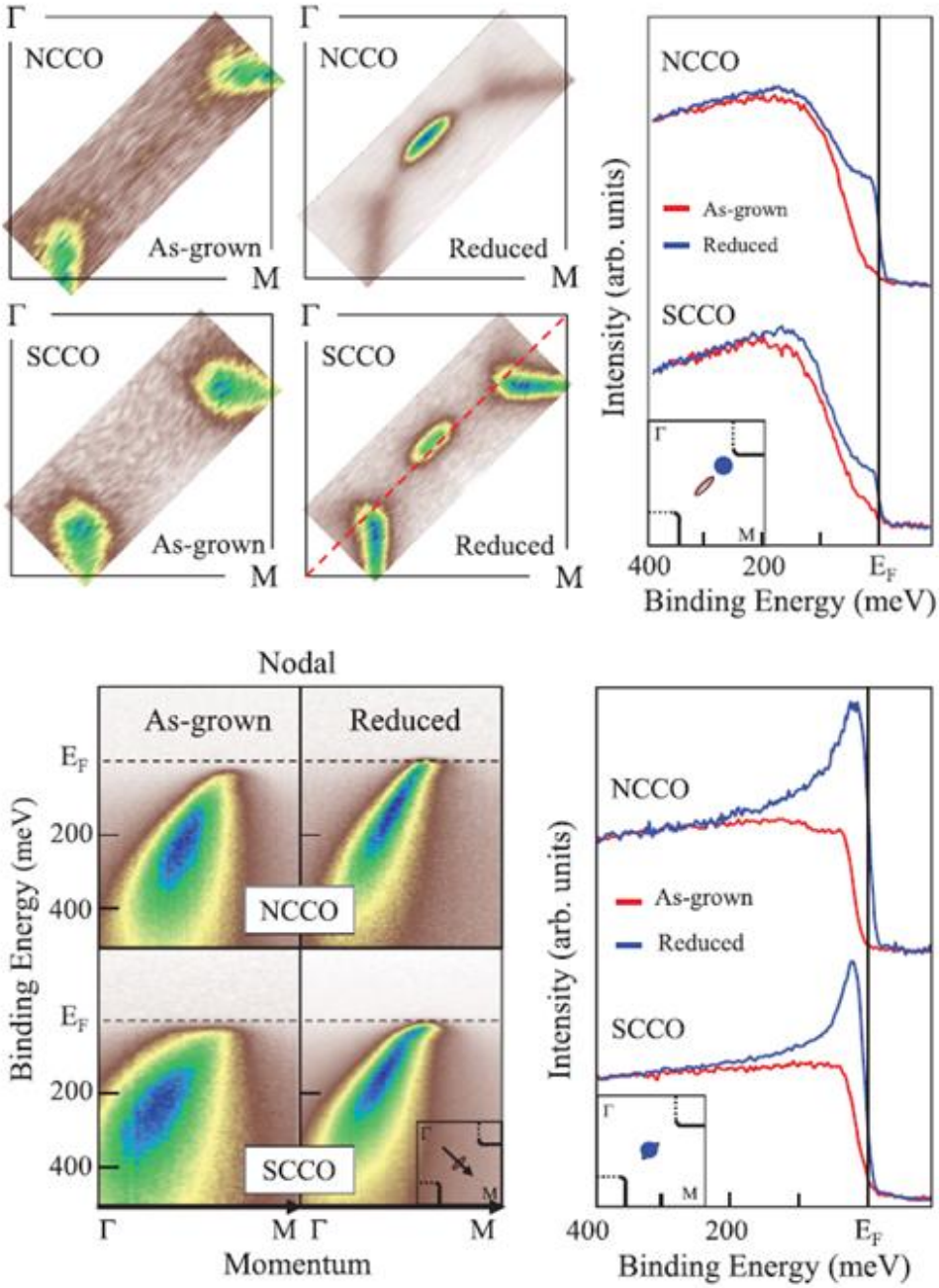


그림 1.13 $Nd_{2-x}Ce_xCuO4$(NCCO), $Sm_{2-x}Ce_xCuO4$(SCCO)의 원시료(As-grown)와 가열 공정 후(Reduced) 전자구조 실험 결과 비교[11]

1.4. 시료의 가열 공정

전자도핑계 구리산화물기반 초전도체만이 가지는 현상론적인 특징으로는 가열 공정의 필요성이 있다. 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체의 경우, 시료를 성장한 직후 바로 초전도성을 가지는 반면, 전자도핑계 구리산화물 기반 초전도체의 경우 막 성장된 원시료는 초전도성을 띄지 않을뿐더러 다른 물성도 정확하게 측정되지 않는 경향을 보인다. 이것은 위에서 언급했듯이 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 T'-구조의 특성 때문에 시료의 결정구조가 어느 정도 불안정하게 형성되면서 나타나는 영향 때문으로 보인다.

따라서 원시료를 가열하는 과정을 통해 시료의 초전도성을 비롯한 여러 물성에 대해 보다 확실한 정보를 얻을 수 있게 된다. 그림 1.13은 NCCO와 $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$(SCCO)의 전자구조 실험 결과이다. 위의 가열 공정 이전과 후에 측정한 Fermi 표면 결과를 비교해보면 원시료(As-grown)에서는 큰 배경 잡음의 영향으로 밴드도 뿌옇게 관측되는데 비해, 가열 공정 후(Reduced)의 결과에서는 배경 잡음(Background Noise)이 많이 제거됨과 동시에 밴드도 보다 선명하게 보이는 것을 확인할 수 있다. 아래 전자 운동량에 대한 에너지의 분포 역시 가열 후에 더 뚜렷한 측정 결과를 보여준다.

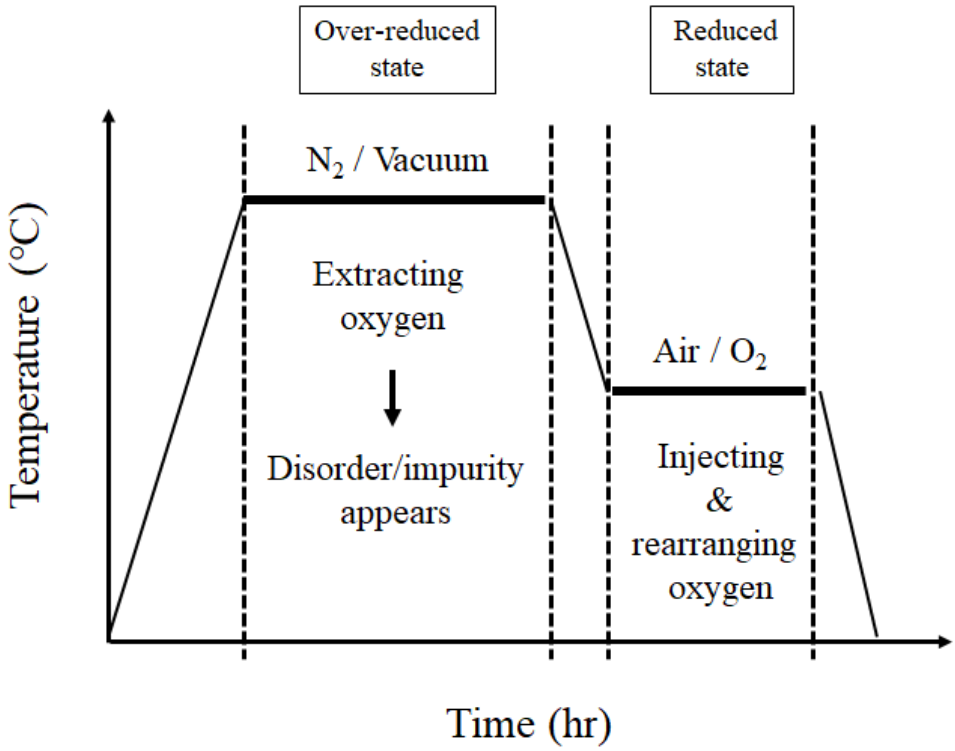


그림 1.14 가열 공정의 두 단계 과정

전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 원시료의 질적인 부분이 홀도핑계 물질와 비교하여 좋지 못한 미시적인 이유는 시료가 성장하며 결정이 형성되는 중에 T'-구조의 비어있는 구리 원자 위아래 AO 위치에 부가적으로 산소가 들어가기 때문으로 생각해볼 수 있다. 따라서 가열 공정을 거치면서 구조상 불안정하게 존재하는 AO를 제거함으로써 결정이 완전하게 T'-구조를 형성할 수 있게 되고 시료의 초전도성 및 물성의 개선이 이루어지는 것이다. 결국 가열 공정의 핵심은 결정 내의 과다 유입된 산소를 빼내는 것이라 할 수 있다. 이를 위해 다양한 가열 공정 방법이 논의되어 왔다.

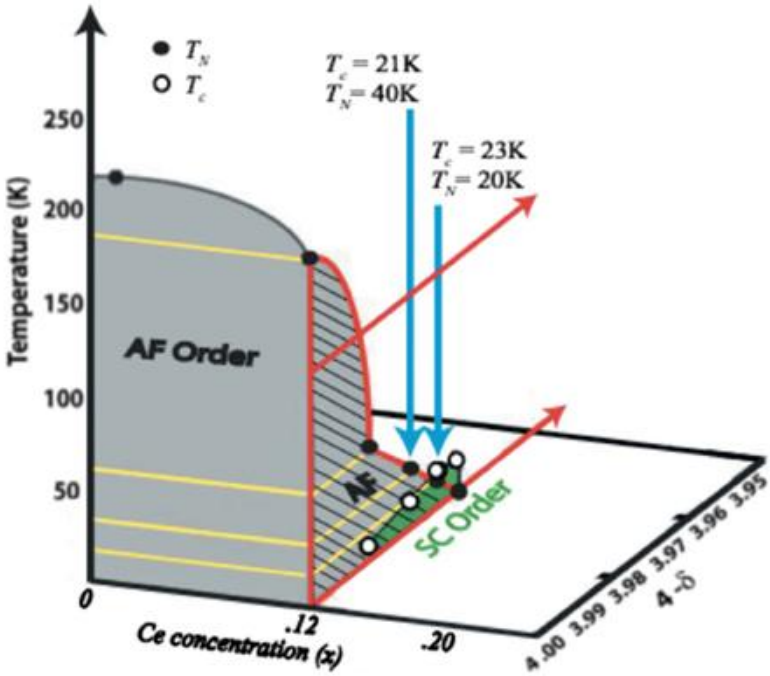


그림 1.15 산소의 양을 변수로 포함하는 상그림[12]

우선 결정 내에 존재하는 산소 원자를 바깥으로 빼내야 하므로 가열이 이루어지는 중에 시료가 접촉하는 외부 환경을 산소 분압이 적게 만들어 주는 것이 가열 공정의 핵심이라 할 수 있다. 가장 일반적으로 사용되는 방법은 질소 공기로 화로 안의 관을 채운 뒤 시료를 가열하는 방식이다. 혹은 관 내부를 진공으로 만들어 산소 분압을 줄인 후 가열하는 경우도 있지만 외부 공기의 전체 기압이 낮아지면 시료의 결정 안의 산소 원자뿐만 아니라 결정 자체가 분해될 위험이 있다. 그렇기에 접근성과 반응성 면에서 좋을뿐더러 시료가 접촉하는 환경을 상압 상태로 유지한 채 가열할 수 있어 결정에도 보다 안정적이기에 더욱 선호되었다.

이렇게 가열이 이루어지고 나면 시료에서 산소 및 불순물이 어느 정도 제거되지만 아무래도 800~900℃ 가량의 높은 온도에서 가열되므로 산소 원자가 과도하게 빠져나가면서 구조가 여전히 어느 정도 안정되지 못한 부분이 있을 수 있다. 이 때문에 대기 환경이나 혹은 산소 분압이 높은 상태에서 이전 단계보다 비교적 낮은 온도인 400~500℃ 가량으로 가열하면서 과도하게 빠진 산소를 보충하거나 기존 시료 내부의 산소를 재정렬하는 과정을 통해 결정구조를 더욱 안정적으로 만드는 과정을 추가적으로 거치게 된다. 이렇게 두 단계의 가열 공정을 거치고 나면 비로소 시료가 초전도성을 얻게 된다. 결국 결정 내의 산소 원자가 물성에 중요한 영향을 끼치게 되므로 그림 1.15와 같이 가열 공정에 따른 산소의 양을 변수로 포함시키는 형태의 상그림을 이용하여 물성의 변화를 나타내기도 한다.

1.5. 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 최신 연구 동향

앞에서 살펴본 물성의 한계, T'-구조의 불안정성에 의한 결정 성장의 어려움, 성장 후 필요로 하는 가열 공정의 까다로움 등 때문에 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체는 그 동안 많은 연구가 진행되지 않았다. 그러나 최근 다양한 방면으로 시료의 질적인 개선이 이루어지면서 전자도핑계 물질에 대한 재조명이 이루어지고 있다. 많은 연구를 통해 고품질 단결정의 성장이 가능해졌고 산소 분압을 줄인

상태에서의 가열 공정의 방식에 많은 발전이 이루어진 덕분에 물성의 비교적 명확한 측정과 분석도 용이하게 되었다.

