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

이학석사 학위논문

La이 치환 된 Ba_2SnO_4물질의 합성 및 구조연구

Synthesis and structural studies on lanthanum doped Ba_2SnO_4

2012 년 8 월

서울대학교 대학원

물리천문학부

홍 광 택

La이 치환 된 Ba_2SnO_4물질의 합성 및 구조연구

Synthesis and structural studies on lanthanum doped Ba_2SnO_4

지도 교수 김 기 훈

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2012 년 8 월

서울대학교 대학원

물리천문학부

홍 광 택

홍광택의 이학석사학위논문을 인준함

2012 년 6 월

위 원 장 노 태 원 (인)

부위원장 김 기 훈 (인)

위 원 차 국 린 (인)

초 록

La이 치환 된 Ba_2SnO_4에서의 물리적 특성을 연구하였다. Ba_2SnO_4는 tetragonal 구조 이면서 layer를 이루고 있는 구조이다.

이 물질은 $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$의 Ruddlesden-Popper series의 end member 중 하나이다.

Ba_2SnO_4의 알려진 격자 parameters는 $a = b = 4.14100$ Å 그리고 $c = 13.2834$ Å 이다. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$를 다양한 La 치환영역, x = 0 ~ 0.50 에서 합성하였다. 이 시료들을 XRD(X-Ray Diffractometer)로 측정을 하였고, Rietveld refinement 방법으로 분석하였다. La 치환이 증가할수록, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$격자 parameters *a*, b는 명목상의 x= 0.3 치환영역까지 증가하였다. 그러나 격자 parameter *c*는 전 영역에 걸쳐서 감소하였다.

불순물상으로 La_2O_3가 동시에 생성되었다. 처음에, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ 다결정을 만들기 위해, 1000 ℃ 에서 8시간 동안 하소(calcine)하였고, 1100 ℃ 에서 24시간 동안 소결(sinter)하였다.

그러나 많은 La 치환영역에서, La_2O_3 불순물상들이 생겨났다. 그래서 1150 ~ 1200 ℃ 에서 24시간 동안 소결(sinter)하였고, La_2O_3 불순물상들이 다소 감소함을 알 수 있었다.

다른 stannate case에서의 경향을 비교해 보기 위해서, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ 다결정을 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ 다결정과 동일한 조건 하에서 합성하였다.

이 sample들도 XRD(X-Ray Diffractometer)로 측정을 하였고, Rietveld refinement 방법으로 분석하였다.

Sr_2SnO_4의 알려진 격자 parameters 는 tetragonal 구조에서 $a = b = 4.06817$ Å 그리고 $c = 12.71169$ Å 이다. La 치환이 증가할수록,

$Sr_{2-x}La_xSnO_4$ 격자 parameters *a*, *b* 그리고 *c*는 모든 치환영역에서 감소하였다.

Ruthenate체계에는 많은 다른 구조들이 존재한다. 그래서 Sr_2SnO_4의 다른 구조를 찾아 보았고, orthorhombic 구조가 Sr_2SnO_4의 다른 구조로 존재함을 알게 되었다.

Sr_2SnO_4의 알려진 격자 parameters 는 orthorhombic 구조 하에서 *a* = 5.735294 Å , *b* = 5.728734 Å , *c* = 12.587015 Å 이다. La 치환이 증가할수록, 보통적으로, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 격자 parameters *a*, *b* 그리고 *c*가 모든 La 치환영역에서 감소하였다.

$Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 경우, 불순물상은 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$와 마찬가지로 La_2O_3가 생성 되었다.

$Ba_{2-x}La_xSnO_4$, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series 모두 2prove impedance spectroscopy 방법을 통하여, conductivity를 측정하였다.

$Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series의 경우 x = 0.12 까지는 저항이 증가하였고, 이후 doping에서는 저항이 감소하였으며, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series의 경우 x = 0.30 이후에 저항이 증가하였다.

이는 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series는 La이 많이 치환되어야 전자를 conduction band에 줄 수 있고, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series는 전자를 La이 일정 치환된 영역까지만 주고 그 이후 국소화되어 주지 못함을 알 수 있다.

키워드: Ruddlesden-Popper series, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$, tetragonal, orthorhombic, Rietveld refinement, impedance spectroscopy, conductivity

학번: 2010-20384

Contents

Abstract(Korean) iii

Contents v

List of figures vii

List of tables ix

Chapter1. Introduction 1

1.1 Perovskite materials and Ruddlesden-Popper series 1

1.2 Previous studies of $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ series
and expectations of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series 4

Chapter 2. Experimental methods 8

2.1 Sample preparation 8

2.1.1 Solid state reaction method for polycrystal 8

2.2 Structural measurement 10

2.2.1 XRD (X-ray diffraction) 10

2.2.2 XRD Rietveld refinement 11

2.3 Electric measurement 14

2.3.1 Impedance analysis 14

Chapter 3. Structural studies in $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ 19

3.1 Overview 19

3.2 Structural studies by XRD measurement 21

3.2.1 Structural characteristics of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series 21
3.2.2 The results of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series lattice parameters 27
3.3 Impedeance analyze 29

Chapter 4. Structural studies and in $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ 33
4.1 Overview 33
4.2 Structural studies by XRD measurement 35
4.2.1 Structural characteristics of $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series 35
4.2.2 The results of $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series lattice parameters 44
4.3 Impedeance analyze 48

Chapter 5. Conclusion and summary 52

Reference 56

Appendix A 58

Appendix B 62

Abstract 65

감사의 글 68

List of figures

그림1-1. $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$ series(n=∞ and n = 1 cases)의 두 end members의 unit cell 구조 2

그림1-2. $Ba_{1-x}La_xSnO_3$(x =0, 0.02, 0.04, 0.07)의 XRD data 및 불순물상($La_2Sn_2O_7$) 표기 5

그림1-3. $Ba_{1-x}La_xSnO_3$에서의 La doping 에 따른 격자상수의변화 . 6

그림2-1. Polycrystal의 grain과 grain boundary 모식도 15

그림3-1. Ba_2SnO_4 의 구조그림 19

그림3-2. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$에서 La doping 에 따른 XRD 측정결과..... 21

그림3-3. 높은 La doping영역에서 고온 소결 전 후 결과 비교 23

그림3-4. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 몇몇 La doping 영역에서의 XRD Rietveld refinement 결과 및 lattice parameters *a, b, c*계산결과 26

그림3-5. 고온 소결 전 후 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 lattice parameters *a, c* 변화비교 27

그림3-6. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 La doping에 따른 resistivity 분석결과 ... 29

그림3-7. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 impedance analysis 분석결과 31

그림4-1. Sr_2SnO_4의 구조 그림 33

그림4-2. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$에서 La doping에 따른 XRD 측정결과..... 35

그림4-3. 몇몇 La doping영역에서 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ tetragonal structure의 XRD Rietveld refinement 결과 및 lattice parameters *a, b, c* 계산결과 39

그림4-4. 몇몇 La doping영역에서 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ orthorhombic structure의 XRD Rietveld refinement 결과 및 lattice parameters *a, b, c* 계산결과 41

그림4-5. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 고온소결(1200℃ - 24hr)후 XRD 결과비교..... 42

그림4-6. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ tetragonal structure에서의 lattice parameters *a, b, c* 계산결과 44

그림4-7. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ orthorhombic structure에서의 lattice parameters *a, b,c*계산결과..... 46

그림4-8. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 impedance analysis 분석결과 48

그림4-9. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 La doping에 따른 resistivity 분석결과 50

List of tables

표2-1. XRD refinement에서 refine quality 판단에 자주 사용되는 요인들 13

Chapter1. Introduction

1.1 Perovskite materials and Ruddlesden-Popper series

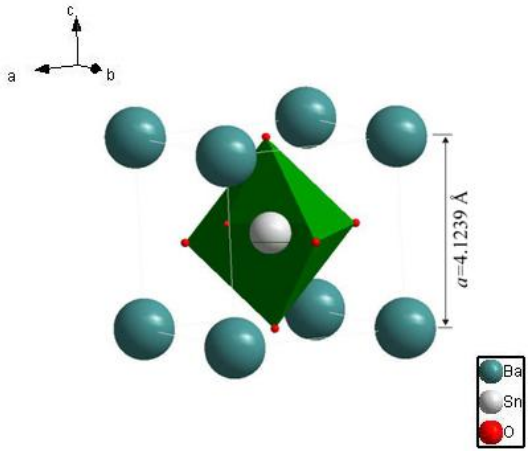
Perovskite구조는 calcium titanate($CaTiO_3$)의 한 종류이다. $A^{2+}_{n+1}B^{4+}_{n}X^{2-}_{3n+1}$의 구조를 이루고 있으며, A 와 B는 metals 이고, X는 Oxygen(O) 또는 halogen으로 이루어져 있다. 이 구조를 가진 물질들은 다양한 종류의 중요한 물리적 특성을 보여주고 있어 여러 방면에서 연구되어 오고 있다. 이 Perovskite구조에서는 거대자기저항(Colossal Magnetoresistance), 강유전성(ferroelectricity), 초전도성(superconductivity) 등의 성질들이 관측 되었고, 이러한 성질을 응용하여서 센서나 촉매(catalyst), 메모리소자나 스핀트로닉스(spintronics)용 소자에 응용되고 있다. [1]

Perovskite구조는 *n*값에 따라서 여러 구조들이 존재 할 수 있다.

이런 series에 대해서 정리한 것이 바로 Ruddlesden-Popper series이다.

$A^{2+}_{n+1}B^{4+}_{n}O^{2-}_{3n+1}$

n = ∞, ABO_3 ($BaSnO_3$) Cubic



n =1, A_2BO_4 (Ba_2SnO_4) tetragonal

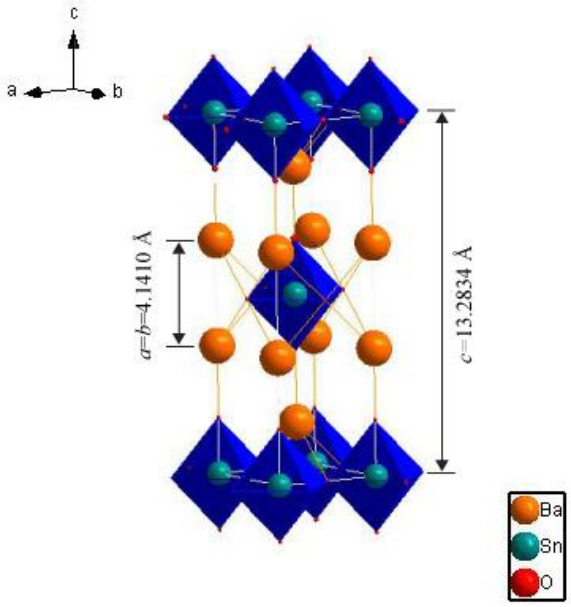


그림1-1. $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$ series(n=∞ and n = 1 cases)의 두 end members의 unit cell 구조

이 series는 X 자리가 ‘O(oxygen)’로 이루어진, $A^{2+}_{n+1}B^{4+}_{n}O^{2-}_{3n+1}$ 의 구조로 이루어져 있다.

n = ∞ 즉, 무한히 많은 cubic 구조의 물질이 계속 나열되어있는 구조가 바로 ABO_3구조이다. 이와는 정반대의 성질을 가진 구조로 n = 1, 즉, layered 구조를 이루고 있는 구조가(주로 tetragonal, orthorhombic 구조), A_2BO_4의 구조이다.

이러한 A_2BO_4의 layered 구조는 2D electron conduction channel의 형태를 지니고 있어서, graphene과 비슷한 구조를 가지며, ABO_3구조보다 conducting channel이 한 차원 낮으므로, 높은 전도도(conductivity)를 보일 것으로 예상된다.

Ruddlesden-Popper series의 구조를 가진 물질은 우리 일상 속에서 많이 존재하며, 대표적인 물질들로는 $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ series 등이 있다.

1.2 Previous studies of $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ series and expectations of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series.

$BaSnO_3$는 이미 다양한 용도로 사용되어 왔다. $BaSnO_3$는 안정적인 stannate물질로 초기 YBCO초전도 물질을 만들 당시 그 물질을 합성하는 도가니(Crucible)로 주로 활용되었던 물질이다. [2]

다른 perovskite물질들처럼 초기에 초전도(superconductivity) 특성이 나오기를 기대하고 여러 연구가 진행되었다. 하지만, 여러 초전도 실험에서 Meissner effect를 비롯한 초전도 특성이 나타나지 않았으며, 중국 연구진에서의 논문을 통해서 $BaSnO_3$의 전자이동도(electron mobility)가 작게 보고 되면서[3,4] 활발한 연구가 이루어지지 않았다.

$BaSnO_3$는 T.C.O.(Transparent Conducting Oxide) 물질로 매우 넓은 optical band gap(~3.1 eV) 을 가지며, visible 영역에서 high optical transmittance property를 보여주어 optically 투명한 성질을 보여주고 있다. [5]

PLD로 성장시킨 epitaxial film에서 La 4 % 치환 된 $Ba_{0.96}La_{0.04}SnO_3$ film의 경우 70 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, 단결정의 경우 320 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 정도의 이동도를 보였다. [5] Epitaxial film의 경우 현재 $BaSnO_3$단결정을 크게 성장시켜서 substrate로 사용하는 기술이 아직 부족하여, $SrTiO_3$ 기판 위에서 성장을 시켰고, $BaSnO_3$와 $SrTiO_3$사이의 lattice mismatch에 의한 strain에 의해서 단결정에 비해서 상대적으로 낮은 이동도를

보이게 된 것으로 생각된다.

$Ba_{1-x}La_xSnO_3$의 경우 x = 0.04 즉, 4 % 치환의 경우까지 conducting하며, 단일상(single phase)을 유지하는 것이 우리의 실험결과 보고되어 있으며, [5] x = 0.07 즉, 7 % 치환의 경우에는 불순물상으로 $La_2Sn_2O_7$의 상이 형성되어 단일상을 유지하지 못 함을 우리의 실험과 다른 자료들을 토대로 알 수 있었다. [6]

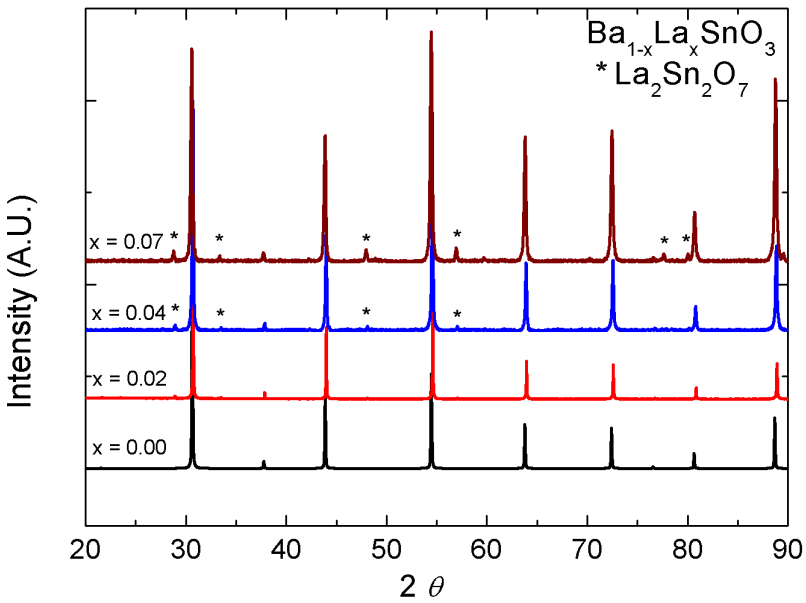


그림1-2. $Ba_{1-x}La_xSnO_3$(x =0, 0.02, 0.04, 0.07)의 XRD data 및 불순물상($La_2Sn_2O_7$) 표기

이 4 % 영역까지 Ba자리에 La이 치환되면, Sn 5s – O 2p conduction band에 electron이 직접적으로 주입된다. 이 때, anti-bonding nature에 의한 electrons 간의 repulsive force가 작용하고, energy를 minimize하여 보다 안정적인 상태로 가기 위해서, lattice 가 expansion한다. 그림1-3. 에서 이 경향을 볼 수 있다.

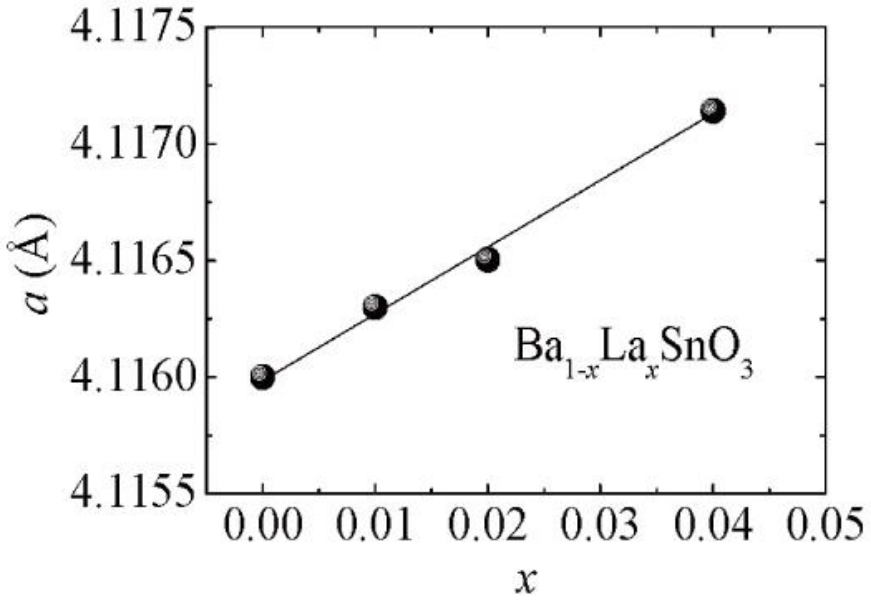


그림1-3. $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ 에서의 La doping에 따른 격자상수의 변화[7]

$Ba_{1-x}La_xSnO_3$의 결과를 바탕으로 Barium stannate series의 다른 end member인 Ba_2SnO_4의 경우 Ba자리에 La을 치환 한 연구가 이전에 진행된 적이 없다. 따라서, 어떠한 성질을 보일지에 대한 명확한 guide line이 없다. 이러한 동기를 가지고, Ba_2SnO_4의 Ba 자리에 La가 치환 된 물질의 연구를 시작하게 되었다.

$Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 경우에는 layered구조를 이루고 있다. 이 구조는 2D electron gas와 비슷한 구조를 보이고 있어서, 2 dimensional electronic transport 의 성질을 보여줄 것으로 예측된다. 2 차원 구조에서는 3차원의 cubic 구조인 $BaSnO_3$보다 더 차원이 낮아서 전자의 이동차원이 낮아지게 되므로, 전자수송이 더 잘될 것이며, 이를 통해서 더 높은 이동도를 보일 것으로 예상된다.

따라서, 이 논문에서는 다양한 조건에서 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ polycrystal을 합성하고, 그 구조적 성질을 연구하여, 앞으로 single crystal을 형성하고, 그 특성을 연구하기 위한 기본토대를 조성하려 한다.

또한, 부가적으로 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ polycrystal을 동일조건에서 합성하였고, 그 차이를 비교함으로써, Ba_2SnO_4의 성질을 다른 stannate계열 물질인 strontium stannate(Sr_2SnO_4) 의 성질과 비교하여 알아보았다.

Chapter2. Experimental Methods

2.1 Sample preparation

2.1.1 Solid state reaction method for polycrystal

Polycrystal $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ samples의 경우 모두 solid state reaction method를 이용하여 합성하였다.

고순도의 $BaCO_3$(99.997 %), SnO_2(99.9 %) 와 도핑용 rare earth material인 La_2O_3를 사용하여 샘플을 제작하였다.

La_2O_3의 경우에는 공기 중에서의 수분을 잘 흡수하는 강한 흡습성 성질을 가지고 있다. 따라서, 700 ℃ 정도로 가열된 furnace에서 보관을 한다. 사용 후 다시 furnace에 넣어서 보관 시에는 공기 중에 노출되어 흡수하게 된 산소나 수분 등을 제거해주기 위해서 1100 ℃ 에서 24 시간 동안 가열 후 다시 700 ℃ 로 내려서 보관을 한다. 나머지 mother compounds의 경우에도 parafilm을 이용해서 산소와 수분의 유입을 최대한 막아 보관한다.

세 가지 mother compounds를 비율에 맞추어 정량 하여 mortar에 넣고, grinding한다. 그 후에 pressure cell을 이용하여 pelletizing 하여

capsulate 형태로 만든 후, furnace에 넣고, 하소(calcination)와 소결(sintering) 과정을 거치게 된다.

다양한 조건 하에서 합성을 해본 결과 1000 ℃ 에서 8 시간 동안 하소한 후 1080 ℃ ~ 1200 ℃ 사이에서 소결 과정을 여러 번 거친 상태에서 상이 잘 형성 되었다.

Polycrystal $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ samples의 경우에도 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ samples와 같이 solid state reaction method를 이용하여 합성을 하였다.

$SrCO_3$(≥99.9 %), SnO_2(99.9 %) 와 doping용 rare earth material인 La_2O_3를 사용하여 샘플을 제작하였다.

같은 방법, 동일한 조건으로 세 가지 mother compounds를 비율에 맞추어서 정량 한 후 mortar에 넣고, grinding후에 pressure cell을 이용하여 pelletizing 하여서 capsulate 형태로 만든 후 furnace에 넣어서 하소 와 소결 과정을 거쳤다.

1000 ℃에서 8 시간 동안 하소한 후 1080 ℃~1200 ℃에서 소결 과정을 거쳐서 상을 형성하였다.

2.2 Structural measurement

2.2.1 XRD (X-ray diffraction) and measurement instrument

XRD(X선 회절)는 물질내부의 미세구조들이나 결정화 된 화합물 등의 정성적인 연구에 사용되는 가장 대표적인 방법이다. 이 방법은 시료의 비파괴적인 방법으로써 새로운 또는 모르는 시료가 나왔을 때, 가장 손쉽게 측정하여 분석 할 수 있는 구조분석방법이다.

시료의 결정구조를 알고 있는 경우에는 간단히 X선회절선들에 Miller지수를 붙여 분석 할 수 있다. 하지만, 결정구조를 모르는 시료의 경우에는 결정구조를 미리 가정하고, 그 결정구조로부터 관측 될 수 있는 X선회절선과 측정 된 회절선의 상호비교로 알고자 하는 시료의 결정구조를 확인 할 수 있다.

구조분석실험 전반에 걸쳐서 사용한 방법과 측정 장비는 다음과 같다. 결정확인을 위해서 XRD(X-ray diffraction)측정을 하였고, 측정 장비로는 PANalytical Empyrean X-ray diffraction system을 사용하였다.

광원에 사용되는 금속과녁은 Cu Kα였으며, 스캔구간은 10 °에서 90 °까지 였고, 스캔속도 및 step은 2.34 초 당 0.013 °로 측정하였다.

2.2.2 XRD Rietveld refinement

X선 회절기를 통하여 측정 된 data로 lattice parameters를 계산하기 위해서는 Rietveld refinement method를 이용해야 한다.

Rietveld refinement는 Hugo Rietveld가 제안한 결정물질의 특성을 알아보는 방법이다. Neutron scattering 이나 X-Ray Diffraction을 통해서 powder sample의 측정 data를 height, width, position of reflection 등 의 요소를 이용하여, 물질의 구조를 추측하는 방법이다.

기본적인 Rietveld refinement의 refine 방법은 측정 된 data를 최소 제곱법(least squares minimization technique)을 통해서 이론적으로 알려진 data에 match 시켜서 material structure를 알아보는 것이다.