특히 가열 공정을 통해 시료의 산소를 제거하는 과정은 구조 내의 산소의 양이 변화하면서 전하 운반자의 양에도 영향을 주므로 보다 중요하게 다루어져야 한다는 점이 논의되기 시작했다. 그에 따라 질소 환경에서 시료를 가열하는 기존의 방법과 함께 시료를 물질의 다결정 분말(Polycrystal Powder)로 덮은 뒤 주변을 진공 환경으로 만드는 방식으로 산소 분압을 낮춘 후 가열하는 Protect-Annealing 방법이

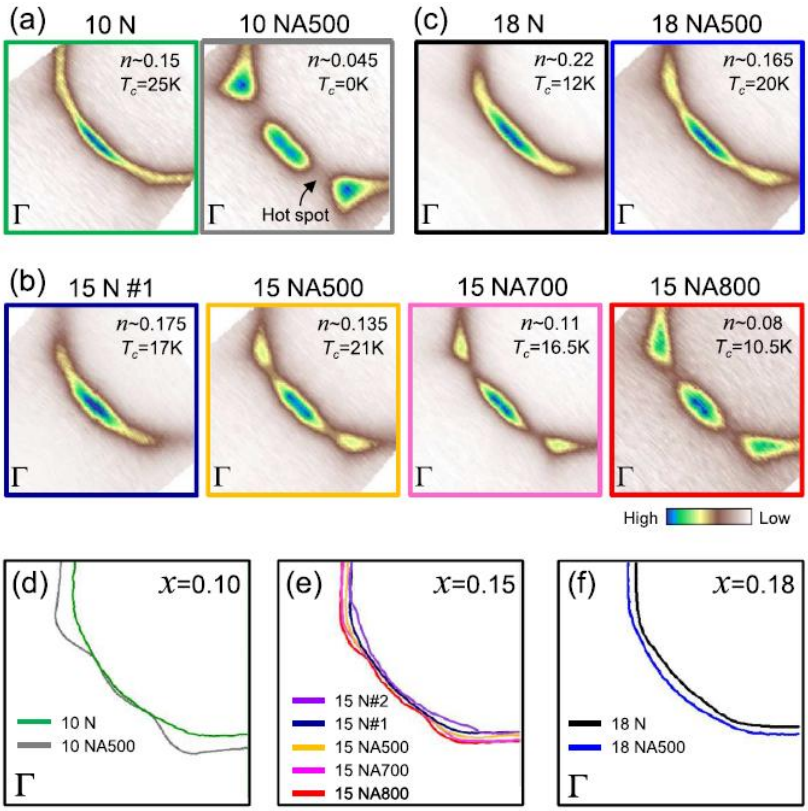


그림 1.16 (a)-(c)여러 도핑 시료의 가열 정도에 따른 Fermi 표면 모양, (d)-(f)각 시료의 실험 결과에 따른 Fermi 표면 넓이[13]

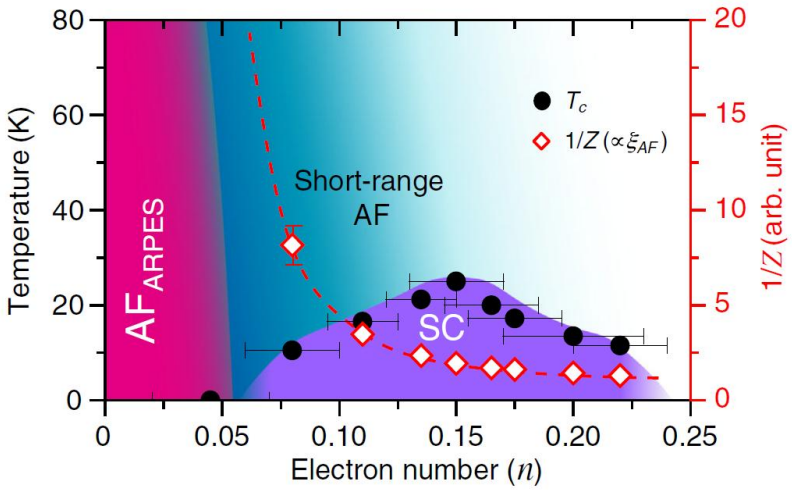


그림 1.17 전하 운반자 양을 기반으로 한 새로운 상그림[13]

고안되기도 했다. 게다가 산소가 구조 내에서 제거되면 전하 운반자인 전자의 양이 도핑에 의해 생성된 양보다 더 많아질 수 있으므로 기존의 도핑된 정도를 통해 전하 운반자의 양을 파악하는 형태보다 더욱 엄밀한 방식이 필요할 것으로 생각되었다.

이에 Luttinger Theorem을 이용하여 전자구조를 통해 물질의 전하 운반자의 양을 측정하는 방식이 고안되었다. Luttinger Theorem에 의하면 Fermi 표면의 크기는 고체 내 전자의 양과 직접적으로 비례하게 된다. 따라서 Brillouin 영역의 크기에 대비하여 Fermi 표면의 크기의 비율을 측정하면 실질적인 전하 운반자의 양을 알 수 있게 되는 것이다. 그림 1.16의 실험에서는 PLCCO 단결정 시료들을 질소 환경에서 가열한 후 공기 중에서 각각 다른 온도로 한 번 더 가열하여 산소의 양을 다르게 만들어 Fermi 표면의 크기 분석을 통해 서로 다른 가열

조건 하에서 시료의 실제 전하 운반자의 양을 측정한 실험이다. 그림 아래쪽에 피팅(Fitting)을 통해 여러 시료에 대해 Fermi 표면의 크기를 나타낸 그림을 보면 Ce의 도핑된 양인 x가 같은 경우에도 가열 조건에 따라 전하 운반자의 양이 서로 다르게 존재하는 것을 확인할 수 있다.

이에 따르면 그 동안의 Ce가 도핑된 정도를 기준으로 상그림 실제 시료 내의 전하 운반자의 양을 나타내지 못하므로 더욱 엄밀하게 측정된 전하 운반자의 양에 대한 상그림의 재구성이 이루어져야 할 것으로 요구되었다. 그리하여 그림 1.17과 같이 전자구조 측정을 통해 파악한 전자의 수(Electron Number)를 기반으로 하는 PLCCO 물질의 새로운 상그림이 제안되었다. 비록 반강자성의 영역은 Fermi 표면의 Hot Spot에서 스펙트럼의 세기를 통해 간접적으로 확인한 결과이긴 하지만 새로운 상그림에 따르면 기존에 논쟁의 대상이었던 반자성과 초전도가 겹치는 영역이 분리되는 모습을 보였다.

1.6. 연구 동기

1.6.1 가열 공정 의존성 실험에 대한 연구 동기

시료 성장과 가열 공정 방식의 개선은 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 물성 측정을 보다 용이하고 명확하게 하고 있다. 이에 따라 그 동안 한계점들에 의해 부정확했던 여러 물성들이 발전된 방식으로 다시 연구되면서 그림 1.17의 상그림과 같이 재정립되고 있다. 이렇게

시료의 물성을 보다 명확하게 만드는 개선된 가열 공정들을 통해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 영역의 연구가 점점 활성화되고 있지만 미시적으로 정확히 어떤 효과에 의해 시료의 질적인 향상이 이루어지는 지와 관련된 분석적인 논의는 아직 부족한 상태이다. 가열

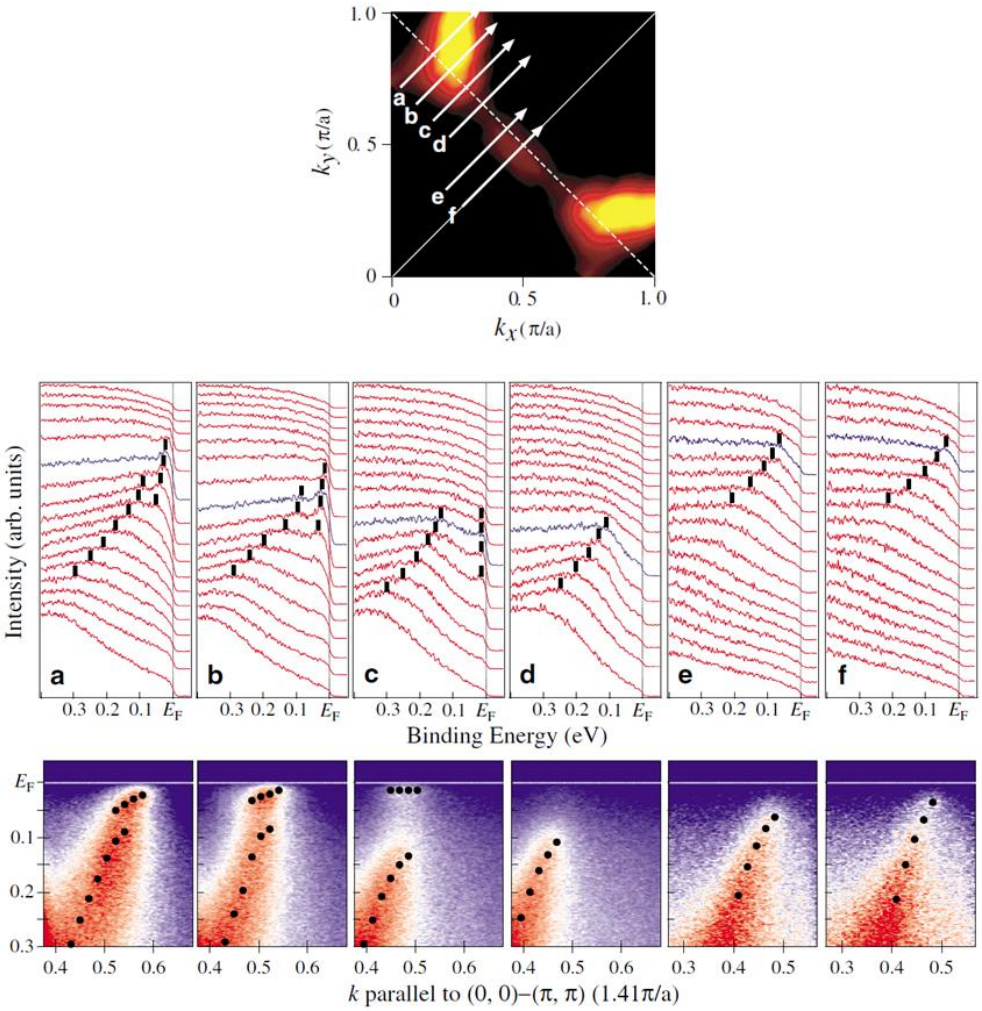


그림 1.18 $Nd_{1.87}Ce_{0.13}CuO_4$의 Fermi 표면 측정 결과(위)와 각 지점에서의 전자구조(아래) [14]

공정을 통해 초전도성이 발현되는 경우에 이에 영향을 주는 직접적인 요인에 대한 연구를 필요로 하는 이유이다.

전자구조적 측면에서는 유사갭(Pseudogap, PG)과 관련된 이슈가 있다. 홀도핑계 구리산화물기반 초전도체에서 처음으로 발견되었던 PG는 Anti-Nodal 부근에서 임계온도 위에서도 갭이 열리는 형태로 나타나는데 이에 대해 초전도 상태에 도달하기 전에 먼저 쿠퍼쌍이 형성되는 증거라는 주장과 양자 임계점(Quantum Critical Point)에서 시작되는 상의 한 종류라는 주장이 여전히 대립하고 있다. 그런데 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 경우 이와 비슷한 PG 형태의 스펙트럼이 Hot Spot에서 나타난다. 그림 1.18을 보면 Fermi 표면의 스펙트럼이 비어있는 Hot Spot에서 갭이 열리는 것과 같은 경향을 확인할 수 있다. 일반적으로 Hot Spot에서 나타나는 특성이기에 반강자성의 영향인 것으로 생각되나 가열 공정 및 초전도성과의 직접적인 연관성에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 따라서 가열 공정에 의해 나타나는 주요 물성의 변화 및 초전도성 및 PG에 미치는 영향을 전자구조 측정 실험을 통해 종합적으로 분석하고자 한다.

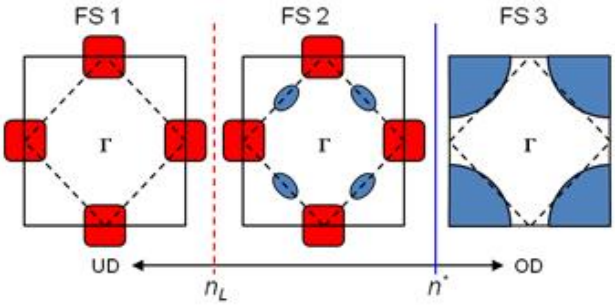


그림 1.19 도핑 정도에 따라 변화하는 Fermi 표면 모양

1.6.2 도핑 의존성 실험에 대한 연구 동기

또 다른 전자구조적 측면으로 흥미로운 부분은 Fermi 표면 모양의 변화를 추적하는 것이다. 그림 1.10에서 볼 수 있듯이 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 모체 화합물에 전하 운반자를 도핑하는 경우 Fermi 표면의 모양이 점점 변하게 되는데 이를 간략하게 나타내면 그림 1.19와 같다. 모체 화합물에서는 Anti-Nodal 근처에 빨간색의 전자 주머니(Electron Pocket) 밴드만이 존재하다가(FS1) 도핑을 통해 전하 운반자의 수가 늘어나면 Nodal에서 파란색 홀 주머니(Hole Pocket) 밴드가 생겨나고(FS2), 전하 운반자의 수가 충분히 많이 늘어나면 반강자성의 영향이 없어지고 두 밴드가 합쳐지면서 결국 원호의 모양을 띄는 형태(FS3)가 되는 것이다.

이를 잘 살펴보면 FS1에서 FS2로, 그리고 FS2에서 FS3로 넘어가는 과정에서 Fermi 표면의 위상(Topology)이 바뀌는 것을 알 수 있다. 이렇게 어떤 변수에 의해 Fermi 표면의 위상이 바뀌게 되는 현상을 Lifshitz Transition(LT)라 부르고 그 위상이 바뀌는 지점을 Lifshitz

Critical Point(LCP)라 한다. LT는 기존의 대칭성 붕괴를 통해 나타나는 상전이(Phase Transition) 현상과는 다르게 특별한 대칭성의 붕괴 없이도 일어나는 것이 특징인데, 최근 다양한 강상관계 물질을 비롯해 구리산화물기반 초전도체와 철기반 초전도체(Fe-based Super-conductor), 중페르미온계(Heavy Fermion System) 등 초전도체 물질들에서도 발견되면서 초전도성과의 연관관계에 대한 연구가 주목을 받고 있다.

전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 경우 가열 공정으로 인해 발생하는 실제 도핑 정도에 대한 논란 때문에 이 LT가 일어나는 도핑 영역에 대한 논란이 있었다. 하지만 가열 공정에 대한 전자의 양을 측정하는 방식에 대한 논의가 이루어지면서 전자구조 측정을 통해 물질의 도핑 영역과 Fermi 표면에서 LT를 모두 확인할 수 있게 되었다. 따라서 전자구조 측정과, 특별히 각 운동량 지점에 대해 EDC의 세기를 규격화하는 분석을 통해 LT가 일어나는 지점을 정확하게 파악하는 연구를 진행하고자 한다.

2. Experiment

2.1. Overview

전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 가열 공정과 전자구조에 대한 이해를 위해서는 다양한 실험을 필요로 한다. 우선적으로 단결정 시료를 성장시킨 후, 앞에서 기술했듯이 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 경우 성장된 시료를 가열하여 결정 내에 과도하게 추가된 산소를 제거하는 과정을 진행한다. 이렇게 초전도성을 갖게 된 시료에 자외선 방전램프에서 나오는 빛을 입사시키고 그에 따라 광전효과에 의해 방출되는 전자의 운동량과 에너지를 분석해 물질의 전자구조를 측정할 수 있게 된다.