주의점은 한 번에 모든 parameters를 refine하지 않는다. 이는 몇 몇 parameters의 경우에는 서로 영향을 주어서 refine 순서에 따라 전체 결과에 영향을 줄 수 있기 때문에 하나씩 순차적으로 진행해야 한다.

우선은 powder로 구성된 sample을 X-ray diffraction system을 통해서 측정한다. 이때는 회절기(diffractometer)의 기하학적 구조와 alignment, calibration 그리고 적절한 radiation source(neutron, conventional X-ray, synchrotron X-ray and so on), the wavelength, 적절한 샘플 준비 및 두께, slit의 크기, 적절한 counting time을 고려해야 한다. [8]

Refine 방법은 다음과 같다. 먼저 적당한 model을 설정한다. 여기에는 background parameters와 lattice constants, shape function 등을

고려하여 설정한다.

Refine을 하는 순서는 기본적으로 scale factor, lattice constants, zero point of detector, background parameters를 순차적으로 refine해주고, 부가적으로 다른 factor들을 refine 해준다.

ICSD 등의 물질정보에서 알게 된 기본적인 sample의 lattice parameters나 atomic position 그리고 crystallography data 인 *.cif file을 통해서 기존의 물질정보를 바탕으로, XRD 측정을 통해 패턴을 알고 있는 sample을 refine하여 lattice parameters를 구할 수 있다.

Refine을 할 때는 y_i라는 factor를 사용하며, 이를 최소 제곱법으로 맞추게 된다. 이 때, 척도로 사용되는 residual S_y 라는 값은 최소 제곱법에 의한 refinement 를 최소화시키는 값으로 $S_y = \sum_i w_i(y_i - y_{ci})^2$ 로 정의된다. [9] [10]

여기서, $w_i = \frac{1}{y_i}$, y_i= i번째 step에서 측정된 intensity,

y_{ci}= i번째 step에서 계산된 intensity, 이다.

Refine의 quality는 모든 계산 된(calculated) pattern이 관측된(observed) pattern에 얼마나 잘 맞는가로 결정한다.

이를 표현하는 방법으로 여러 가지 factors가 존재한다. 대표적으로 R_F, R_B, R_P, R_{wp} 라는 factors가 있다. 이 중에서 가장 의미가 있는 factor는 R_{wp}이다. R_{wp}는 residual을 가장 최소화시키는 값이기 때문이다. 따라서, 이 factor가 낮을수록 측정 된 data가 사용한 model의 data와 잘 일치한다고 할 수 있으며, 이를 통해서 refine의 quality를 결정 할 수 있다.

$R_F = \frac{\sum \left\|\left(I_K(obs)\right)^{\frac{1}{2}} - \left(I_K(calc)\right)^{\frac{1}{2}}\right\|}{\sum I_K(obs)^{\frac{1}{2}}}$	R-structure factor
$R_B = \frac{\sum \left\|I_K(obs) - I_K(calc)\right\|}{\sum I_K(obs)}$	R-Bragg factor
$R_P = \frac{\sum \left\|\left(yi(obs)\right) - \left(yi(calc)\right)\right\|}{\sum yi(obs)}$	R-pattern
$R_{wp} = \left[\frac{\sum \left\|wi\left((yi(obs)) - (yi(calc))\right)^2\right\|}{\sum wi\left(yi(obs)\right)^2}\right]^{\frac{1}{2}}$	R-weighted pattern

표2-1. XRD refinement에서 refine quality 판단에 자주 사용되는 요인들. [9]

2.3 Electric measurement

2.3.1 Impedance analysis

Polycrystal로 합성한 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ 또는 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 경우 single crystal과 다르게 다양한 grain으로 형성되어 있으며, 이로 인하여 각각의 grain 사이의 grain boundaries가 형성되고, 이것은 crystal에서 defects로 작용하게 된다.

이러한 polycrystal의 defects로 인해서 통상적인 방법으로 electrical conductivity를 측정 할 수가 없다. 따라서, 특별한 방법으로 electrical conductivity를 측정해야 하는데, 이 때 사용하는 방법이 impedance analysis(methods)이다. 이 측정방법은 classical method of transfer function (TF)에 기초하고 있다.

TF 방식은 sinusoidal wave를 입력신호로 사용하여 출력되는 신호를 분석하여 system의 정보를 얻어내는 방식이다.

만약, 출력되는 신호가 linear 하다면, 이 system은 steady-state하다고 할 수 있고, Laplace transform을 이용하여 분석 할 수 있다.

반면에 steady-state하지 않는 system의 경우에는 매우 복잡한 경향을 가진다. 주로, 질량이나 에너지가 다른 곳으로 전환되는 system에서 발생하는 것으로 이런 영향으로 측정대상의 구조나

매개변수(parameters) 가 변하게 된다. 이 경우에는 nonlinear, non steady-state한 경향을 보여주며, 많은 단순화(simplifications)와 가정(hypotheses)을 통해서 간략화 시켜서 분석을 해야 한다. [11]

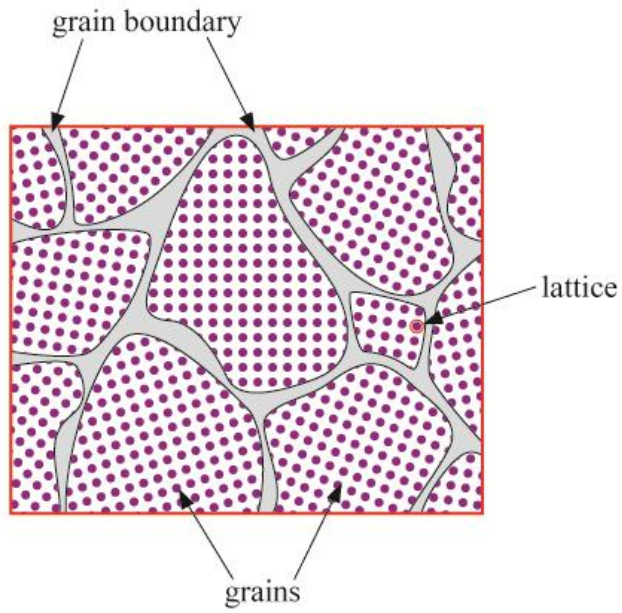


그림2-1. Polycrystal의 grain과 grain boundary 모식도

그림2-1. 에서는 polycrystal의 grain 내부의 모습과 grain boundary의 모습을 대략적인 모식도로 나타내었다. Polycrystal 내부는 각각의 lattice 들이 모여서 이루어진 grain 과 각 grain들 사이에 grain boundaries가 존재하는 구조이다.

각 grain 내부는 하나의 capacitor 와 resistor로 구성되어 있고, 각각의 grain boundary에서는 C_{gb}와 R_b의 값을 가진 RC회로로 생각할 수 있다.

실제 측정에서는 epoxy로 구리도선과 샘플을 직접 연결하여서 유전체가 담겨있는 측정용기에 연결시키고, impedance analyzer로 측정하였다.

측정장비로 사용된 impedance analyzer는 HP 4194A Impedance analyzer이고, 장비의 최대 측정가능 주파수 영역은 1500 kHz 이다.

Low frequency 영역(0.1 ~ 1 kHz) 에서부터 구간을 나누어서 최대 측정가능 주파수 영역인 1500 kHz 까지 측정 하였다.

Impedance analyzer는 측정한 데이터를 frequency에 따라서 측정된 impedance의 크기인 |Z|값과 위상(phase), θ 로 나누어 표시하며, 이 값들을 이용하여 복소 평면 상에서 imaginary와 real parts로 나누어서 분석할 수 있다.

복소 impedance의 표기는 $Z = Z' + iZ''$ 으로 나타낼 수 있으며, x축을 Re(Z) 즉, Z' 값으로 y축을–Im(Z), $-Z''$ 값으로 나타내어 복소 평면 상에 나타낼 수 있다.

이 때, real part의 값은 저항(resistance)의 값이며, imaginary의 값은 inductance와 capacitance의 차이인 값으로 표기되며, grain boundary를 가진 polycrystal의 경우에는 inductor를 제외한 capacitor의 역할만 생각하면 되므로, capacitance 값과 저항 값을 이용하여 electrical conductivity를 유추 할 수 있다. 이 계산방식에 의해 low frequency limit에서의 값은 grain boundary에서의 capacitance, high frequency limit의 값은 저항이 된다.

Impedance analyzer는 sample 내부의 고유한 impedance와 phase를 측정하고, 측정 된 impedance의 data는 'Ω'단위로 표기되며, phase는 degree(°) 로 측정되어 표기된다.

측정 된 모든 주파수영역에서의 저항의 값을 x-y평면에 plot하여 나타낼 수 있는데, 이 plot을 'cole-cole' plot이라고 한다.

Impedance analyzer를 통해서 측정한 polycrystal의 grain과 grain boundary의 저항값을 이용하여 전도도를 분석 하는데는, Drude model을 이용하여 분석 가능하다.

단순한 Drude model에서 Drude carrier를 가지는 conducting한 물질의 전도도(conductivity)는 $\sigma = n_e e\mu_e + n_p p\mu_p$ 로 나타낼 수 있다.

여기서, n_p , n_e 는 hole(electron)의 carrier density 이고, p, e는 electron(hole) charge로 $\pm 1.6 \times 10^{-19}$ C 의 값을 가진다.

La 을 치환하여 electron을 주입해 연구를 하였으므로, hole carrier 는 제외하고 electron carrier만을 고려 할 수 있다. 이 경우에 conductivity는 $\sigma = n_e e\mu_e$ 이다. $\mu_e = \frac{e\tau}{m_e}$ 이므로, average collision time 이 같고, electric charge 와 electron mass가 모두 같다고 가정하면, (동일한 La 치환을 통해서 전자를 주입하였다고 가정하였으므로) 실제적으로 conductivity에 영향을 주는 요인은 conducting channel 에 주입되는 electron carrier density이다.

비저항과 저항은 전도도와 반비례 관계에 있으므로, 비저항이 증가할수록 전도도가 감소한다는 것을 의미한다.

따라서 La 치환에 따른 비저항의 변화를 통해서 전도도를 유추 할 수 있고, 이를 통해서 electron을 얼마나 주입할 수 있는가에 대해서 알 수 있다.

Chapter3. Structural studies in $Ba_{2-x}La_xSnO_4$

3.1 Overview

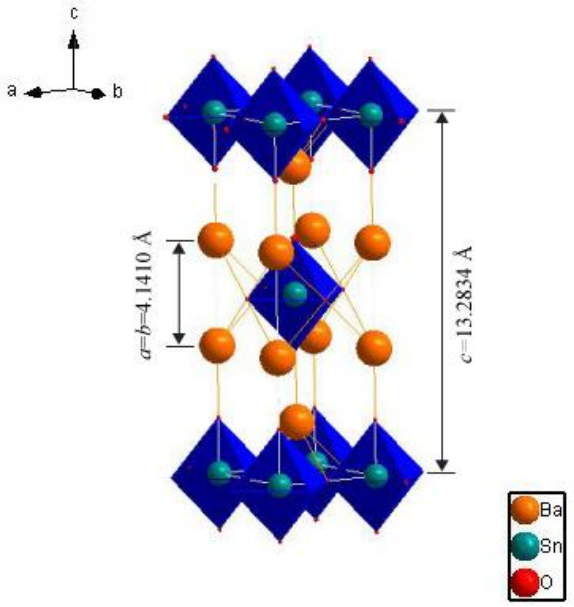


그림3-1. Ba_2SnO_4 의 구조그림

Ba_2SnO_4는 tetragonal structure를 이루고 있다. ($a = b \neq c$, a < c, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ °)

그림 3-1. 과 같이 La이 치환되지 않은 Ba_2SnO_4의 경우, 보고 된 lattice parameters는 $a = b = 4.1410$ Å , $c = 13.2834$ Å 이다. [12]

Ba_2SnO_4에서 La이 Ba자리에 치환 된 물질들의 특성연구는 아직까지 이루어지지 않았다.