Chapter 2에서는 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체인 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$의 단결정 시료 성장을 위해 사용하는 단결정 성장 방법인 Floating Zone 기법에 대하여 설명하고, 결정 내부의 산소 원자를 제거하기 위한 가열 공정 방식인 Protect-Annealing을 소개하였다. 마지막으로 광전효과의 원리를 이용해 시료의 전자구조를 가장 직접적으로 측정할 수 있는 실험 장비인 각분해 광전자 분광실험에 대하여 설명 하였다.

2.2. 단결정 시료 성장

결정 전체가 일정한 결정축을 따라 생성된 결정 형태를 일컫는 단결정은 물질의 물성을 파악하는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 특히 전자구조와 같은 물성은 원자들이 주기적인 배열을 이루는 고체의 특성을 통해 나타나게 되는 현상이므로 단결정 시료의 측정을

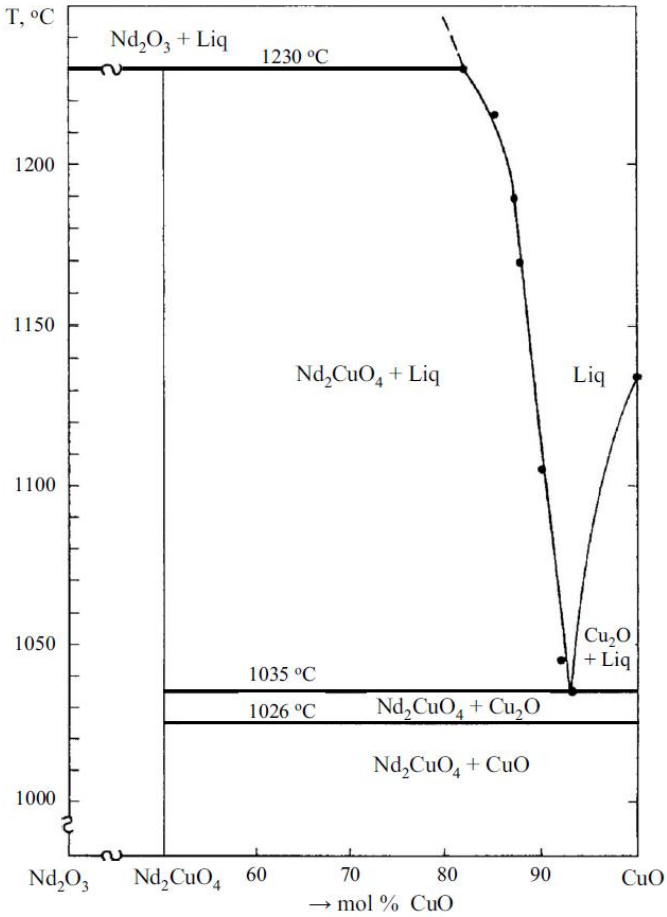


그림 2.1 NCO 물질의 용해도에 대한 상그림[15]

필수적으로 요구한다. 이러한 단결정 시료 성장시키는 데에는 다양한 방법들이 사용되고 있다. 물질을 그대로 혹은 용매에 넣어 녹인 후 자연적으로 결정화되도록 하는 Flux 기법, 염소, 요오드 등의 매개 기체의 화학적인 결합을 통한 물질의 운송을 이용하여 단결정을 성장시키는 Chemical Vapor Transport(CVT) 등 물질의 특성에 맞는 다양한 방법을 이용해 결정을 성장시키는 실험들이 개발되었다.

구리산화물기반 초전도체의 단결정 성장은 기본적으로 Flux 기법을

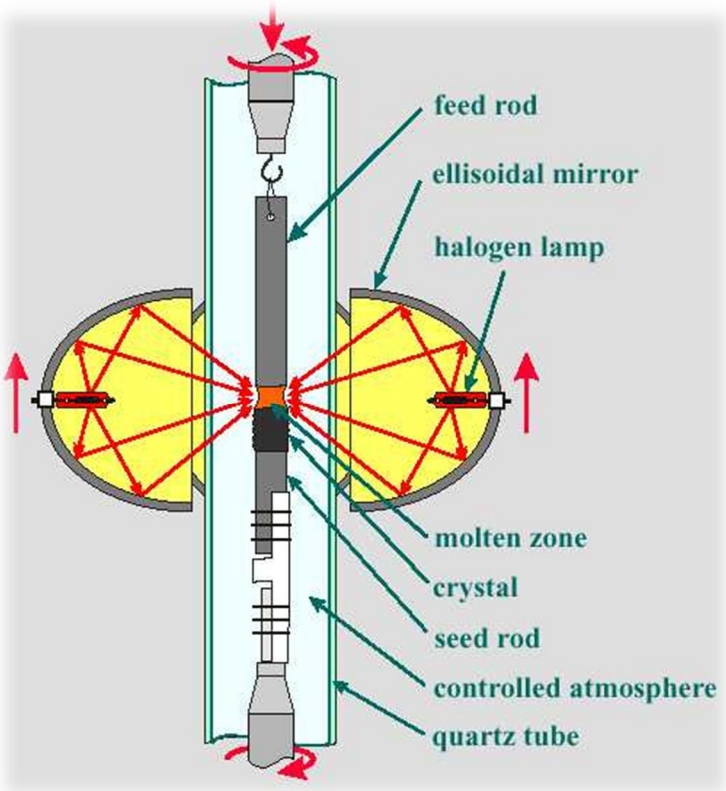


그림 2.2 Floating Zone Image Furnace의 도식

그림 2.3 Floating Zone Furnace

통해 이루어져 왔다. 소금 결정을 물에서 석출하는 것과 비슷한 원리로 용액의 용해도보다 적은 양의 물질을 용매에 녹인 뒤 용해도를 줄이게 되면 그림 2.1의 상그림을 따라 단결정이 석출된다. 이렇게 Flux 기법은 가장 단순한 단결정 성장 방식 중 하나이지만 두 가지 문제점이 존재하는데 먼저 성장 과정에서 단결정의 불순물을 제거해내기 어렵고, 또한 도핑이 시료에 균일하게 형성되지 않는다는 점이다. 이런 문제들을 해결하기 위해 좀 더 개선된 방식인 Traveling Solvent Floating Zone (TSFZ) 기법이 사용되고 있다.

이 Floating Zone(FZ) 기법은 기본적으로 그림 2.2와 같이 2개 혹은 4개의 거울을 통해 할로겐(Halogen) 램프로부터 나오는 빛은 한 점으로 모아 아주 높은 온도의 환경을 만들어주는데 이와 같은 형태의

그림 2.4 Flux(위)와 Feed Rod(아래)

Furnace를 Image Furnace라고 한다. 그리고 빛을 모아 물질을 용융시키는 지점인 용융점(Melting Point)의 위아래로 결정 성장 과정에서 다결정 물질을 공급하는 역할을 하는 막대 형태의 Feed Rod와 용융된 다결정이 응고되면서 점차 단결정을 이루는 데에 기틀 역할을 하는 단결정 막대인 Seed Rod가 위치하게 된다.

FZ을 위해서는 만들고자 하는 PLCCO 다결정의 Feed Rod를 필요로 한다. 다결정을 만들기 위해서는 우선 결정을 구성하는 Pr_6O_{11}, La_2O_3, CeO_2, CuO 물질의 분말을 각각 적정량으로 덜어낸 뒤 균일하게 섞고 가열하면서 하소(Calcination)하는 과정을 2회 정도 반복하는데 이 과정에서 섞인 물질들이 서로 반응하면서 결정을 형성하게 된다. 그 다음 가열 후 하소되어 딱딱하게 굳은 분말을 잘게 갈고 적절한 반지름과 길이의 막대 모양으로 만든 뒤 마지막으로 이전 과정보다 더 높은 온도에서 가열하는 과정을 거치고 나면 아주 단단한 형태의 Feed Rod를 얻을 수 있다. 비슷한 과정을 통해 용매 역할을 하는 결정

성장에 적절한 비율의 Flux도 만들 수 있다.

이렇게 결정 성장에 필요한 Feed Rod와 Seed Rod, Flux가 준비되면 먼저 빛을 통해 용융점에서 Flux와 Feed Rod를 녹이면서 위쪽의 Feed Rod와 아래쪽의 Seed Rod를 서로 반대쪽으로 회전시켜 용액을 균일하게 섞어준다. 그리고 물질의 성장 속도에 맞춰 Feed Rod 방향으로 천천히 상승시키면 용융점 아래쪽의 물질들은 고온에 녹아 자유롭게 움직이다가 온도가 점차 낮아지면서 결정을 형성하며 Seed Rod 위에 쌓이게 된다. 이러한 과정을 오래도록 지속하면서 용융점 아래쪽으로 결정이 누적되어 쌓이다 보면 수많은 결정들이 서로 경쟁하며 성장하다가 하나의 축을 가진 단결정 만이 남게 되는 것이다.

성공적으로 단결정을 성장시키는데 있어서 중요한 부분은 적절한 온도 설정을 통해 용융점을 유지시켜주는 것이다. 만일 용융점의 온도가 너무 높다면 녹은 용액의 점성도가 너무 낮아져 아래로 흘러내리게 된다. 반면 온도가 너무 낮은 경우 물질이 충분히 녹지 않은 상태로 존재하게 되어 고체 상태로 남아있는 Feed Rod와 Seed Rod가 용융점에서 충돌하는 현상이 발생한다. 이러한 경우 형성되는 결정의 품질에 악영향을 주므로 결정 성장 진행 중에 이를 계속 확인하면서 알맞은 온도를 맞춰줘야 한다.

FZ 기법은 용융점에서 용액을 지속적으로 섞어가면서 물질의 단결정 형태인 Seed Rod 위에 결정을 석출시키면서 결정을 기르는 방식이다. 따라서 Feed Rod에 불순물이 섞여있더라도 결정화가 잘 이루어질 수 있는 물질들이 쌓이게 되고 그 이외의 불순물들은 두 Rod가 회전하는 과정에서 바깥 쪽이나 안 쪽으로 모이게 되므로 불순물의 영향으로부터 비교적 순수한 결정을 얻어낼 수 있다. 게다가 다결정을 도가니 위에 올려놓고 가열할 때 온도를 너무 올리게 되면 도가니와 물질이 반응할

수 있는데 FZ을 통해 시료를 성장시키게 되면 도가니가 필요하지 않으므로 위와 같은 경우에 발생하는 불순물도 방지할 수 있다. 이렇게 FZ 기법은 Flux 기법에 비해 불순물로부터 자유로운 시료를 성장시킬 수 있다는 장점이 있다.

2.3. Protect-Annealing

단결정 시료 성장과 함께 전자도핑계 구리산화물기반 초전도에서 중요하게 다루어지는 요소인 가열 공정에 있어서도 최근 많은 발전이 이루어졌다. 가열 공정에 있어서 핵심적인 부분이라 할 수 있는 낮은 산소 분압 상태를 만드는데 있어서 기존에는 화로의 관을 반응성이 적은 질소 기체로 채우는 방식이 사용되었지만 진공펌프를 통해 관 내부를

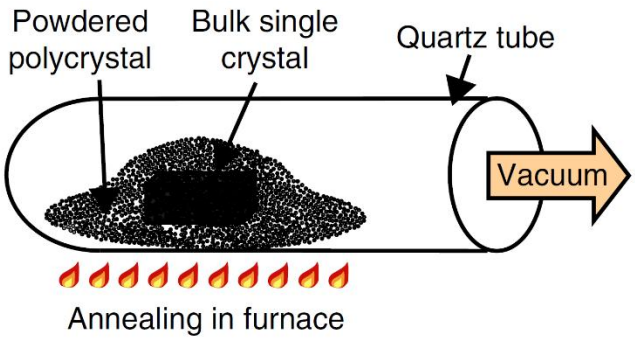


그림 2.5 Protect-Annealing의 도식[16]

진공으로 만드는 경우 전자보다 산소 분압을 더욱 낮출 수 있다는 면에서 진공 상태에서의 가열 공정에 대한 논의들이 있었다. 하지만 시료의 주변 환경을 진공으로 만드는 경우 산소 분압이 낮을 뿐만 아니라 시료에 가해지는 전체적인 압력이 급격히 줄어들게 되어 시료를 고온으로 가열했을 때 진공 환경과 접촉하는 표면에서 결정구조 자체가 분해되는 현상이 나타났다. 따라서 시료 표면의 결정의 분해를 방지하면서 가열하는 여러 방법으로의 다양한 시도가 있었다.

그 중 가장 효과적인 방법으로는 그림 2.5와 같이 단결정 시료를 물질의 다결정 분말로 충분히 덮어 진공과의 직접적인 접촉을 차단한 뒤 관을 진공 상태로 만들어 가열하는 방법이 제안되는데 이를 'Protect-Annealing'이라 부른다. 이 경우 시료를 둘러싸고 있는 다결정 분말에 의해 결정 내의 산소가 과하게 빠져나가는 현상을 방지함과 동시에 시료의 표면을 진공과의 물리적 접촉으로부터 보호하게 되면서 결정이 분해되는 현상 역시 피할 수 있다. 그림 2.6을 보면 실리콘 산화물로 된

도가니(Crucible)에 시료를 올려놓고 Protect-Annealing을 시행한

그림 2.6 Protect-Annealing 후 시료를 덮고 있는 다결정 분말의 겉부분이 분해되어 노란색을 띄고 있는 모습

경우 시료를 덮고 있는 다결정 분말의 겉 부분이 대신 분해되어 노란색을 띄고 빨간 원 안에 위치한 다결정 분말에 쌓여 있는 시료는 보호되는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 시료의 표면을 비교적 온전히 보호할 수 있으므로 낮은 산소 분압 하에서 시료를 오랜 시간 동안 가열하여도 시료의 표면과 내부의 질적인 차이가 크지 않게 되어 결국 더 높은 초전도 임계온도의 시료를 얻을 수 있다.

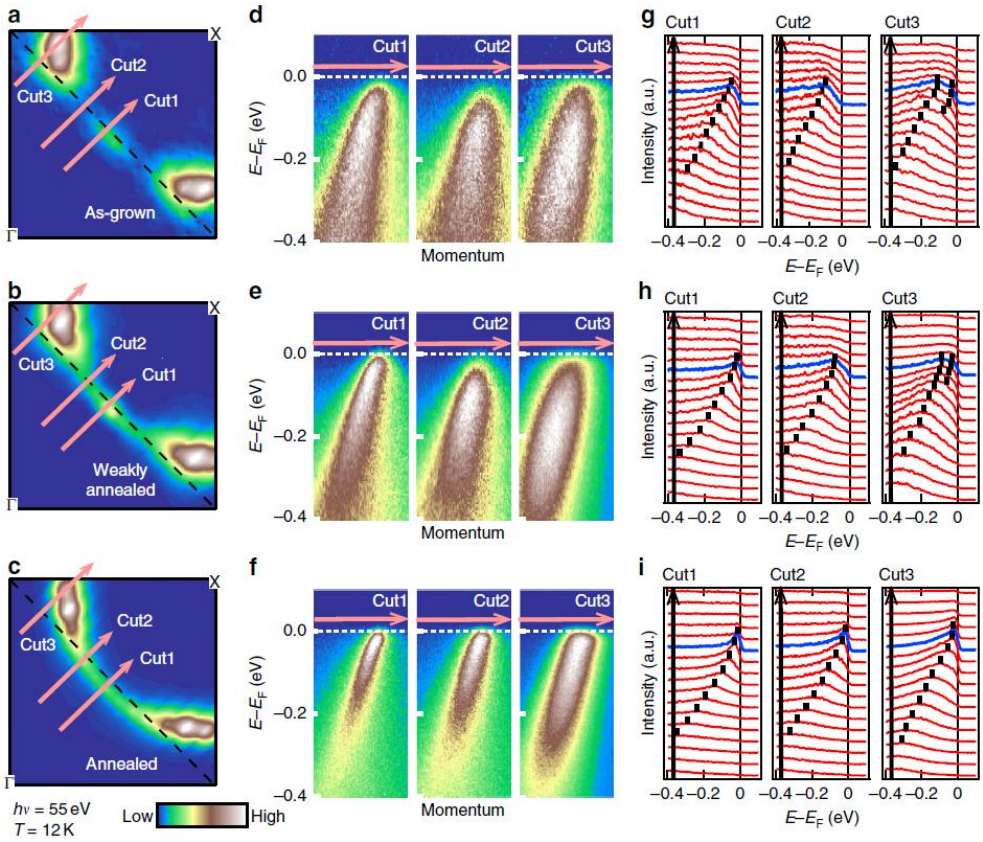


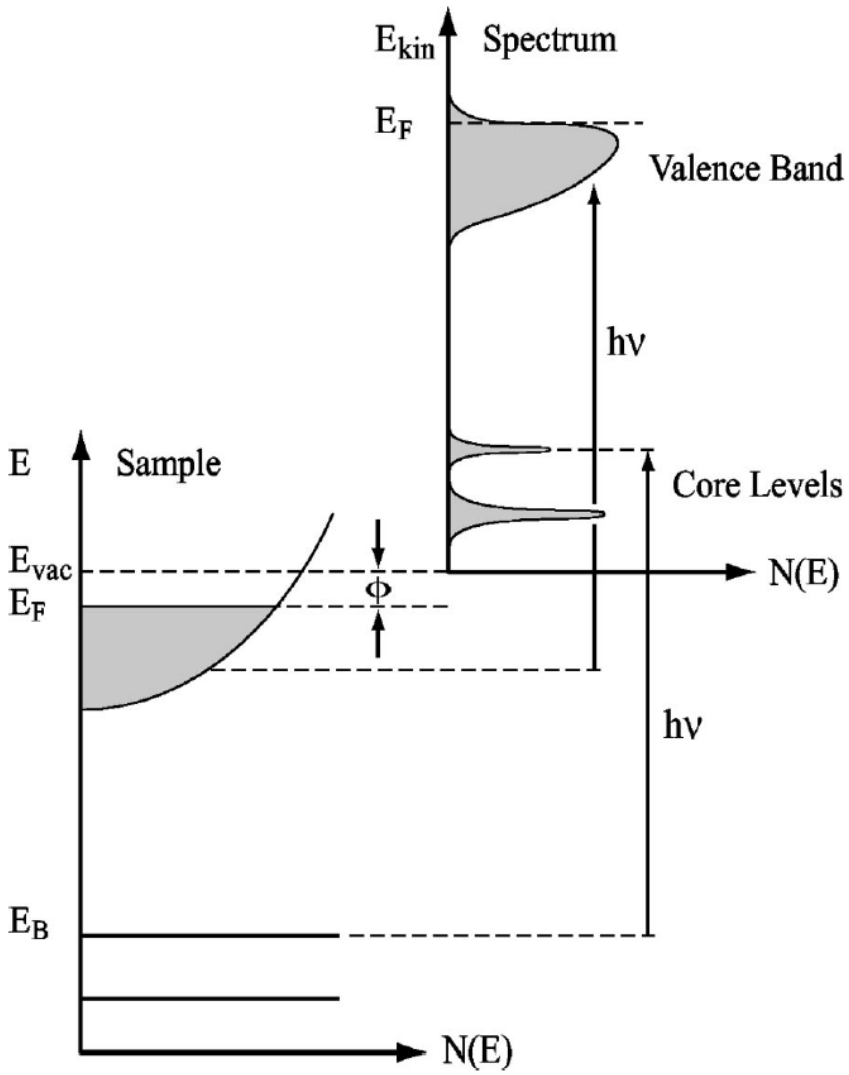
그림 2.7 원시료부터 가열 정도에 따른 전자구조 측정 결과의 변화[16]

전자구조적인 측면에서도 시료를 Protect-Annealing하기 전과 후의 실험 결과를 비교해보면 기본적으로 그림 2.7의 Fermi 표면과 전자 운동량에 대한 에너지의 분포 결과 모두 스펙트럼이 기존과 비교하여 잡음에 의해 퍼지지 않고 선명하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 게다가 원시료에서부터 Protect-Annealing을 진행할 수록 Hot Spot에서 Fermi 표면의 스펙트럼이 줄어드는 현상이 점점 완화되는 것으로 미루어보아 가열 공정을 통해 반강자성의 상관 길이(Correlation Length) 또한 줄어들게 된다.

2.4. ARPES

광전자 분광실험(Photoelectron Spectroscopy, PES)은 아인슈타인이 발견한 광전효과(Photoelectric Effect)를 기본 원리로 한 실험 방법이다. 아인슈타인의 광전효과는 물질 내부의 전자가 광자(Photon)를 흡수함을 통해 운동 에너지를 가지고 물질 밖으로 나오는 현상을 말하는데 이렇게 광자를 흡수하면서 물질 내부에서 튀어나오는 전자를 광전자(Photoelectron)라 부른다. 이 광전자의 최대 에너지는 흡수한 빛 에너지에서 물질 표면의 전기장에 의한 속박 에너지인 일함수(Work Function)를 뺀 $E_{ph}-\phi$ 로 표현이 되는데 이러한 광전자는 속박 에너지(Binding Energy)나 전자의 결정 운동량(Crystal Momentum)과 같은 초기 상태(Initial State)에 대한 중요한 정보를 가지고 있기 때문에 이를 분석하는 PES는 전자구조를 연구하는데 있어서 매우 중요하고 강력한 도구로 사용되고 있다.

그림 2.8 PES의 기본 원리를 간략하게 보여주는 그림[17]



기본적으로 PES 실험에서는 일함수보다 큰 에너지의 단색광(Monochromatic Light)을 시료에 입사시킨 뒤 그에 따라 방출되는 광전자의 에너지를 전자 분석기(Electron Analyzer)에서 측정하게 된다. 전자가 물질 속에서 속박 에너지(E_B)를 가지고 속박되어 있을 때 광전자의 운동에너지(E_{kin})는 $E_{kin}=E_{ph}-\phi-E_B$ 로 표현된다. 따라서 전자 분석기에서 광전자의 운동에너지를 측정하면 에너지 보존 법칙에 의해 위 식을 이용하여 속박 에너지를 구할 수 있고 결국 다양한 에너지를

가진 광전자의 운동에너지를 분석하면 물질 안에 있는 전자의 속박 에너지에 대한 분포를 얻어낼 수 있는 것이다. 그림 2.8는 이러한 PES의 원리를 잘 설명해주는 그림으로 왼쪽 아래의 물질 내부 에너지에 대한 상태 밀도(Density of State)의 형태로 존재하는 전자가 광자를 흡수하게 되면 물질 밖으로 방출되면서 오른쪽과 같이 전자 분석기에서 측정된다.

광전자에는 속박 에너지뿐만 아니라 물질 내부에서 전자가 가지는 운동량에 대한 정보도 들어있다. 광전자가 물질로부터 방출되는 각도는 광전자의 운동량으로 전환될 수 있는데 이러한 방출 각도와 물질 내부 전자의 운동량은 에너지, 운동량 보존 법칙으로 표현할 수 있고, 그 관계식은 다음과 같다.

$$p_{\parallel} = k_{\parallel} = \sqrt{2mE_{kin}}\sin\theta$$

$k_{\parallel}$ 은 전자의 결정 운동량의 in-plane 성분을, θ는 Polar 각을 의미한다. 따라서 위 식에 의하면 θ가 큰 위치에서 측정되는 전자는 in-plane 방향의 운동량이 큰 전자가 되고, 이렇게 θ가 증가함에 따라 첫 번째 Brillouin 영역을 넘어서 두 번째, 세 번째 Brillouin 영역의 전자를 측정하는 것도 가능하다. 이렇게 광전자의 에너지뿐만 아니라 전자가 진행하는 각도를 분석하여 운동량 정보까지 분석하는 실험을 각분해 광전자 분광 실험(Angle Resolved Photoemission Spectro-scopy, ARPES)이라 부른다.

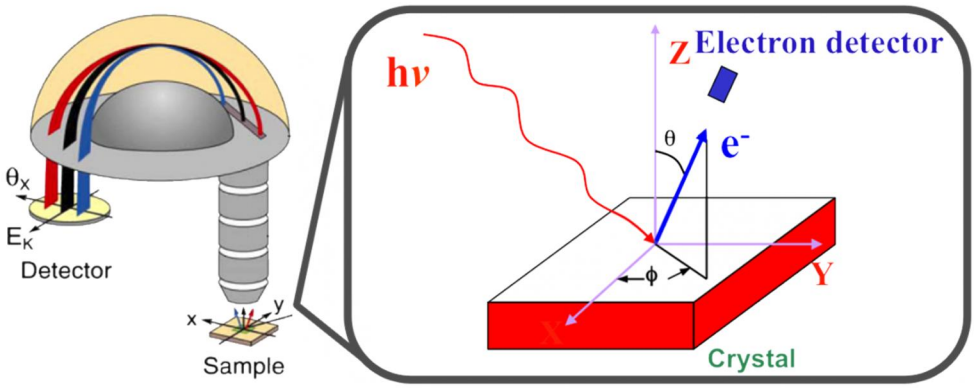


그림 2.9 ARPES 실험의 도식[18]

전자의 out of plane 성분의 결정 운동량($k_\perp$)을 알고자 하는 경우 물질의 표면에서는 병진 대칭성(Translational Symmetry)가 지켜지지 않기 때문에 이를 측정하기 위해서 다른 접근이 필요하다. 3차원의 전자구조를 측정할 수 있는 몇 가지 실험 방법이 존재하지만, 이러한 방법들은 다소 복잡하고 추가적인 실험 결과를 필요로 한다. 대신 $k_\perp$ 값은 전자가 빛을 흡수하고 방출되는 과정에서 나중 상태(Final State)에 대해 몇 가지 가정을 함으로써 구할 수 있다. 전자구조 계산 결과를 사용하거나 혹은 자유전자 분포를 나중 Bloch 상태에 적용하면 다음과 같은 식이 구해진다.

$$E_f(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |E_0| = \frac{\hbar^2 (k_{//}^2 + k_\perp^2)}{2m} - |E_0|$$

여기서 $E_f = E_{kin} + \phi$ 이고 $\hbar^2 k_\parallel^2 / 2m = E_{kin} \sin^2\theta$ 이므로 이를 정리하면 아래와 같다.

$$k_\perp = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E_{kin} cos^2\theta + V_0)}$$

위의 식에서 $V_0 = E_0 + \phi$ 는 진공의 에너지 레벨을 기준으로 하여 원자가띠(Valence Band)의 가장 낮은 에너지에 해당하는 내부 퍼텐셜(Inner Potential)이다. 따라서 $k_\perp$ 을 포함한 결정 파수 벡터(Crystal Wave Vector)를 구하기 위해서는 입사하는 광자의 에너지를 바꿔주는 실험이 필요하다. c축으로 비교적 약한 Van Der Waals 결합을 하고 있는 저차원 물질이나 구리산화물기반 초전도체와 같은 층 구조의 물질들은 $k_\perp$이 미치는 영향이 매우 적어 $k_\perp$ 방향으로의 의존성이 없는 전자 구조를 가진다.

Chapter 3. Result

3.1. Overview

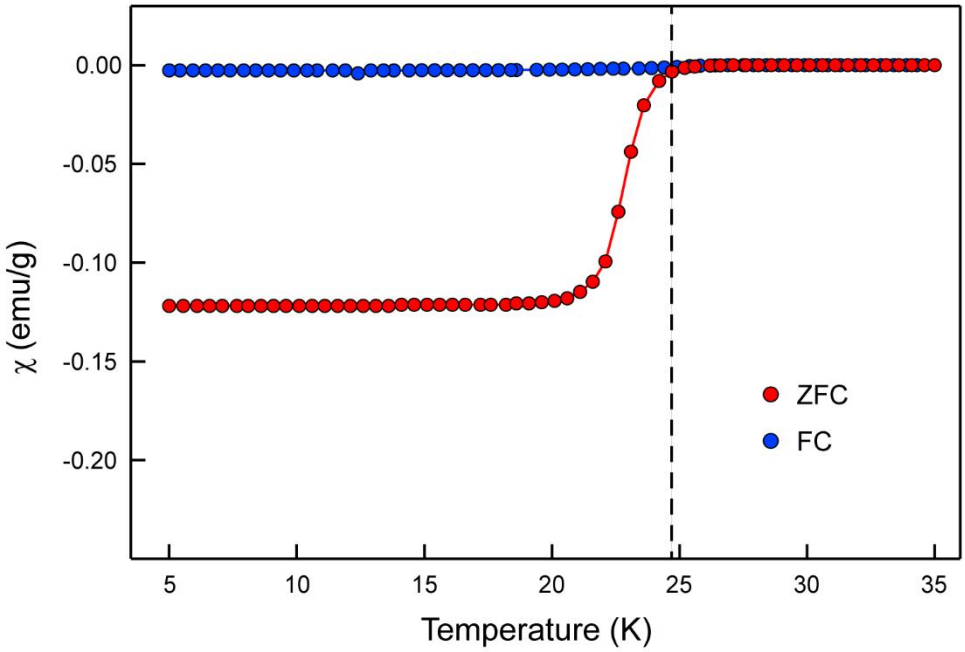
Chapter 3에서는 앞서 살펴본 여러 가지 실험 과정들을 통해 $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$ x=0.10 시료를 제작하고 Protect-Annealing을 거친 뒤 전자구조를 측정한 결과를 설명하였다. 우선 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체인 $Pr_{0.9}LaCe_{0.1}CuO_4$ 시료는 일본 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)에서 TSFZ Furnace를 이용하여 제작하고 Tube Furnace로 Protect-Annealing한 후 초전도 임계온도를 확인하기 위해 MPMS를 사용해 반자성을 측정하였다. 서로 다른 Protect-Annealing을 통해 얻은 두 가지 시료를 일본의 방사광 가속기 UVSOR에서 ARPES 실험을 통해 전자구조를 측정하고 Fermi 표면과 EDC의 모양을 분석하였다. 그리고 역시 4가지 다른 도핑 영역의 시료를 미국의 방사광 가속기 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory(SSRL)에서 측정한 ARPES 실험 결과를 이용하여 상그림에서 Lifshitz Transition이 일어나는 도핑 지점을 파악하였다.