$Ba_{1-x}La_xSnO_3$의 경우를 비추어 보면, La이 치환되면, conduction band의 Sn 5s - O 2p자리에 La이 들어가서, electron이 직접적으로 들어갈 것이다. 이 때, anti-bonding nature에 의해서 electrons 사이에 반발력이 작용하여, energy를 minimize하기 위해서 lattice parameter *a*와*b*가 expansion 될 것으로 추측된다.

반면에 lattice parameter *c* 의 경우에는 Ba^{2+}자리에 La^{3+}이 치환되면서 (Ba^{2+} = 0.135 nm, La^{3+} = 0.106 nm) ionic radius가 감소하여 그 영향으로 반발력이 작아져서 서로 좀 더 모이려는 성질을 보일 것이므로, lattice parameter *c*는 La 치환이 증가 할수록 수축 될 것으로 추측된다.

Ba_2SnO_4는 A_2SnO_4 series (A = Ba, Sr, Ca)의 하나로 luminescence property를 가지고 있으며, 이런 성질을 응용하여 plasma display panels(PDPs), liquid-crystal displays(LCDs)의 luminescent materials로 이용되어오고 있다. [13]

3.2 Structural studies by XRD measurement

3.2.1 Structural characteristics of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series

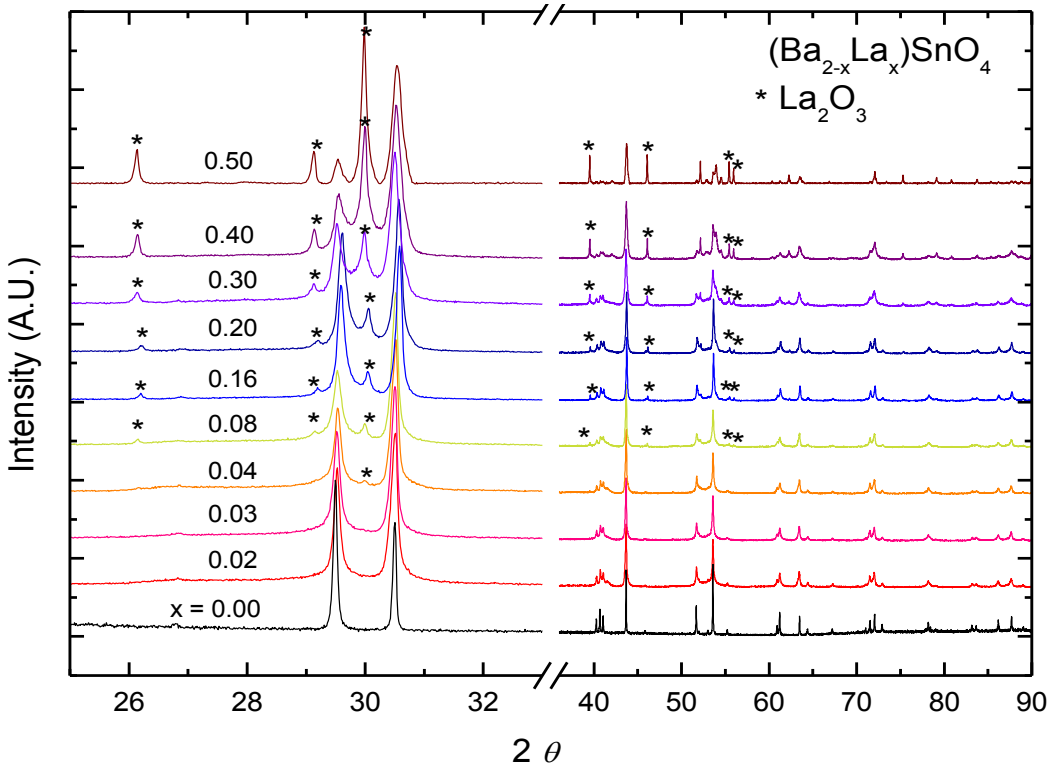


그림3-2. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$에서 La doping 에 따른 XRD 측정결과

그림3-2. 는 La이 치환 된, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 XRD data를 La doping정도에 따라 나타낸 그림이다.‘＊’표기의 경우에는 La 이 치환 됨에 따라서 생긴 불순물상(impurity phase)을 나타낸 표기이다.

Ba_2SnO_4의 경우 $BaSnO_3$와 다르게 불순물상이 $La_2Sn_2O_7$과 같은 secondary phase로 형성되지 않고, La_2O_3 그대로 상으로 형성된 특성을 보였다. Electrons를 주지 않은 La들이 다른 Sn과 반응하지 않고, 그대로 검출되고 있는 것이다.

이는 Ba이 Sn과 거의 반응함으로써 나타나는 현상으로 보인다. 즉, $BaSnO_3$의 경우 원론적으로 Ba과 Sn이 1:1로 반응을 해야 하지만, Ba 원자하나에 Sn원자가 더 적은 수가 반응하여 Ba vacancy가 형성된다. 이로 인하여, 반응하지 않은 Sn이 존재하게 되고, 이 반응하지 않은 Sn이 conduction band에 마저 치환되지 못하고 남은 La과 결합하여 $La_2Sn_2O_7$와 같은 불순물상을 형성한다. 하지만, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 경우에는 Sn과 Ba이 충분히 결합하게 되고, 결국 여분의 Sn이 존재하지 않게 되어, La이 La_2O_3의 형태로 그대로 검출된다고 추측된다.

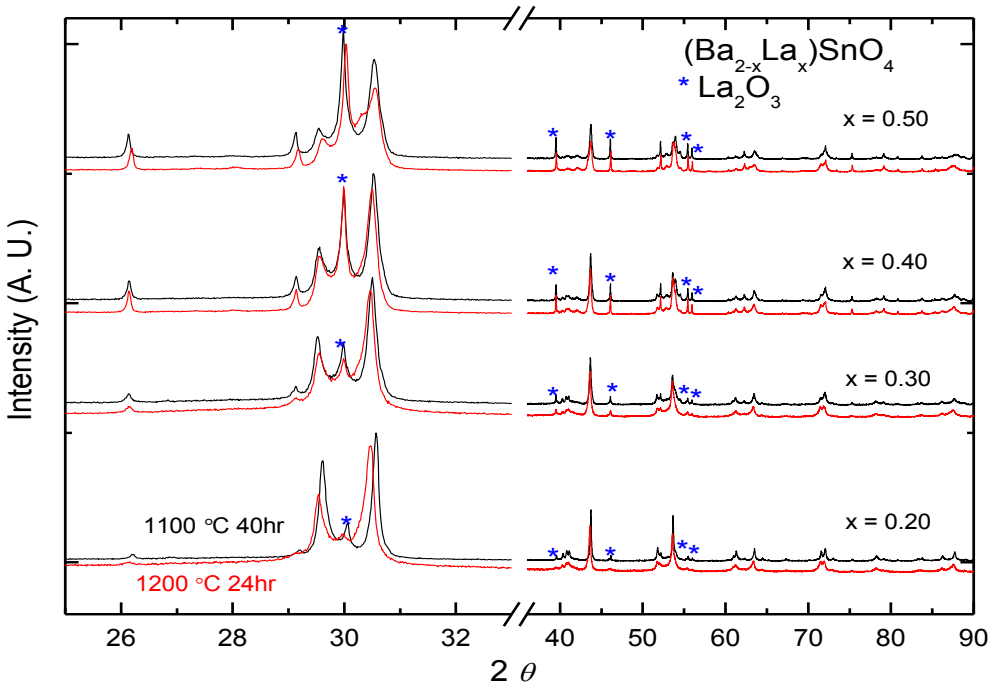
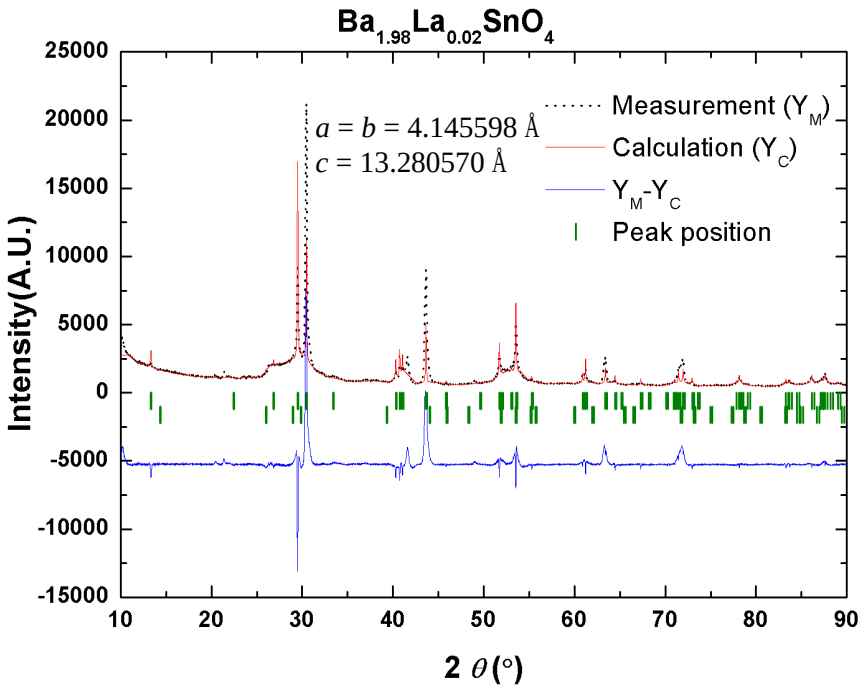
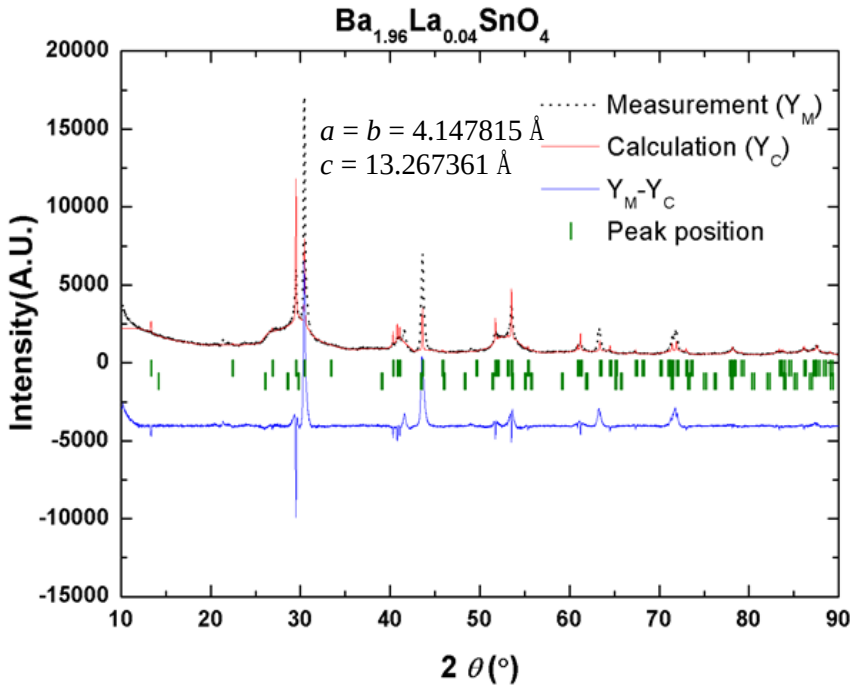