3.2. 가열 공정 의존성 실험 결과

3.2.1. 단결정 시료 성장 및 물성 측정

먼저 $Pr_{0.9}LaCe_{0.1}CuO_4$ 시료를 TSFZ 기법을 통해 제작하였다. 구성 물질의 분말을 섞고 1000℃ 부근에서 가열한 뒤 서로 반응하면서 딱딱하게 굳은 덩어리를 잘게 빻아 역시 1000℃ 부근에서 가열한다. 이렇게 두 번 정도 가열하면서 합성된 물질을 다시 한 번 잘게 빻고 10cm 가량의 막대 모양으로 만든 뒤 1200℃의 높은 온도에서 가열하면 Feed Rod가 완성된다. 이를 이용하여 FZ 기법으로 9일 정도의 기간 동안 천천히 결정을 성장시키면 아래쪽의 Seed Rod 위로 그림 2.1과 같은 단결정 막대가 형성된다. 막대 겉면을 자세히 들여다보면 포물선 형태의 선이 가있는 것을 볼 수 있는데, 이것이 결정이 형성되는 과정에서 서로 다른 축을 가진 결정들이 바깥으로 빠져나가면서 온전한 단결정이 만들어졌다는 증거라 할 수 있다.

그림 3.1 FZ를 통해 길러진 PLCCO 단결정 막대



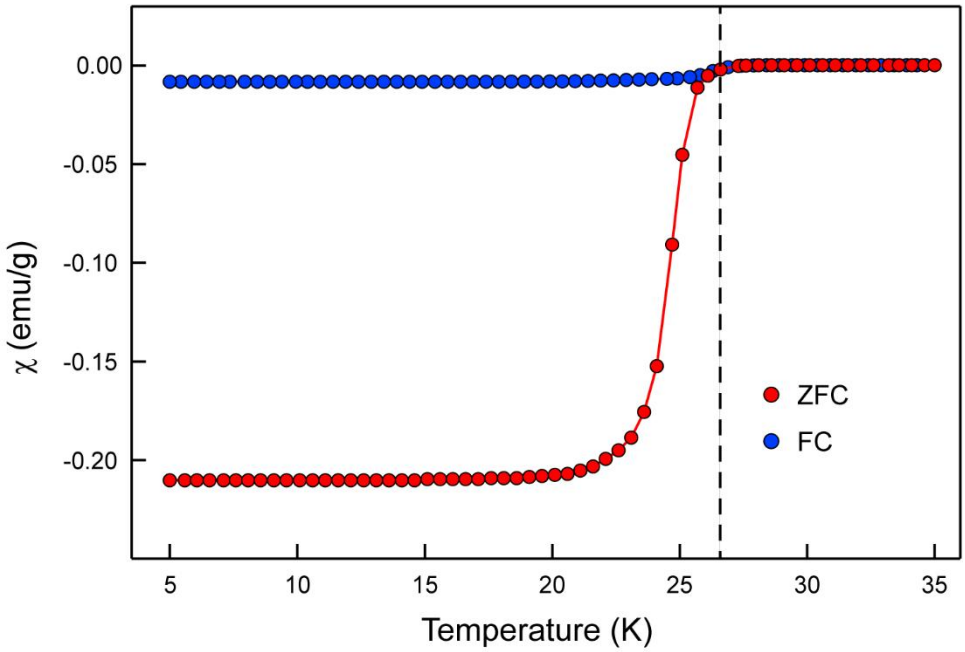


그림 3.2 PLCCO#1(a)과 PLCCO#2(b)의 온도에 따른 자기 감수율 실험 결과

(a)

성장시킨 PLCCO 단결정 막대를 잘라 시료를 두 조각으로 재단하여 각각 다른 조건으로 Protect-Annealing을 가하였다. 첫 번째 시료(PLCCO#1)는 진공의 조건에서 750℃의 온도로 24시간 동안, 두 번째 시료(PLCCO#2)는 790℃에서 20시간 동안 가열하였다. 그 다음 기본적인 초전도성과 관련된 물성을 파악하기 위하여 SQUID를 이용한 자성 측정 장비인 MPMS(Magnetic Property Measurement System)를 사용하여 온도 변화에 따른 자기 감수율(Magnetic Susceptibility)을 측정하였다. 시료를 외부 자기장을 걸지 않은 상태로 5K까지 냉각시킨 뒤 온도를 올리면서 10Oe의 자기장을 걸어 자성을 측정하는 Zero-Field Cooling(ZFC) 방식으로 임계온도 아래에서 초전도성을 가졌을 때 Meissner 효과에 의해 반자성(Diamagnetism)이 강하게 나타나는 경향을 관측함을 통해 두 시료의 초전도 임계온도를 측정하였다.

그림 3.2 (a)와 (b)의 실험 결과를 비교하면 기본적으로 반자성이 나타나기 시작하는 지점은 PLCCO#2에서 더 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 임계온도 아래에서 반자성의 자기 감수율이 수렴하는 값은 시료 내 초전도성이 나타나는 부피 비율과 비례하게 된다. 따라서 이는 시료 자체에서도 PLCCO#2가 더욱 높은 비율의 초전도성 부피를 가짐을 의미한다. 이렇게 초전도 임계온도와 초전도성의 부피 비율 두 가지 측면에서 모두 명확하게 PLCCO#2 시료가 더 좋은 품질의 물성을 가짐을 확인할 수 있다. 이렇게 서로 다른 가열 공정을 거친 시료에서 초전도성의 임계온도나 부피 비율 모두에서 질적인 차이가 발생하게 된다.

3.2.1에서는 먼저 TSFZ 기법을 통해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 PLCCO의 최적 도핑 영역에 해당하는 $Pr_{0.9}LaCe_{0.1}CuO_4$

단결정 시료를 성장하고, 원시료에 Protect-Annealing을 가하여 초전도성을 발현시켰다. 이때 두 시료 PLCCO#1과 PLCCO#2를 각기 다른 조건으로 Protect-Annealing한 후, MPMS를 통해 각 시료의 자기 감수율을 통해 초전도와 관련된 물성을 측정하였다. 그 결과 초전도 임계온도와 초전도성의 부피 비율, 두 가지 측면 모두에서 PLCCO#2 시료가 PLCCO#1 시료에 비해 더 나은 물성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 전자구조 측정 결과

서로 다른 조건의 가열 공정에서 시료의 초전도성에 차이가 만들어지게 되는 원인을 분석하기 위해 두 시료의 전자구조를 측정했다. 전자구조 측정은 일본 UVSOR Beamline 7U에서 16.5eV 에너지의 광원을 사용하여 ARPES 실험을 통해 진행하였다. 그림 3.3의 Fermi 표면 결과는 전체 Brillouin 영역의 1사분면의 스펙트럼을 보여준다. 양쪽의 두 결과는 매우 다른 양상을 보이는데, 먼저 PLCCO#1의 경우 (π, 0)에서 나타나는 약한 세기의 밴드 스펙트럼과 (π/2, π/2)에서의 강한 세기의 스펙트럼이 분리되어 나타나는 것처럼 관측되는 반면, PLCCO#2는 위와 같이 두 밴드가 나누어져 보이는 대신 (π, π)를 중심으로 하여 큰 호를 이루고 있는 하나의 원형 밴드 만이 나타나는 것처럼 보인다. PLCCO#2와 같은 일반적인 원호 모양이 아닌 PLCCO#1의 끊어진 형태의 Fermi 표면이 나타나는 원인은 바로 반강자성에 의해 생겨난 밴드와 원래 밴드와의 겹침으로 인한 Fermi

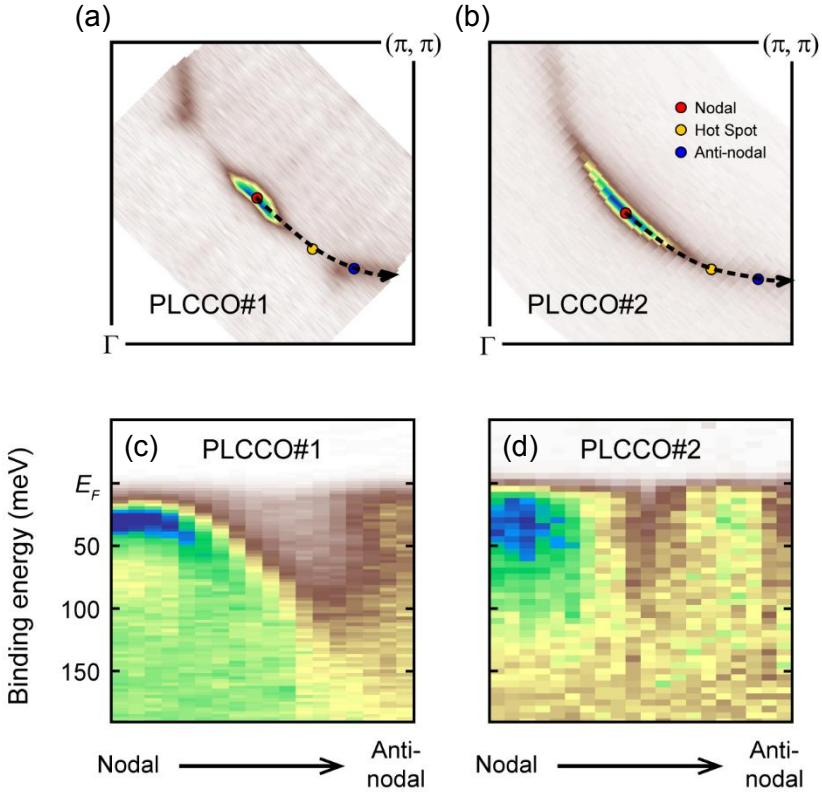


그림 3.3 (a),(b)PLCCO#1,#2의 Fermi 표면, (c),(d)PLCCO#1,#2의 Fermi 표면 위 점선을 따라가며 운동량에 대한 에너지 분포를 표현한 결과

에너지에서의 스펙트럼 상쇄 때문이다. 따라서 각각의 다른 가열 조건을 통해 PLCCO#1 시료는 가열 이후에도 반강자성의 상관 길이가 어느 정도 유지되면서 반강자성의 경향이 살아있지만 PLCCO#2는 충분한 시료의 열처리가 가해지면서 반강자성이 거의 사라졌음을 유추할 수 있다.

그림 3.3 아래쪽의 (c)와 (d)는 위 Fermi 표면 위의 점선을 따라가면서 각각의 운동량 위치에서의 에너지 분포를 나타낸 그림이다.

충분한 Protect-Annealing이 된 PLCCO#2의 그림 3.3 (d)에서는 스펙트럼의 세기가 Fermi 준위 근처에서 상대적으로 어느 정도 비슷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 반면 반강자성이 남아있는 그림 3.3 (c)의 PLCCO#1의 경우 Nodal부터 Anti-Nodal로 가는 도중에 Hot Spot에서 스펙트럼이 비어있는 모습이 아래쪽 속박 에너지에서까지 보이는 것으로 보아 PG의 영향이 나타나는 것으로 추측해볼 수 있다. 이에 속박 에너지에 따른 스펙트럼의 분포를 통해 가열 공정과 다른 물성, 그리고 초전도성과의 연관성을 좀 더 자세하게 살펴보기 위해 그림 3.4와 같이 두 시료의 Fermi 표면 위 세 지점에서의 EDC를 뽑아내었다.

Nodal에서의 EDC 결과인 그림 3.4 (a)를 보면 EDC의 Fermi 끝머리가 Fermi 준위를 지나가면서 Fermi-Dirac 분포(Fermi-Dirac Distribution)을 따르게 된다. 그런데 PLCCO#1의 결과의 경우 Fermi 끝머리가 Fermi 준위로부터 많이 밀려나있는 것을 볼 수 있다. 이는 Nodal의 위치가 반강자성에 의한 새로운 Brillouin 영역 경계선과 어느 정도 겹치므로 아무래도 여전히 남아있는 강한 반강자성의 영향이 작용하면서 스펙트럼이 밀려난 것으로 생각할 수 있다. 또한 두 EDC의 모양을 보면 PLCCO#2에 비해 PLCCO#1이 Fermi Edge 근방에서 준입자 봉우리(Quasi-particle Peak)가 더 날카롭게 나타나는데 이렇게 봉우리가 날카롭게 나타나는 것은 결정 내 결함이나 무질서도에 의한 산란이 적게 일어나는 것을 의미한다. PLCCO#1의 초전도성이 좋지 않았던 것을 생각해보면 결국 결정에서의 결함(Defect) 혹은 무질서도(Disorder)는 직접적으로 초전도성에 영향을 주는 요소가 아니라는 사실을 추론할 수 있다.