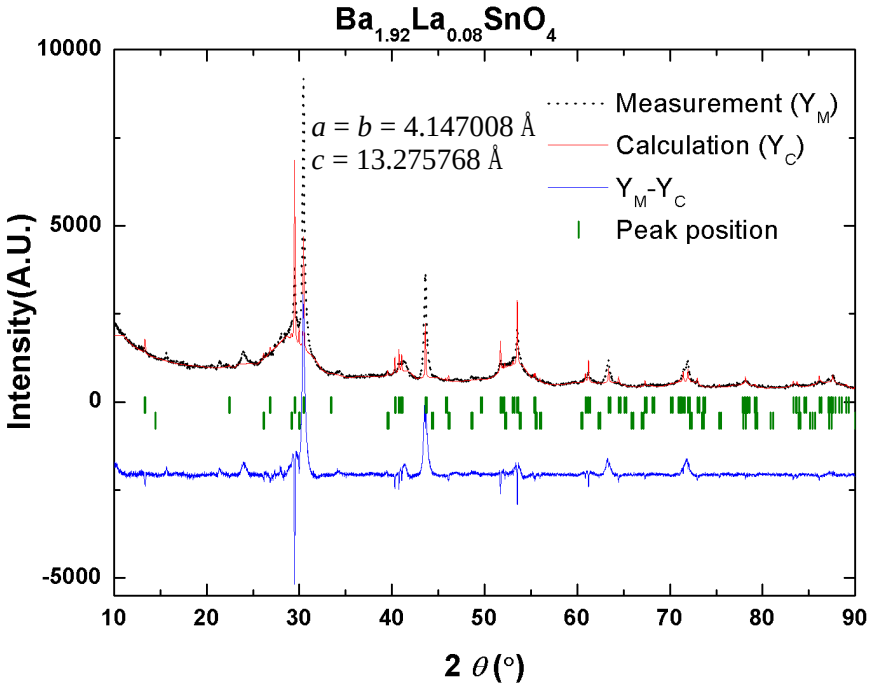
그림3-3. 높은 La doping영역에서 고온 소결 전 후 결과 비교

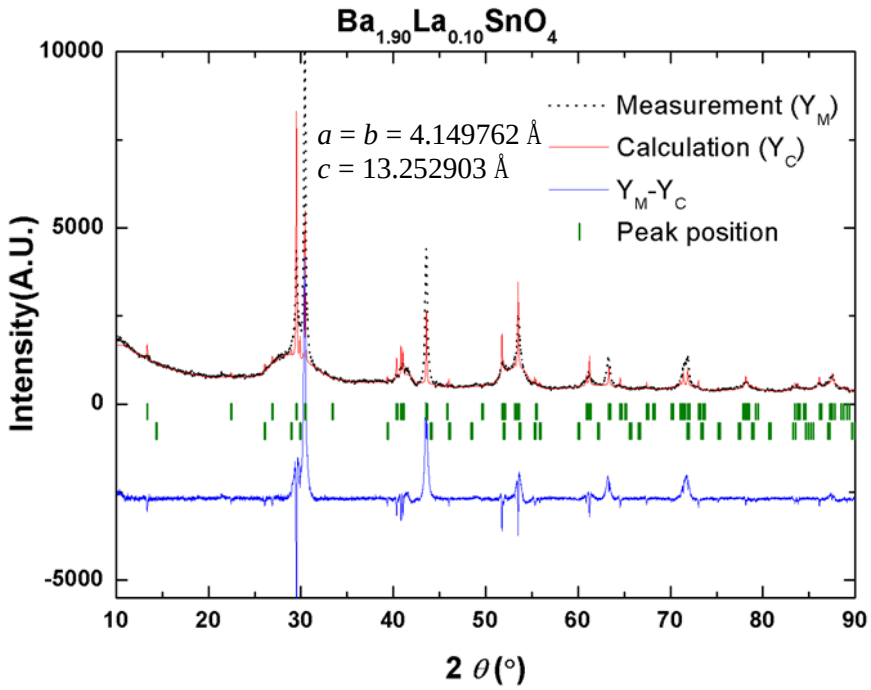
그림3-3. 는 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$를 소결 온도 조건에 따라서 나타낸 XRD data이다. 고온 소결 결과 x = 0.20, x = 0.30의 La 치환영역에서는 더 많은 수의 La이 Ba 자리로 들어간 것을 알 수 있다. 즉, 일부 Ba자리에 마저 치환되지 못한 La이 온도를 높인 효과에 의해서 Ba 자리에 더 치환된 것으로 보인다.

하지만, x = 0.40, 0.50의 경우에는 impurity phases의 intensity 변화가 없었다. 이는 일정 치환영역까지는 고온 소결에 의해서 더 많은 양의 La를 Ba자리에 치환 시킬 수 있으나, 그 이상의 영역에서는 더 치환 할 수 없음을 나타낸다.


Ba1.98La0.02SnO4
a = b = 4.145598 Å
c = 13.280570 Å
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
Intensity(A.U.)
2 θ(°)


Ba1.96La0.04SnO4
a = b = 4.147815 Å
c = 13.267361 Å
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
Intensity(A.U.)
2 θ(°)


Ba1.92La0.08SnO4
a = b = 4.147008 Å
c = 13.275768 Å
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
Intensity(A.U.)
2θ(°)


Ba1.90La0.10SnO4
a = b = 4.149762 Å
c = 13.252903 Å
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
Intensity(A.U.)
2θ(°)

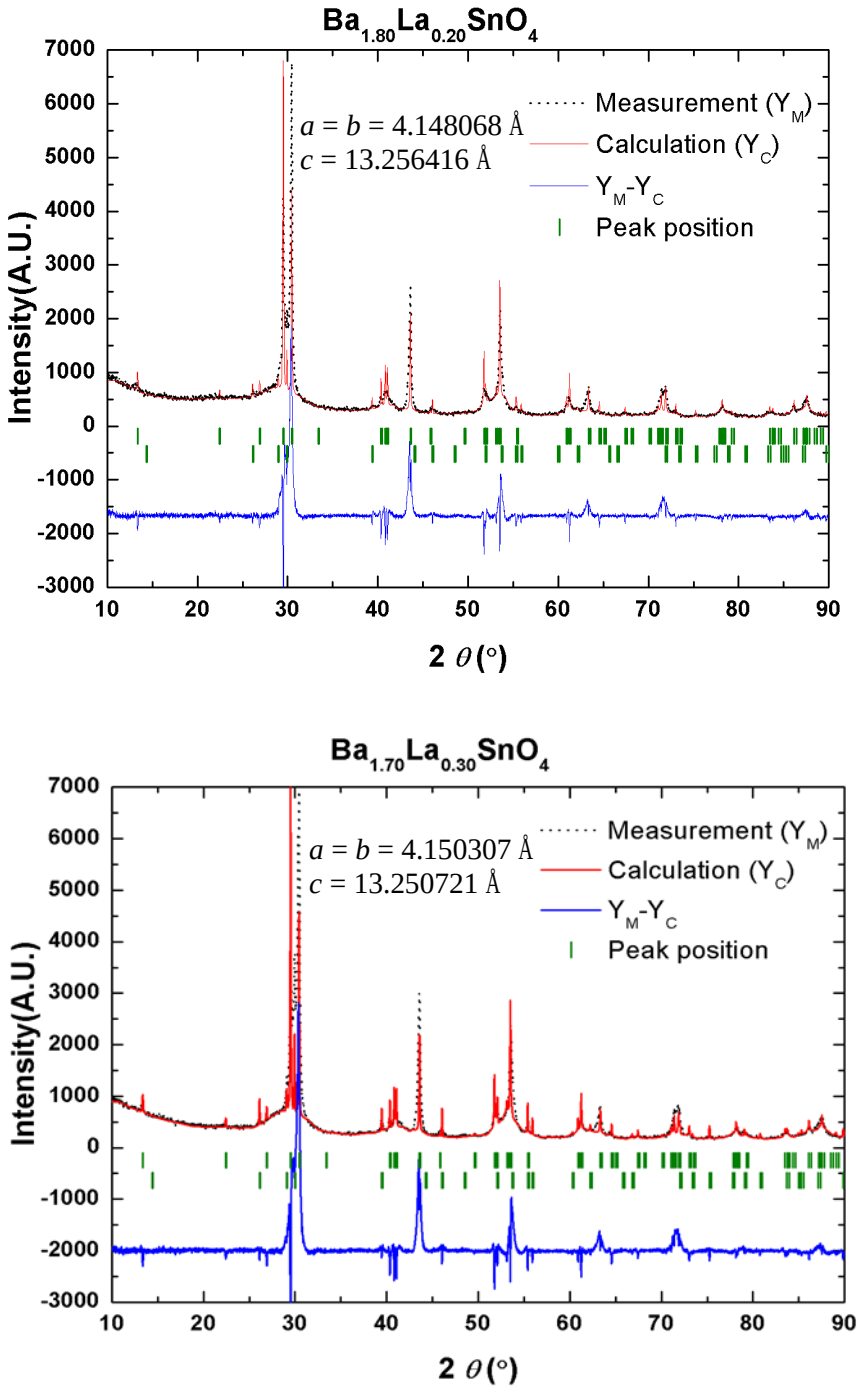


그림3-4. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 몇몇 La doping 영역에서의 XRD Rietveld refinement 결과 및 lattice parameters *a*, *b*, *c* 계산결과

3.2.2 The results of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series lattice parameters.

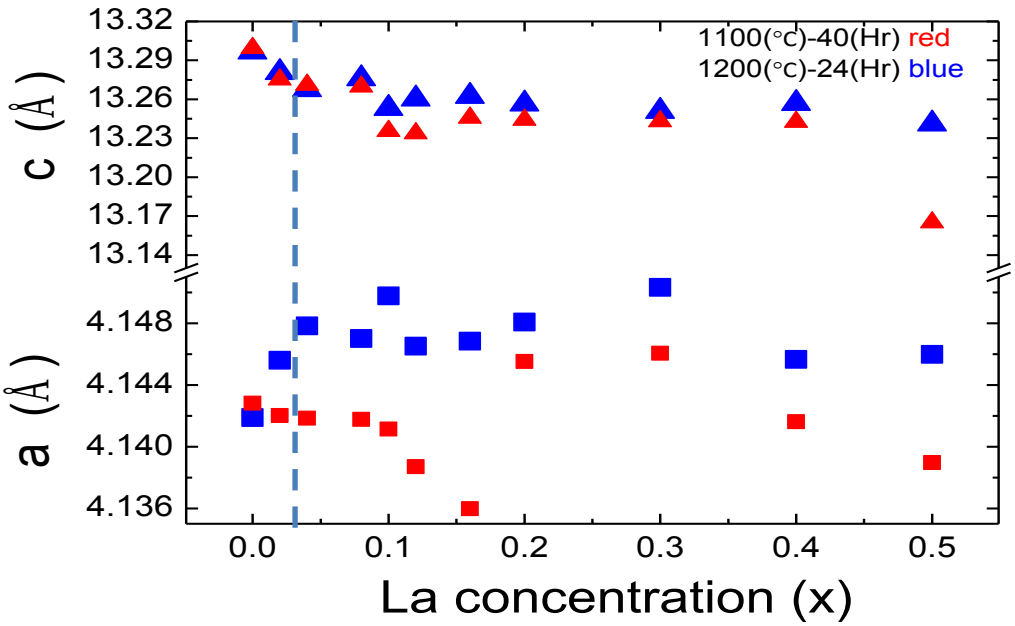


그림3-5. 고온 소결 전 후 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 lattice parameters *a*, *c*변화비교

Ba_2SnO_4의 경우 La이 치환 됨에 따라서 lattice parameter *a*와*c*의 변화를 관측 할 수가 있다. 그림3-4. 에서 몇몇 La 이 치환 된 영역의 XRD Rietveld refinement 결과와 lattice parameters 값이 나타나 있다.

그림3-5. 에서는 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 1100 ℃ - 40 시간 소결 후의 La 치환 정도에 따른 lattice parameters의 변화 결과와 1200 ℃ - 24 시간 소결 후의 결과가 나타나 있다. 여기서, 점선 표시 된 guide line은 single phase인 영역을 나타낸 것이다.

그림3-5. 를 확인하면, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 경우 앞서 추측한 바와 같이 La이 치환 됨에 따라서 conduction band에 electrons가 직접적으로 치환되어 conduction band가 Sn 5s - O 2p 사이의 anti-bonding nature에 의한 electrons 간의 반발력이 생기게 된다. 결국, energy를 minimize하기 위하여, lattice parameter *a*와*b*가 expansion 된다. Lattice parameter *c*는 Ba^{2+} ion이 ionic radius가 더 작은 La^{3+}로 대체되면서 수축되었다.

고온 소결의 영향을 주기 어려운 영역(x = 0.40, 0.50) 에서는 lattice parameter *a*, *b*가 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 이 영역에서는 Ba을 La으로 더 대체 할 수 없음을 보여준다.

3.3 Impedance analyze

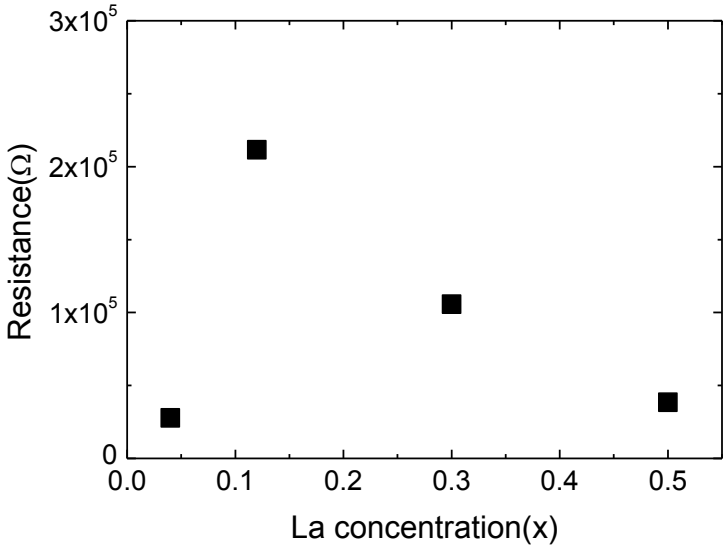
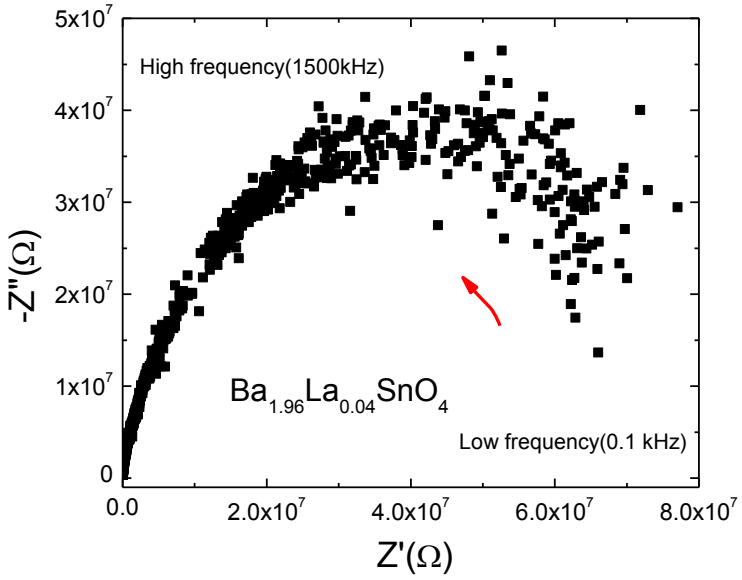
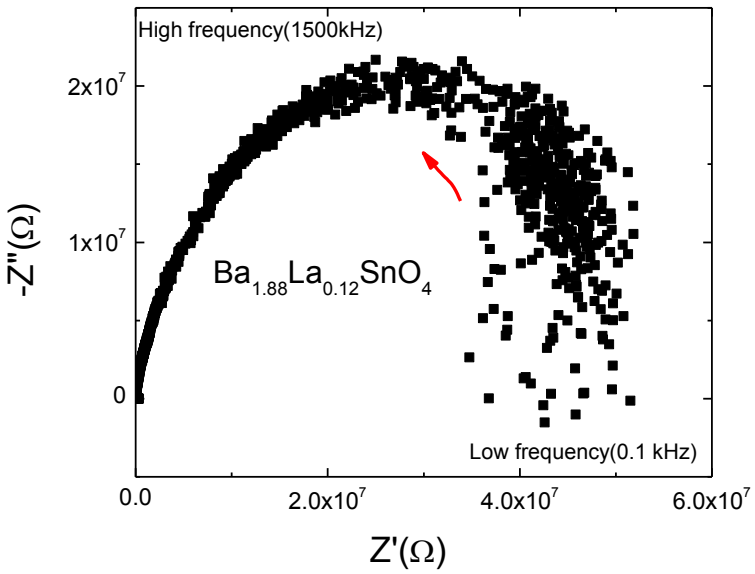


그림3-6. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 La doping에 따른 resistivity 분석결과


High frequency(1500kHz)
Ba1.96La0.04SnO4
Low frequency(0.1 kHz)
-Z"(Ω)
Z'(Ω)
5x10^7
4x10^7
3x10^7
2x10^7
1x10^7
0
0.0
2.0x10^7
4.0x10^7
6.0x10^7
8.0x10^7


High frequency(1500kHz)
Ba1.88La0.12SnO4
Low frequency(0.1 kHz)
-Z"(Ω)
Z'(Ω)
2x10^7
1x10^7
0
0.0
2.0x10^7
4.0x10^7
6.0x10^7

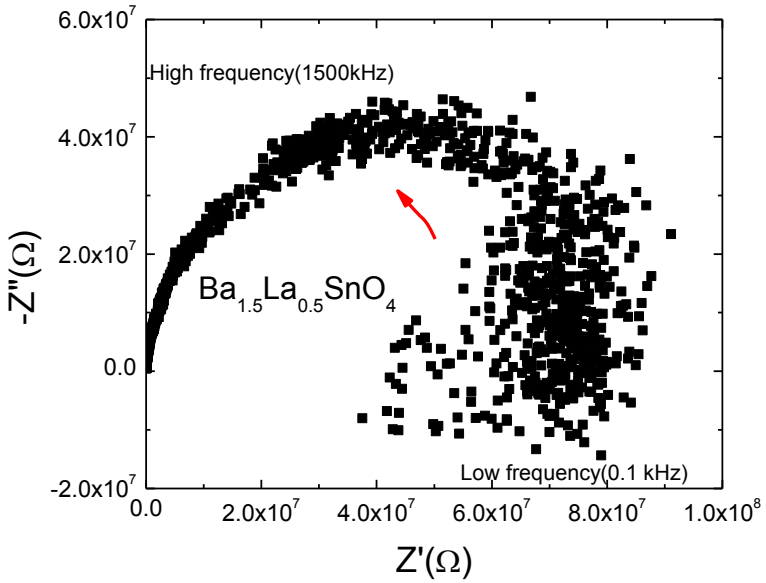


그림3-7. $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 impedance analysis 분석결과

High frequency limit의 값을 grain 내부의 저항으로($\nu \rightarrow \infty$), low frequency limit의 값을 boundary에서의 capacitance로 생각한다면, 이 boundary에서의 capacitance가 grain boundary resistance이고, 내부의 저항이 측정하려는 conductivity와 관련 된 resistance이다. 그림3-6. 에서는 몇 몇 La 치환영역에 대한 graph이다. 이를 토대로 하여 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ 의 grain의 resistance를 구하면, 그림3-6. 의 형태로 나타낼 수 있다.

Nominal x = 0.12 영역까지, La 치환이 증가함에 따라서 resistance가 증가하다 그 이후로 감소하는 경향을 보여준다. La 치환이 nominal

La concentration, x = 0.12 영역까지 이루어지는 동안에는 conduction band에 많은 전자를 주지 못하고, 가전자대에 전자들이 localized되어 있다가, 이후 더 많은 양의 전자들이 주입되면서, conduction band에 전자들을 주게 되며, 이 영향으로 carrier수가 증가하게 되어, resistance가 감소하는 것으로 생각된다. 이는 conductivity의 $\sigma = n_e e \mu_e$ 공식에서 더 많은 La 치환을 통해서 carrier concentration, n_e가 증가 하면서, 전자들이 conduction band에 주입 되었음을 의미한다.

Chapter4. Structural studies in $Sr_{2-x}La_xSnO_4$

4.1 Overview

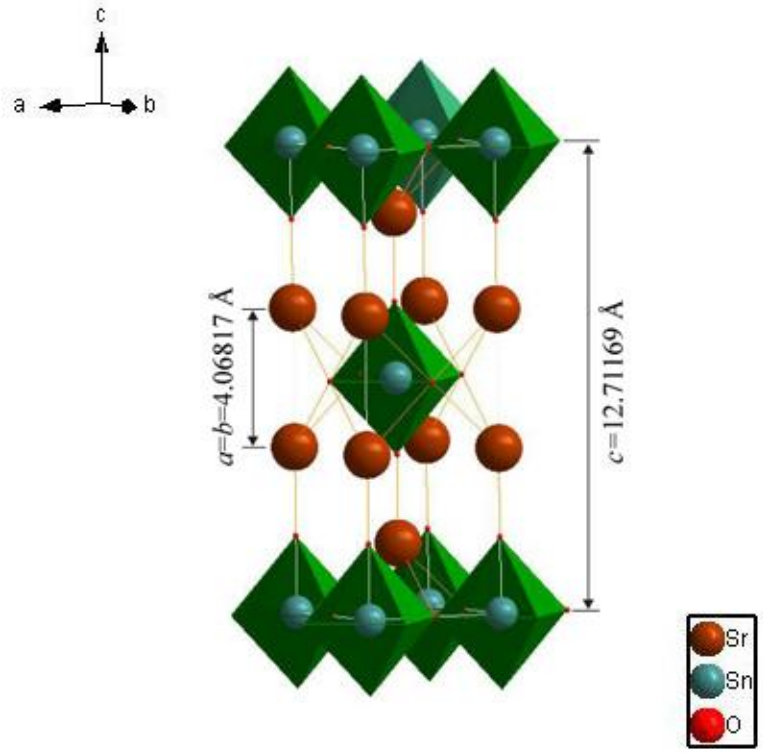


그림4-1. Sr_2SnO_4 의 구조그림

$Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 경우 tetragonal structure를 이루고 있다. 그림4-1 과 같이 La이 치환되지 않은 Sr_2SnO_4의 보고 된 lattice parameters는

$a = b = 4.06817$ Å , $c = 12.71169$ Å 이다. [14]

La이 Sr자리에 치환 되면, Sr_2SnO_4도 conduction band의 Sn 5s – O 2p 자리에 electron이 직접적으로 치환될 것으로 생각된다. 따라서, anti-bonding nature에 의한 electrons간의 반발력으로 energy를 minimize하기 위하여, lattice parameter *a*와 *b*가 expansion 될 것으로 추측된다.

$Ba_{2x}La_xSnO_4$경우와 마찬가지로 La이 Sr자리에 치환 된 물질들도 그 특성연구는 아직 이루어지지 않았다. 또한, ionic radius를 비교할 경우 Ba^{2+}의 경우 0.135 nm, Sr^{2+}의 경우 0.113 nm로 Sr^{2+} 의 ionic radius가 더 작으므로, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$의 경우보다 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 경우에 La과의 반발력이 더 작아져서 Sr이 La으로 치환되는 양이 더 많을 것으로 추측된다.

반면에 lattice parameter *c* 의 경우에는 Sr자리에 La이 치환 되면서 ionic radius가 감소하는 정도가 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ 의 경우보다 더 클 것으로 보인다.

따라서, 반발력이 더 작아져, 서로 좀더 모여 energy를 minimize하려는 성질을 보일 것이다. 따라서, lattice parameter *c*는 La doping이 증가할수록 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$에 비해서 더 수축될 것으로 추측된다.