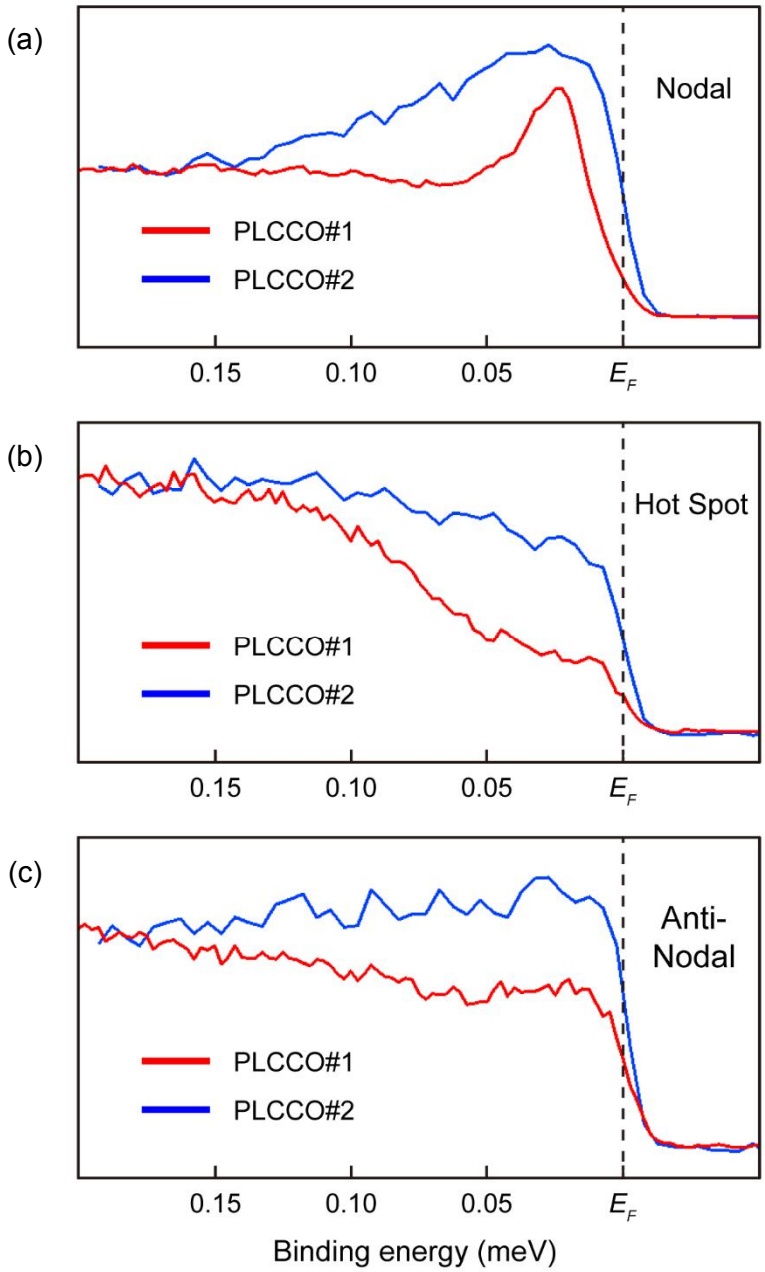


그림 3.4 PLCCO#1,#2 시료의 (a)Nodal, (b)Hot Spot, (c)Anti-Nodal에서의 EDC 그래프

또한 그림 3.4 (b) PLCCO#1 시료의 Hot Spot에서의 EDC를 통해 그림 3.3 (c)에서 확인했던 것과 같이 Fermi 준위 근처에서 약 0.1eV까지 스펙트럼의 세기가 감소해있는 PG의 경향성도 확인된다. PLCCO#2의 결과와 비교하면 이를 더 명확하게 볼 수 있다. 결국 적절한 조건의 Protect-Annealing을 가할 수록 반강자성의 효과가 점점 제거되면서 전자구조 상에서 Hot Spot의 PG 또한 사라지고 점점 초전도성이 발현되는 것이다.

3.2.2에서는 앞서 결정 성장과 Protect-Annealing을 통해 만들어진 시료 PLCCO#1과 PLCCO#2에 대하여 ARPES 실험으로 전자구조를 측정하였다. Fermi 표면을 비교한 결과 PLCCO#1 시료에서는 Hot Spot 위치에서 Fermi 표면의 스펙트럼 세기가 감소한 것으로 보아 반강자성이 남아있는 반면, 더 좋은 품질의 초전도성을 가지는 PLCCO#2 시료의 Fermi 표면은 원호의 가까운 형태로 나타남에 따라 반강자성이 충분히 사라졌음을 유추할 수 있었다. 따라서 Protect-Annealing이 적절하게 이루어질수록 시료의 반강자성의 성질이 사라지면서 초전도성이 발현됨을 알 수 있다. 또한 Nodal과 Hot Spot, Anti-Nodal 세 지점에서 EDC를 분석하여, 먼저 초전도성이 좋지 않은 PLCCO#1 시료에서 준입자 봉우리가 나타남을 통해 초전도성과 시료의 품질에 영향을 끼치는 결함이나 무질서도가 직접적인 연관성이 없음을 파악하였다. 그리고 반강자성의 영향이 강한 시료인 PLCCO#1에서는 높은 속박에너지에서 PG의 경향성이 보이는 반면 PLCCO#2에서는 나타나지 않은 것으로 보아 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체에서 반강자성과 PG 사이의 연관성을 확인할 수 있었다.

3.3. 도핑 의존성 실험 결과

3.3.1. 도핑에 따른 전자구조의 위치 변화 결과

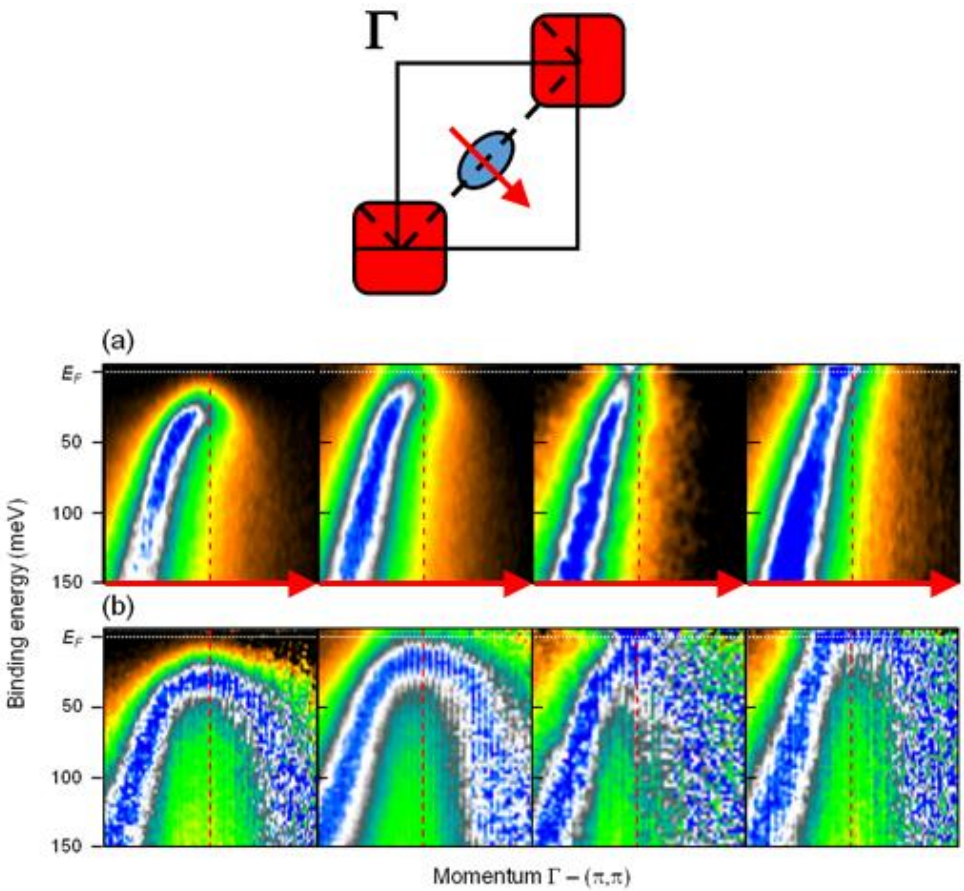
위의 실험과 같은 방식의 PLCCO 시료 성장과 적절한 가열 공정을 통해 초전도성이 없는 낮은 도핑(NSC), 12K 임계온도의 적은 도핑(UD12), 25K의 높은 임계온도를 가진 최적 도핑(OP25), 과도핑된 임계온도 11K의 시료(OD11), 이렇게 네 종류의 시료를 준비했다. 전자구조 측정을 위한 ARPES 실험은 SSRL Beamline 5-4에서 16.5eV 에너지의 광원을 이용하여 진행하였고, 도핑 의존성 실험은 10K에서, NSC 시료에 대한 온도 의존성 실험은 10K, 90K, 170K, 230K의 네 온도 지점에서 측정하였다. 그림 3.5 위의 그림은 각각 다른 도핑의 시료에 대해서 오른쪽의 빨간 화살표를 따라 Nodal 부근에서 운동량에 대한 에너지 분포를 측정한 결과이다. 이때 원데이터를 Fermi-Dirac 분포 그래프로 나누었는데, 이 경우 밴드가 Fermi 준위 위에 존재하는 열에 의해 들뜬 전자들을 직접적으로 관측하기 용이해지기 때문에 Fermi 표면 모양의 변화 여부를 보다 확실하게 확인할 수 있게 된다.

NSC 시료는 Nodal에서 Fermi 준위로부터 밴드가 많이 떨어져 있는데 도핑을 증가시킬수록 스펙트럼이 점점 Fermi 준위에 가까워지다가 결국 OD11 시료에서는 Fermi 준위 위의 스펙트럼과 만나는 것을 볼 수 있다. 그런데 포물선의 형태를 가지는 일반적인 홀 주머니의 밴드와 다르게 도핑이 증가한 시료의 밴드는 점점 선형의 모양을 띄는데, 이는 반강자성에 의한 밴드 겹침 때문에 나타나는

스펙트럼이 Matrix Element의 효과 때문에 보이지 않기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 숨겨진 밴드의 모양을 파악하기 위해 모든 지점의 운동량에서의 EDC의 세기를 규격화(Normalization)하는 분석 방법을 사용하였다. 각 운동량 지점에서 EDC 결과를 한 그래프에

그림 3.5 초전도 상태(10K)에서 전자구조의 도핑 의존성 실험 결과, (a)Nodal에서 서로 다른 도핑의 네 시료의 운동량에 대한 에너지 분포를 Fermi-Dirac 분포로 나눈 결과, (b)(a)의 결과에서 전체 운동량에 대해 EDC의 세기를 규격화한 결과

표시하면 그림 3.6의 왼쪽과 같이 어떤 지점에서는 세기가 높게, 어떤 지점에서는 낮게 나타나는 것을 비교할 수 있다. 이때 세기가 작은 지점의 EDC 크기를 키워 그림 3.6의 오른쪽과 같이 모든 EDC의 세기를 맞추는 방식으로 규격화한 뒤, 이를 다시 운동량에 대한 에너지



분포의 2D 결과로 재구성하면 Matrix Element의 영향으로 보이지 않던 밴드를 확대하여 시각화할 수 있다. 이를 통해 기존 밴드의 반대쪽 배경

잡음에 의해 묻혀있던 스펙트럼이 나타나면서 그림 3.5 (b)와 같이 주머니 모양을 띄는 밴드를 얻을 수 있었다. NSC 시료의 경우 온전한 포물선 모양의 홀 주머니의 정점이 Fermi 준위로부터 떨어져 갭이 나타나는 것이 확연하게 나타난다. 이 홀 주머니의 형태는 도핑이 증가함에 따라 반강자성이 약화되면서 모양이 점차 희미해지지만, 밴드의 정점은 점점 Fermi 준위로 다가가다가 결국 OP25에서부터 갭이 사라지는 듯한 경향을 보이게 된다.

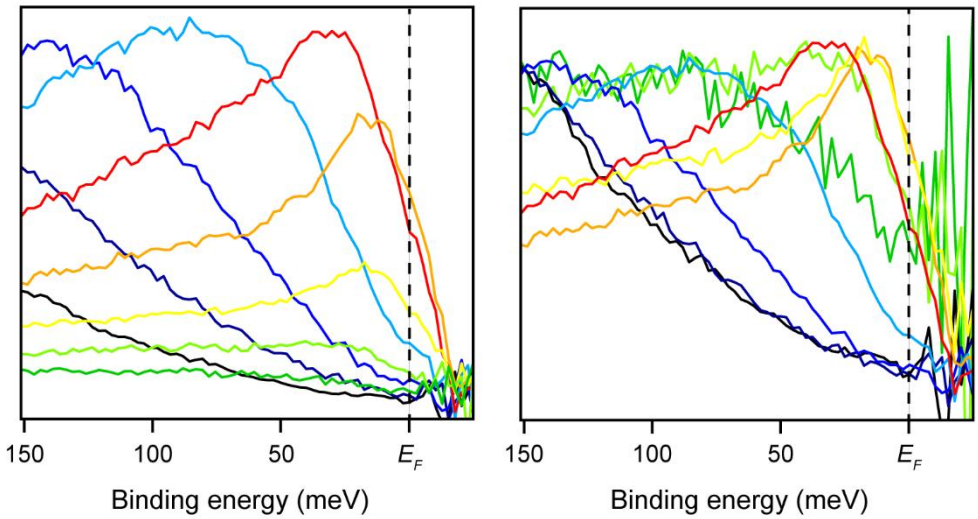


그림 3.6 그림 3.5 (a)의 각 운동량 지점에서 EDC를 추출하여 표현한 그래프(왼쪽)와 EDC의 세기를 맞추어 규격화한 그래프(오른쪽)