4.2 Structural studies by XRD measurement

4.2.1 Structural characteristics of $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series

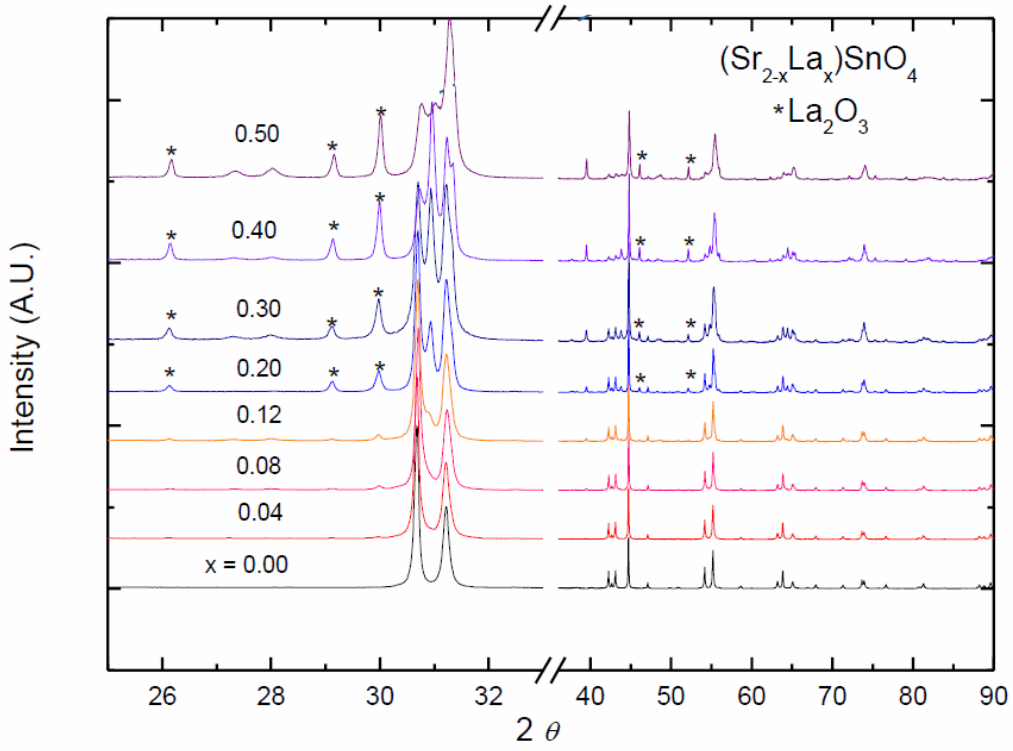


그림4-2. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$에서 La doping에 따른 XRD 측정결과

그림4-2. 는 La이 치환 된 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 XRD data를 나타낸 그림이다. ‘＊’표기는 La 이 치환됨에 따라서 생긴 불순물 상태를

나타낸 표기이다. Sr_2SnO_4의 경우에도 Ba_2SnO_4처럼 불순물로 La_2O_3가 상으로 검출되었다. 즉, electron을 주지 않은 La들이 다른 Sn과 반응하지 않고, 그대로 검출되는 것이다.

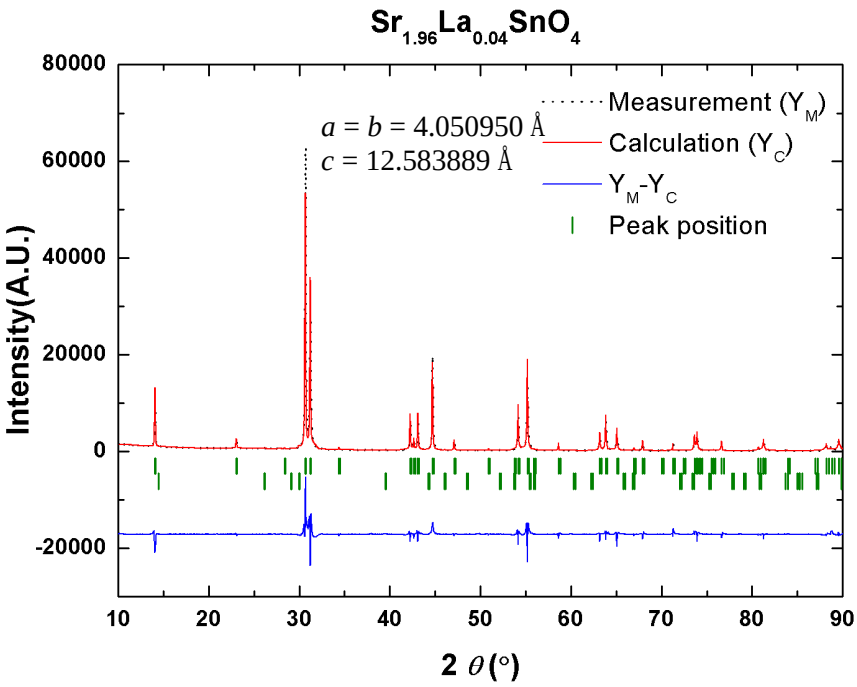
$Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 경우 그림4-2. 의 그래프처럼 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$보다 더 많은 La이 Sr자리에 치환가능하며, nominal La concentration, x = 0.20 의 경우부터 La_2O_3 impurity phase를 관측 할 수 있다. 이는 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$보다 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$가 더 많은 La으로 Sr자리에 치환 될 수 있음을 나타내는 결과이다.

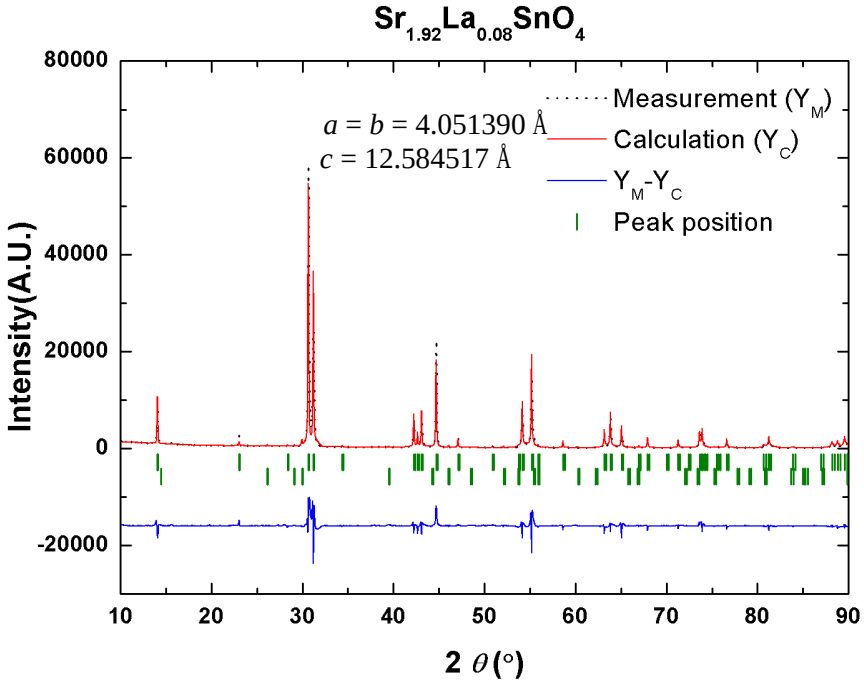
하지만, 여기서 두 main peaks 사이에서 La치환 증가에 따라서 intensity가 증가하고 있는(x = 0.20~0.40) impurity peak은 어떠한 phase인지 알 수가 없었다. 다양한 impurity phase로 나올 수 있는 조합들(starting materials, other phases……)을 찾아 보았으나, 결국 확실하게 match하는 phase를 찾지 못했다.

Ruthenates에서도 다양한 구조(structure)가 나올 수 있다는 점에 착안하여, 비슷한 series인 stannate구조에서도 다량의 La으로 Sr자리가 치환 되었을 경우, Sr_2SnO_4가 orthorhombic structure 를 형성하였을 가능성을 가지고서, 이 구조에 대해서도 구조분석을 하였다. 마찬가지로 두 main peak사이의 impurity peak과 XRD data를 맞추어 보았다.

하지만, 두 구조들의 경우 XRD data 상의 차이점은 없었기 때문에 이러한 구조적 차이에 기인한 peak 변화는 아닌 것으로 생각된다. 다만, 추측하기로 La의 치환이 증가 할수록 peak intensity가 증가하다

합성해 본 maximum(x = 0.50)doping 에서 줄어든 것으로 보아 La이 치환되며 반응하면서 생긴 분해 된 또 다른 phase의 일환으로 생각된다. 하지만, 정확하게 어떠한 phase인지 알 수 없어서 현재로서는 확정적인 원인을 찾지 못하였다.


Sr1.96La0.04SnO4
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
a = b = 4.050950 Å
c = 12.583889 Å
Intensity(A.U.)
2θ(°)


Sr1.92La0.08SnO4
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
a = b = 4.051390 Å
c = 12.584517 Å
Intensity(A.U.)
2θ(°)