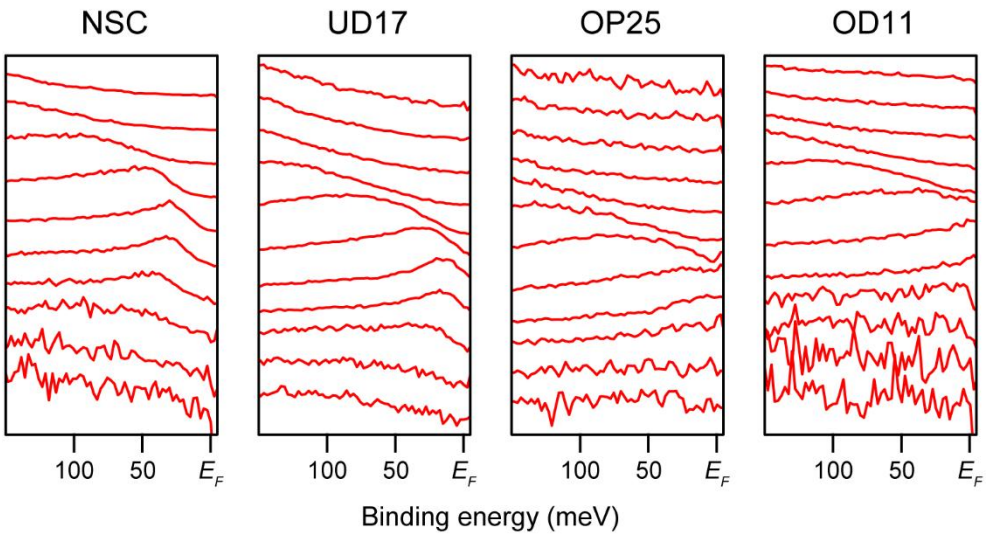


그림 3.7 그림 3.5 (b)에서 각 도핑에 대한 EDC를 나타낸 그래프

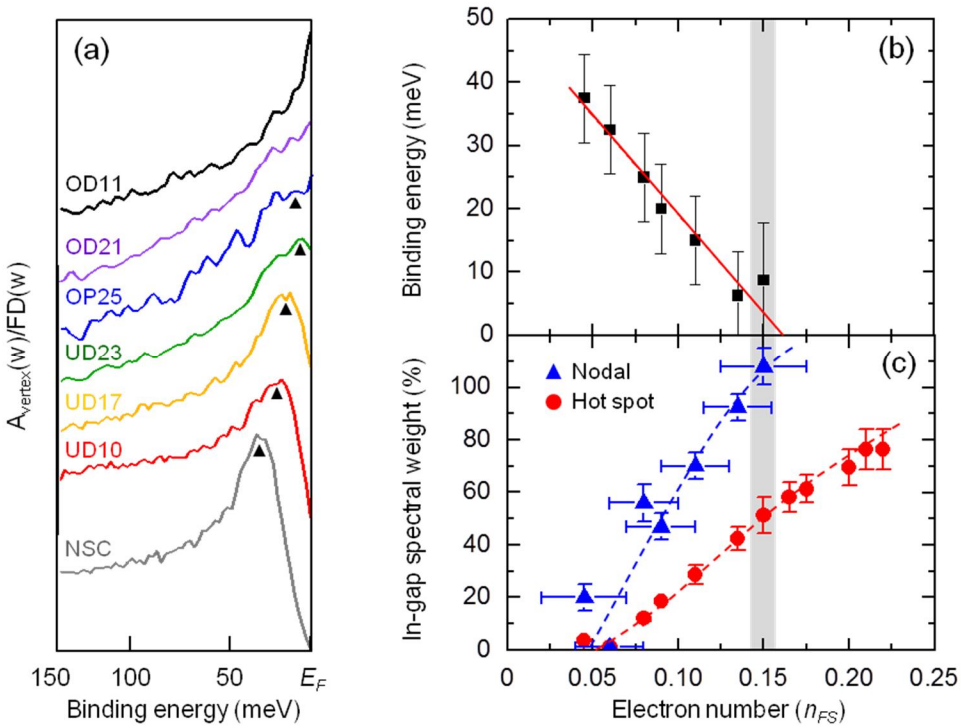


그림 3.8 (a)도핑에 따른 EDC 정점 위치의 변화, (b)정점의 위치를 속박 에너지에 대한 함수로 나타낸 그래프, (c)Fermi 에너지에서 Nodal과 Hot Spot 위치의 스펙트럼 세기를 도핑 정도에 대한 함수로 나타낸 그래프

그림 3.5 (b) 각 운동량에서의 EDC를 펼쳐서 표현한 그림 3.7에서도 이를 확실하게 관측할 수 있는데, 먼저 도핑이 적은 영역인 NSC와 UD17에서는 EDC가 Fermi 준위에 가까워지지만 미처 도달하지 못한 채로 다시 멀어지는 경향을 보인다. 하지만 OP25와 OD11에서는 스펙트럼의 Fermi 끝자락이 온전히 Fermi 에너지 위로 올라가면서 홀 주머니가 Fermi 준위에 도달하는 것이 확인된다. 그림 3.8은 Nodal에서의 밴드를 좀 더 자세히 분석한 결과로 그림 3.8 (a)에서는 그림 3.7의 여러 도핑에서 EDC의 정점 위치를 속박 에너지 상에 표현하여 밴드의 위치를 비교적 정확하게 파악하고자 하였다. NSC에서부터 OD11까지 도핑이 증가할수록 정점의 위치는 Fermi 준위에 다가가면서 OD21부터는 정점을 파악할 수 없게 되어 Fermi 준위와 접하는 것으로 생각할 수 있다. 그리고 그림 3.8 (b)에 각 정점의 에너지 상의 위치를 전하 운반자의 양에 대한 그래프로 표현하였는데 정점이 선형 그래프의 형태로 Fermi 준위에 가까워지는 것이 명확하게 나타난다. 이에 따라 FS1-2의 LT가 일어나는 LCP는 n_L=0.16으로 최적 도핑 영역 근처가 되는 것이다.

그림 3.8 (c)는 도핑에 따른 Nodal과 Hot Spot 두 지점의 Fermi 에너지에서 스펙트럼의 세기를 정량화하는 방식으로 LCP를 분석하고자 하였다. 파란색 Nodal에서 스펙트럼 세기는 도핑과 함께 점차 증가하다가 n_L=0.16 부근에서 최댓값에 이르는 (b)에서와 비슷한 결과를 보였다. 이와 비슷하게 FS2-3의 LT를 분석하기 위하여 Hot Spot에서의 스펙트럼 세기에 대한 분석 결과도 빨간색으로 그래프에 나타내었다. 이 또한 Nodal과 유사하게 선형적으로 증가하는 경향을 보이는데 현재까지 측정된, 상그림 상에서 초전도 돔이 끝나가는 도핑 영역인 n=0.22까지는 Hot Spot에서 스펙트럼의 세기가 충분히 크지

않아 아직 최대가 되지 않았음을 볼 수 있다. 따라서 FS2-3의 LCP는 현재까지 시료 성장이 이루어지지 않은, 초전도 영역을 넘어선 더 높은 도핑 영역에 위치할 것으로 생각된다.

3.3.1에서는 PLCCO의 NSC, UD17, OP25, OD11, 이렇게 각기 다른 네 가지 도핑 영역 시료에 대하여 ARPES를 통해 도핑 의존성에 따른 전자구조를 측정하였다. 그리하여 도핑을 증가시킬 때 Fermi 표면의 위상이 변화하는 LT가 일어나는 도핑 영역을 확인하고자 하였다. 먼저 FS1-2의 LT를 분석하기 위해 위상 전이가 일어나는 홀 주머니의 중간 지점에 해당하는 Nodal에서의 전자구조를 분석하였다. 운동량에 대한 에너지 분포를 Fermi-Dirac 분포로 나눈 뒤 EDC를 규격화하는 분석을 거친 결과, 홀 주머니가 OP25 시료에서부터 Fermi 준위와 접하는 것을 통해 최적 도핑 영역 부근이 FS1-2의 LCP임을 보였다. 보다 엄밀한 분석을 위해 에너지 분포의 중심 지점에서 EDC를 추출하여 정점을 분석한 결과에서 또한 최적 도핑 영역이 LT가 일어나는 지점임을 확인할 수 있었고, Fermi 에너지에서 스펙트럼의 세기를 분석한 결과에서도 비슷한 경향성이 나타났다. Hot Spot 지점의 Fermi 에너지에서 스펙트럼 세기를 앞에서 시행한 것과 유사한 방식으로 그래프에 나타낸 결과, FS2-3의 LCP는 상그림에서 초전도 범위을 넘어선 높은 도핑에서 나타날 것임을 추론할 수 있었다.

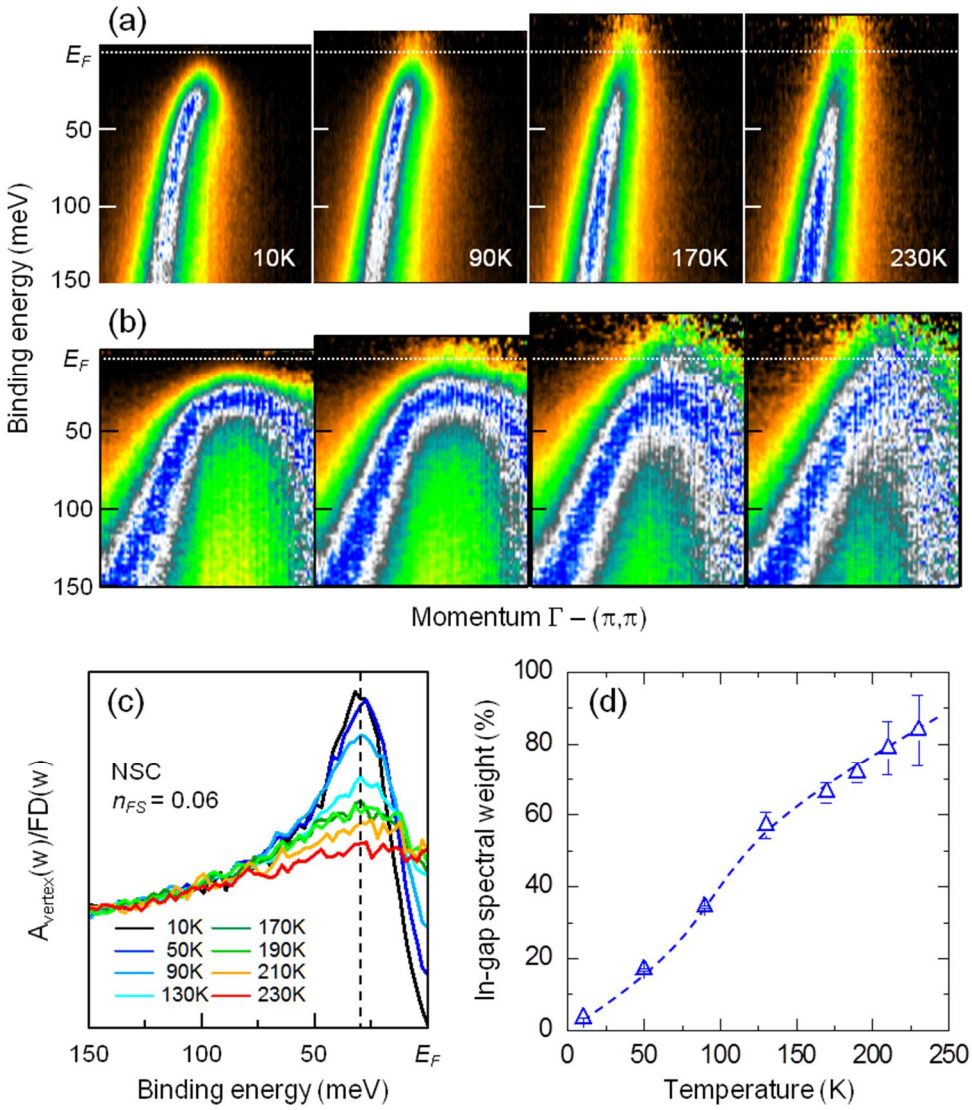


그림 3.9 NSC 시료에 대한 전자구조의 온도 의존성 실험 결과, (a)Nodal에서 온도 변화에 따른 시료의 운동량에 대한 에너지 분포를 Fermi-Dirac 분포로 나눈 결과, (b)위와 같이 (a)의 결과에서 전체 운동량에 대해 EDC의 세기를 규격화한 결과, (c)Fermi 에너지에서 스펙트럼 세기를 온도에 대한 함수로 나타낸 그래프

3.3.2. 온도에 따른 전자구조의 위치 변화 결과

이번엔 이러한 갭의 형태가 나타나는 현상의 온도에 대한 의존성을 살펴보기 위해 NSC 시료의 온도를 변화시켜가며 Nodal에서 전자구조를 측정하였다. 그림 3.9 (a)의 결과를 보면 역시 온도가 올라감에 따라 스펙트럼도 점점 위 쪽으로 상승하며 나타나는 모습을 보였다. 또한 (b)의 위와 같이 EDC 규격화의 분석 방법을 거친 그림에서도 도핑의 효과에 의해 그랬던 것과 같이 온도 상승에 의한 열 에너지의 영향으로 구조 내의 반강자성이 약화되면서 주머니의 모양이 점점 희미해지는 것을 볼 수 있다.

그러나 EDC 분석에서는 그 차이점이 드러난다. 그림 3.9 (b)의 온도 의존성 실험 결과에 대하여 운동량에 대한 EDC를 펼친 그래프에서

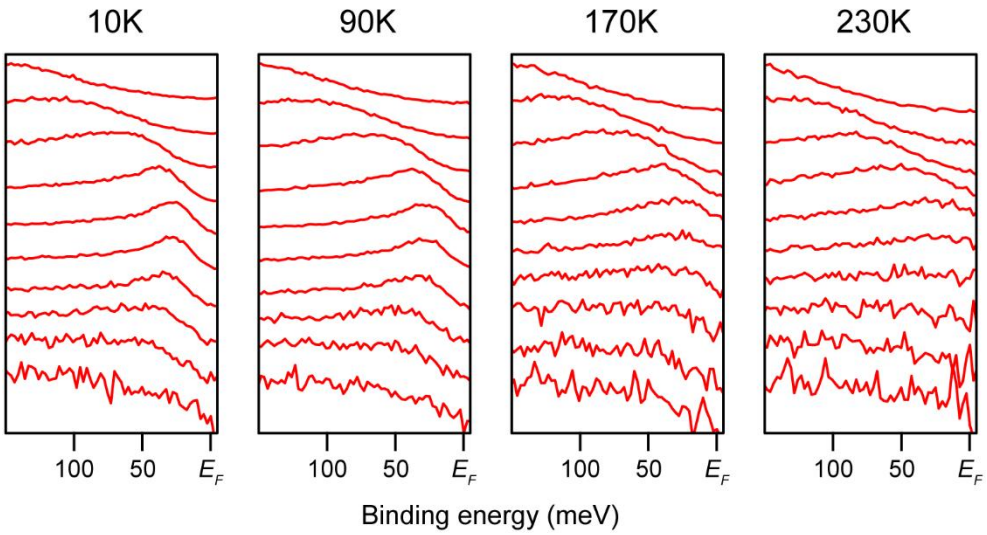


그림 3.10 그림 3.9 (b)의 EDC를 나타낸 그래프

저온에서는 그림 3.7 도핑 의존성 실험에서 적은 도핑 결과와 비슷하게 EDC가 Fermi 준위에 도달하지 못하는 것이 확연하게 관측된다. 그러나 높은 도핑의 경우 EDC가 Fermi 준위를 넘어가는 것과 다르게 고온에서는 스펙트럼이 퍼지기만 할 뿐 Fermi 준위에 도달하는지의 여부는 불분명하다. 이를 정확하게 파악하기 위하여 각 온도 실험 결과의 EDC 정점 위치를 추출한 그림 3.9 (c)를 보면 도핑을 증가시켰던 경우와는 다르게 그 정점의 속박 에너지 상의 위치가 Fermi 준위 근처로 이동하는 것이 아니라, 약 30meV 지점에서 계속 머물면서 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

반면 (d)의 스펙트럼 세기의 경우 도핑 의존성 실험과 비슷하게 온도 증가에 따라 역시 선형적으로 증가하는 경향을 보이는데, 이는 밴드의 이동과는 상관없이 전자의 열적인 요동에 의해 비교적 Fermi 준위에 가까운 에너지 상태에 존재하기 때문이다. 따라서 근본적인 갭의 크기는 Fermi 준위에서의 스펙트럼 세기와는 관련이 없고, 단순한 Nodal에서 스펙트럼의 세기 증가가 FS1-2의 LT를 야기하는 것은 아니라는 사실을 알 수 있다. 이렇게 도핑 의존성과 온도 의존성 두 실험을 통해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체의 LT에 있어서 전자의 도핑이 특별한 역할을 한다는 것을 명확하게 보였다.

3.3.2에서는 NSC 시료를 10K, 90K, 170K, 230K의 온도에서 ARPES를 통해 온도 의존성에 따른 전자구조를 측정하였다. Nodal에서 측정한 운동량에 대한 에너지 분포 결과를 도핑 의존성 실험에서 수행한 것과 마찬가지로 Fermi-Dirac 분포로 나누고 EDC를 규격화하는 분석을 진행하였다. 그 결과 Fermi 에너지에서 스펙트럼 세기는 도핑을 증가시켰던 것과 비슷하게 온도를 높이는 경우에도 역시 증가하는 경향을 보였지만, 홀 주머니의 중심에서 EDC를 추출하여 비교한 결과

그 정점의 위치는 도핑 의존성 실험 결과와는 다르게 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 운동량에 따른 에너지 분포를 EDC로 펼쳐 표현한 그래프를 비교해보더라도 도핑을 증가시키는 경우 최적 도핑 영역 부근부터는 EDC 스펙트럼이 명백하게 Fermi 준위를 넘어가는 모양이 나타나지만 온도를 증가시키는 경우에는 스펙트럼의 폭만 단순히 넓어질 뿐 정점의 위치는 바뀌지 않는다. 이를 통해 온도는 단순히 Fermi 에너지에서 스펙트럼 세기만을 증가시키는 요소이므로 도핑이 Fermi 표면의 위상의 변화를 야기하는 변수임을 밝혔다.

Chapter 4. Conclusion

낮은 초전도 임계온도와 상대적으로 큰 반강자성의 영향뿐만 아니라 T'-구조의 결정 성장의 어려움, 추가적인 가열 공정의 까다로움 등의 문제 때문에 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 연구는 다른 고온 초전도체 연구에 비해 그 동안 상대적으로 적은 관심을 받아왔다. 그러나 최근 시료의 질적인 개선이 이루어지면서 실질적인 도핑 정도를 비롯한 여러 물성의 명확한 측정이 가능해졌고, 고온 초전도체의 원리를 규명하는데 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 따라서 가열 공정과 도핑 의존성에 따른 전자구조 측정을 통해 전자도핑계 구리산화물기반 초전도체 PLCCO가 가지는 여러 특성에 대해 분석하고자 하였다.

먼저 가열 공정이 시료의 결함, 무질서도와 같은 시료의 품질, 혹은 반강자성 등의 물성에 미치는 영향, 그리고 이러한 요소들의 초전도 현상과의 연관성을 분석하는 연구를 진행하였다. TSFZ 기법을 통해 $Pr_{0.9}LaCe_{0.1}CuO_4$ 단결정 시료를 성장시킨 후, 시료의 표면을 보호한 상태에서의 가열 공정이 가능하다는 장점이 있는 Protect-Annealing을 통해 시료에 초전도성을 발현시켰다. 이때 서로 다른 조건으로 두 시료에 Protect-Annealing을 가하여 가열 공정 조건에 따라 각 시료에서 초전도성과 관련된 물성의 차이를 만들었고, 이를 MPMS로

자기 감수율을 측정함으로써 확인하였다. 이어 ARPES 실험을 통해 전자구조를 측정한 결과 충분한 가열 공정을 거치면서 좋은 품질의 초전도성을 가지게 된 단결정 시료는 반강자성이 사라지면서 Fermi 표면의 모양이 거의 원호 모양에 가까운 형태로 측정되는 것을 확인할 수 있었다. Fermi 표면 위 주요 지점에서의 EDC를 분석한 결과 준입자 봉우리가 초전도성이 좋지 않은 시료에서도 관측되어 결함 및 무질서도와 같은 시료의 품질이 초전도성에 직접적인 영향을 주지 않음을 밝혀냈다. 또한 Hot Spot의 EDC에서 반강자성이 사라질 정도로 가열이 충분하지 않은 시료의 경우 PG의 경향성이 발견됨을 통해 반강자성과 구리산화물기반 초전도체의 PG 사이의 관계도 확인할 수 있었다.

하지만 Protect-Annealing 방법은 제안된 지 오래되지 않아 세밀한 가열 조건과 물성 및 초전도성 사이의 관계가 아직 완전하지 않다. 그러므로 가열 온도, 진공도 등의 정량적인 부분부터 시료를 다결정 분말로 덮는 방식이나 화로 및 관의 상태와 같은 섬세한 부분까지 조절하여 분석하는, 가열 조건에 대한 보다 체계적인 연구를 필요로 한다. 또한 전자구조를 통해서는 시료에 작용하는 반강자성에 대해 간접적인 측정만 가능하다는 한계가 있으므로, 중성자 산란(Neutron Scattering) 실험과 같은 방식의 추가 실험을 이용하면 이러한 자성과 관련된 물성을 파악하는데 용이할 것이다.

다음으로는 PLCCO의 각 도핑 영역 시료들의 전자구조 측정을 통해 도핑 상에서 Fermi 표면의 LT가 일어나는 지점을 파악하는 연구를 진행하였다. 이를 위해 각 도핑의 시료를 Nodal에서 운동량에 따른 에너지 분포 결과를 Fermi-Dirac 분포로 나눈 뒤 모든 운동량 지점에서의 EDC를 규격화하는 분석 방법을 사용하였다. 도핑을

증가시킴에 따라 Fermi 표면 상의 Nodal에 위치하는 홀 주머니가 점점 Fermi 준위에 가까워지다가 n=0.15 부근에서 Fermi 준위에 닿음으로써 최적 도핑 근처가 FS1-2의 LCP라는 사실을 알아내었다. 그리고 초전도성이 없는 시료의 온도를 증가시키며 역시 Nodal에서의 전자구조를 분석한 결과 온도를 변화시키는 경우에는 밴드의 속박 에너지 상의 위치가 변화하지 않는다는 것을 보이면서 LT를 만들어내는 직접적인 요소가 도핑임을 밝혔다. FS2-3로의 LT의 경우 Hot Spot에서의 스펙트럼 세기를 통해 분석하였는데, 지금까지 확인된 최대 도핑 영역인 n=0.22 영역에서도 Fermi 준위 근처의 밴드 스펙트럼의 세기가 비교적 충분히 강하지 않음을 확인하여 더 높은 도핑 영역에서 일어난다는 것을 확인하였다.

이러한 Fermi 준위의 위상 변화는 전자구조 측정을 통해서도 확인할 수 있지만, LT를 통해 Fermi 준위에서 홀 밴드가 나타나 홀이 전하 운반자로의 영향력이 생기게 되면 홀 계수(Hall Coefficient)의 변화를 야기한다. 따라서 전하 수송 실험을 통해 도핑과 온도에 따른 홀 계수를 측정하여 부호 및 경향성을 분석하면 도핑에 의한 LT를 더욱 명확하게 보일 수 있다. 또한 초전도 상그림 상에서 반강자성을 벗어난 초전도 영역에서도 자성의 효과가 이어지는 것으로 보아 이는 단거리 자성 정렬(Short-Range Order)의 영향으로 추측되는데, 뮤온 스핀 완화(Muon Spin Relaxation, μSR) 실험을 통해 자성과 전자구조의 위상 변화의 관계까지 엄밀하게 분석하는 추가적인 연구를 진행할 수 있을 것이다.

Bibliography

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature_superconductivity#/media/File:Timeline_of_Superconductivity_from_1900_to_2015.svg

[2] Neven Barisic, Mun K. Chan, Yuan Li, Guichuan Yu, Xudong Zhao, Martin Dressel, Ana Smontara, and Martin Greven, PNAS **110**, 30 (2013)

[3] Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, J. C. Davis, Science **315**, 1380-1385 (2007)

[4] Makoto Hashimoto, Inna M. Vishik, Rui-Hua He, Thomas P. Devereaux and Zhi-Xun Shen, Nat. Phys. **10**, 483-495 (2014)

[5] N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene, Rev. Mod. Phys. **82**, 2421 (2010)

[6] M. Ikeda Doctor Thesis (2008)

[7] H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, M. Fujita, and K. Yamada, Phys. Rev. Lett. 95, 017003 (2005)

[8] N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, and Z.-X. Shen, Phys. Rev. Lett. 88, 257001 (2002)

[9] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park, Phys. Rev. Lett 70, 1553

[10] I. M. Vishik, W. S. Lee, R.-H. He, M. Hashimoto, Z. Hussain, T. P. Devereaux and Z.-X. Shen New J. Phys. 12, 105008 (2010)

[11] Dongjoon Song, Seung Ryong Park, Chul Kim, Yeongkwan Kim, Choonshik Leem, Sungkyun Choi, Wonsig Jung, Yoonyoung Koh, Garam Han, Yoshiyuki Yoshida, Hiroshi Eisaki, D. H. Lu, Z.-X. Shen, and Changyoung Kim, Phys. Rev. B 86, 144520 (2012)

[12] Stephen D. Wilson, Shiliang Li, Pengcheng Dai, Wei Bao, Jae-Ho Chung, H. J. Kang, Seung-Hun Lee, Seiki Komiya, Yoichi Ando, and Qimiao Si, Phys. Rev. B 74, 144514 (2006)

[13] Dongjoon Song, Garam Han, Wonshik Kyung, Jeongjin Seo, Soohyun Cho, Beom Seo Kim, Masashi Arita, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Y. Yoshida, H. Eisaki, Seung Ryong Park, and C. Kim, Phys. Rev. Lett. 118, 137001 (2017)

[14] H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, S.-C. Wang, H.-B. Yang, H. Ding, T. Uefuji, and K. Yamada, Phys. Rev. Lett 94, 047005 (2005)

[15] Maljuk, A. N., G. A. Emelchenko, and A. V. Kosenko, 1996, J. Alloys Compd. 234, 52

[16] M. Horio, T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, T. Yoshida, H. Suzuki, L.C.C. Ambolode II, K. Okazaki, K. Ono, H. Kumigashira, H. Anzai, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, D. Ootsuki, K. Sawada, M. Takahashi, T. Mizokawa, Y. Koike & A. Fujimori, Nat. Commun. 7, 10567 (2016)

[17] S. Hufner, Photoelectron Spectroscopy : Principles and Application, Oxford University, New York : Springer-Verlag, (1995)

[18] https://arpes.stanford.edu/research/tool-development/angle-resolvedphotoemission-spectroscopy

Abstract

Studies on Doping and Annealing Condition Dependent Electronic Structure of e−doped High−T_C Cuprate Superconductors

Woobeen Jung
Department of Physics and Astronomy
The Graduate School
Seoul National University

Since the discovery of the superconductivity in mercury in 1911, variety of superconducting materials have been found. The superconductivity in those superconductors are well−explained by the BCS theory reported in 1957. However, Bednorz and Muller have discovered that doped copper oxide compounds have T_Cs that exceed 30 K, and they are now called high temperature superconductors (HTSC). The superconductivity in those newly discovered superconductors cannot be explained by the

conventional BCS theory based on the formation of phonon mediated Cooper-pairs. Undoped cuprates or mother compounds are not superconductors but antiferromagnetic (AF) insulators and they become superconductors when electrons or holes are doped (consequently AF weakens).

Although the only difference between the two compounds is the sign of the charge carriers, electron-doped cuprates possess lower T_Cs, narrower superconducting and wider AF regions in the phase diagram compared to hole doped compounds. As electron doped cuprates have generally have lower T_Cs, they have attracted less attention compared to h-doped cuprates. However, much progress has been made in the last several years in material quality of e-doped cuprates in regards to single crystal growth and annealing technique. Due to such development, it became possible to measure physical properties much more precisely. When it comes to the electronic structure, such development also made it possible to analyze the electronic structure properties such as pseudogap and exact Fermi surface topology change.

It has been recently found that the so-called protect-annealing results in much better superconducting properties in terms of the superconducting transition temperature and volume fraction. We report on Angle Resolved Photoemission Spectroscopy studies of a protect-annealed e-doped cuprate $Pr_{0.9}LaCe_{0.1}CuO_4$ such as annealing condition dependent superconducting and pseudogap properties. Remarkably, we found that the one showing a better

superconducting property possesses almost no pseudogap while others have strong pseudogap features due to an AF order.

In the doping dependent electronic structural study, it is observed that energy gap at the nodal point vanishes with doping. When we increase the doping, the band gradually shifts toward the Fermi level and forms a hole pocket near the optimal doping, resulting in Fermi surface topology transformation. Whereas, raising temperature only contributes to in-gap spectral weight filling with the vertex of the band fixed at a constant energy. The topological change in Fermi surface by electron doping may be considered a Lifshitz transition, indicating the presence of first Lifshitz critical point (LCP) near optimal doing.

Keyword : Superconductivity, High-T_C Superconductor, e-doped Cuprate, Protect-Annealing, Electronic Structure, Pseudogap, Lifshitz Transition

Student Number : 2015-22597