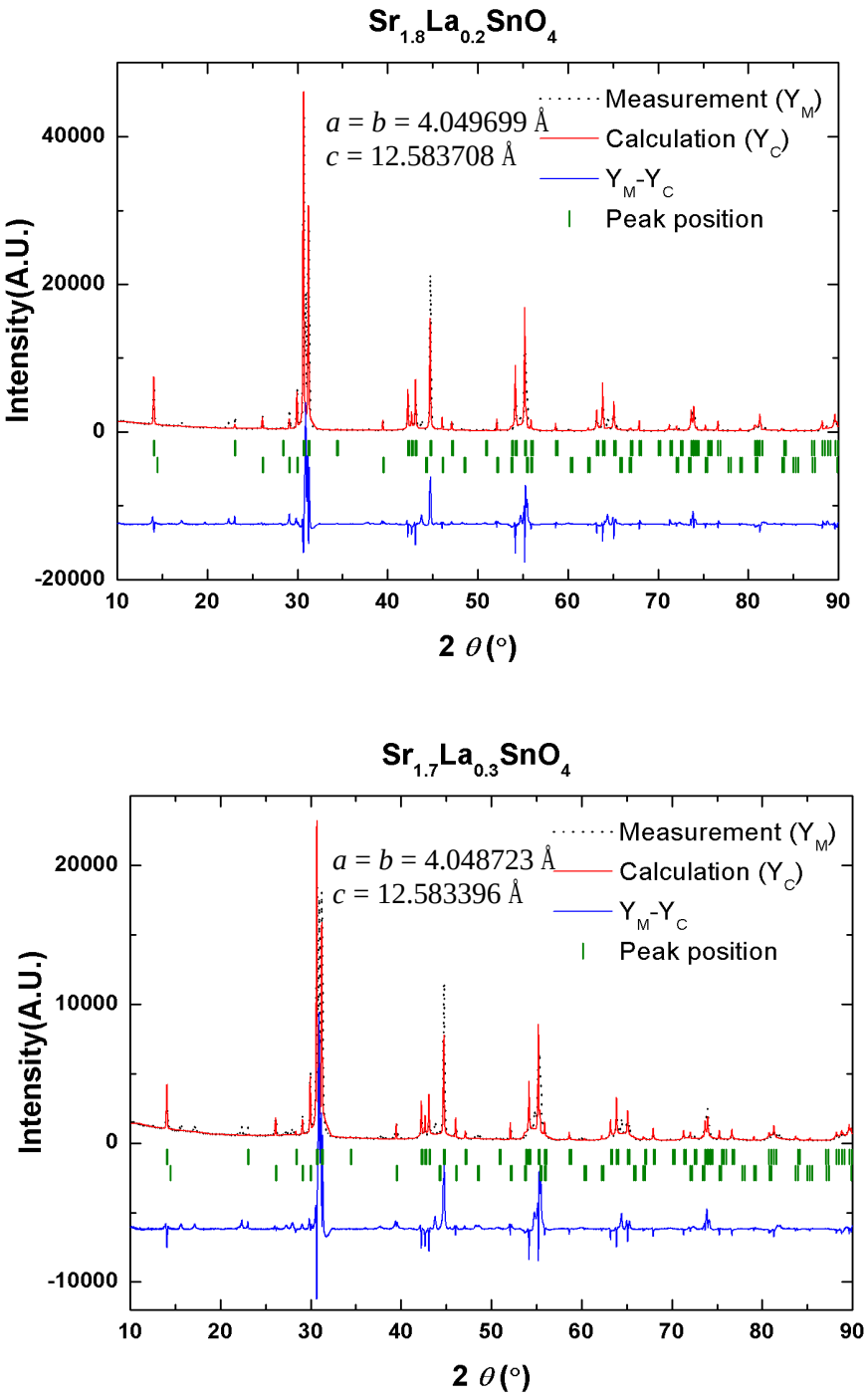
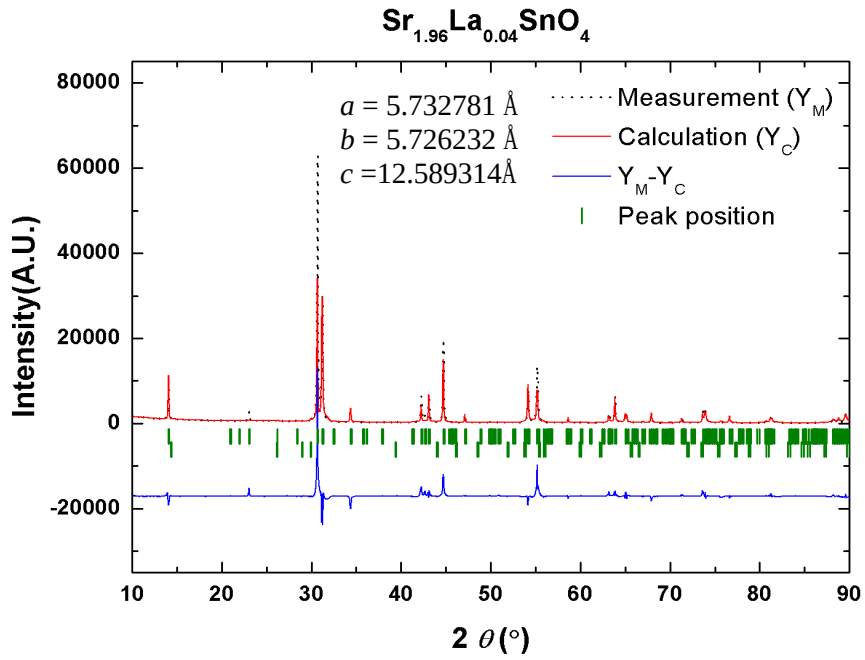
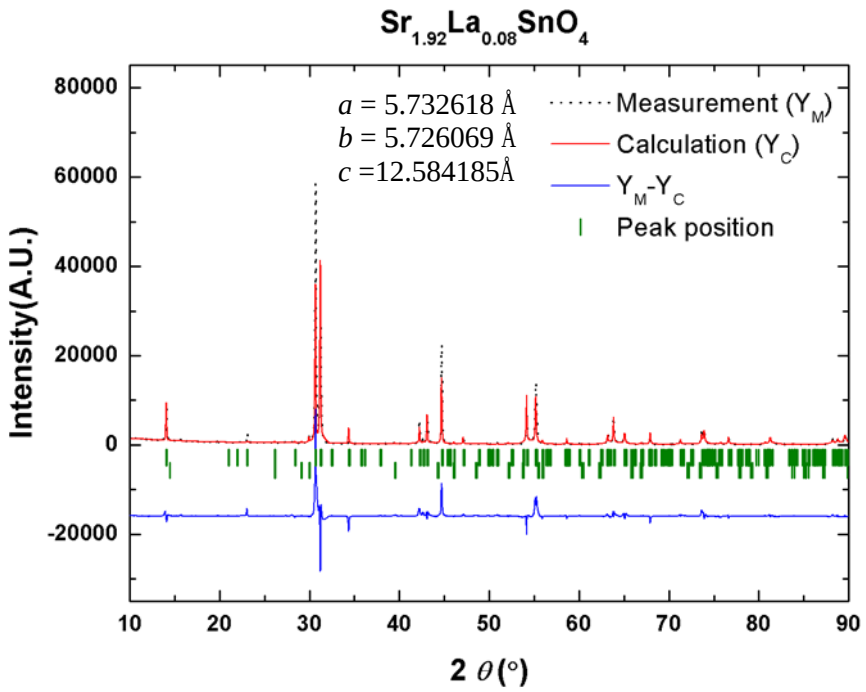


그림4-3. 몇몇 La doping영역에서 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ tetragonal structure의 XRD Rietveld refinement 결과 및 lattice parameters a, *b*, *c*계산결과


Sr1.96La0.04SnO4
a = 5.732781 Å
b = 5.726232 Å
c =12.589314Å
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
Intensity(A.U.)
2 θ(°)


Sr1.92La0.08SnO4
a = 5.732618 Å
b = 5.726069 Å
c =12.584185Å
Measurement (YM)
Calculation (YC)
YM-YC
Peak position
Intensity(A.U.)
2 θ(°)

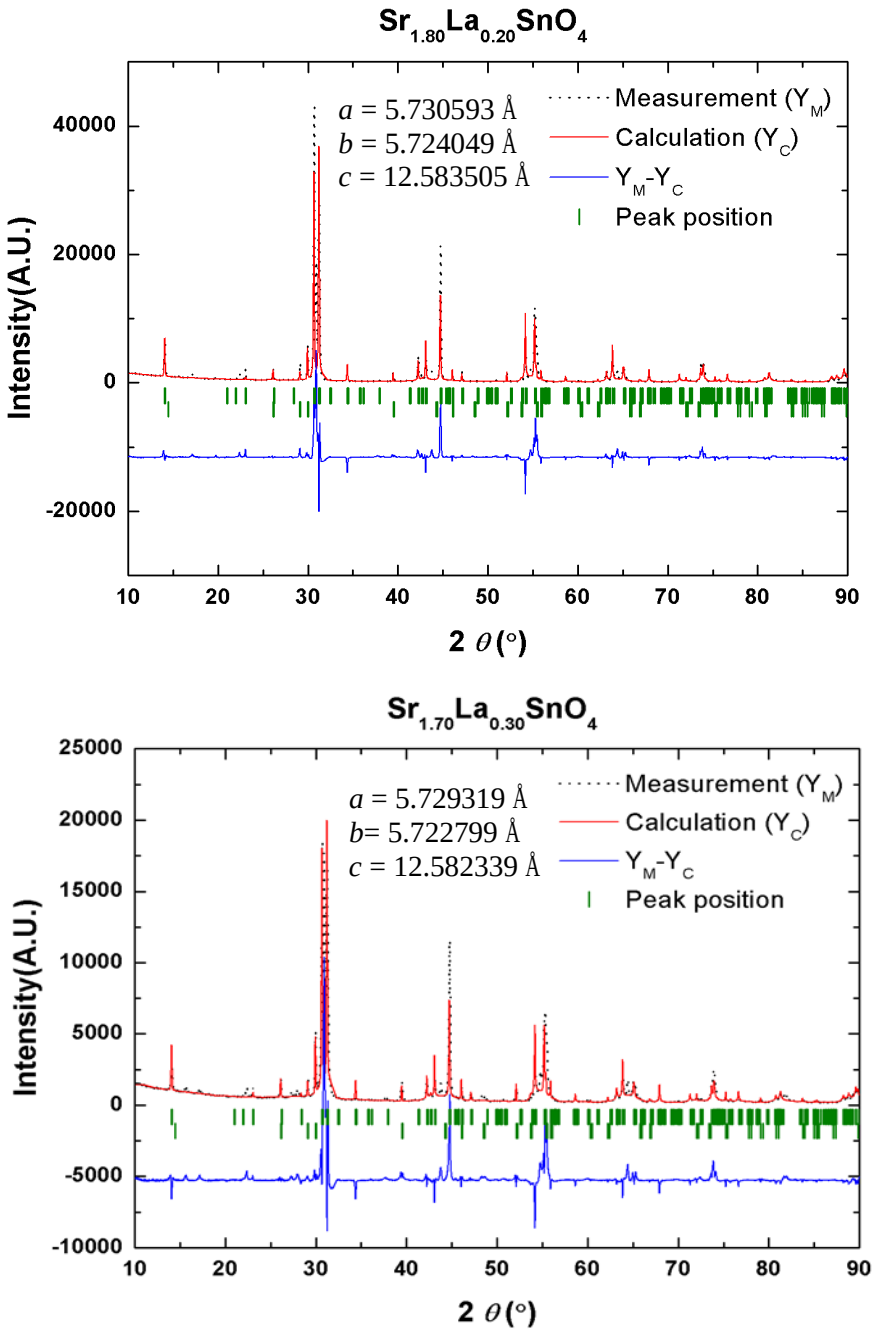


그림4-4. 몇몇 La doping영역에서 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ orthorhombic structure의 XRD Rietveld refinement 결과 및 lattice parameters a, *b*, *c*계산결과

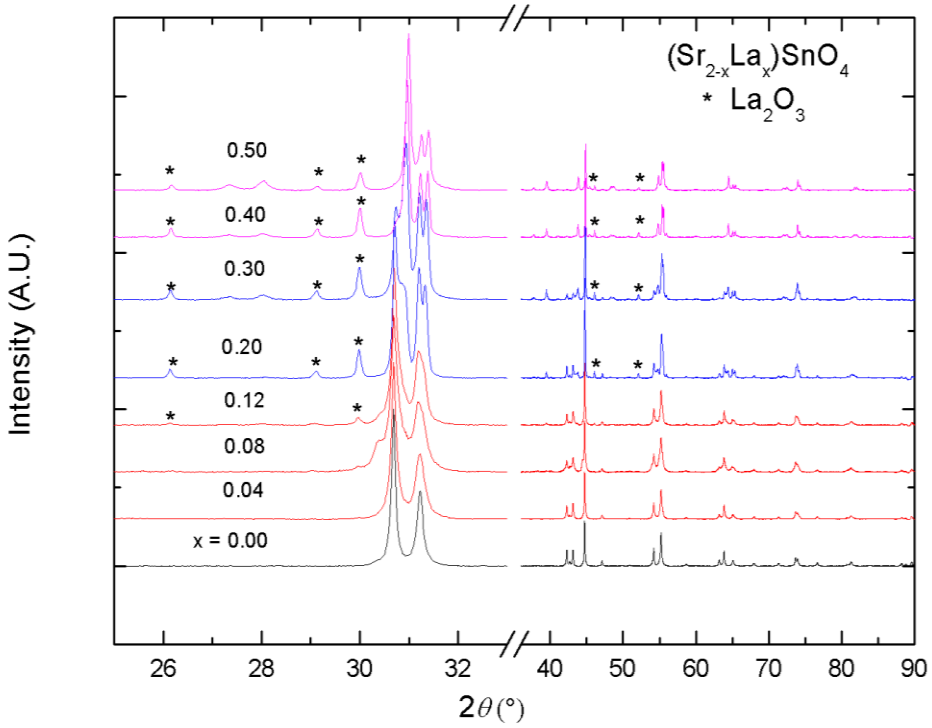


그림4-5. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 고온소결(1200 ℃ - 24 hr)후 XRD 결과비교

그림4-5. 는 La이 치환 된 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 1200 ℃ - 24 시간 고온소결 이후의 XRD data를 나타낸 그림이다. '＊'표기는 La 이 치환됨에 따라서 생긴 불순물 상태를 나타낸 표기이다.

Sr_2SnO_4의 경우에도 Ba_2SnO_4처럼 불순물로 La_2O_3가 상으로 검출된다. 이는 electron을 주지 않은 La들이 다른 Sn과 반응하지 않고, 그대로 검출되는 것이다.

또한, 앞선 1150 ℃ - 24 시간 소결과의 차이점은 두 개의 main

peaks간의 peak 분리가 이루어지면서 나타난 peak이 좀 더 두 번째 main peak에서 분리되어 나오는 것과 같은 모습을 보이는 경향의 차이점이다. 1200 ℃ - 24 시간 고온 소결에서 이 peak이 두 번째 main peak에서 분리되어 나오는 것처럼 보이는 경향을 통해서 La이 치환되며 반응하여 생기게 된, 분해된 또 다른 phase의 일환으로 생각된다.

4.2.2 The results of $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series lattice parameters.

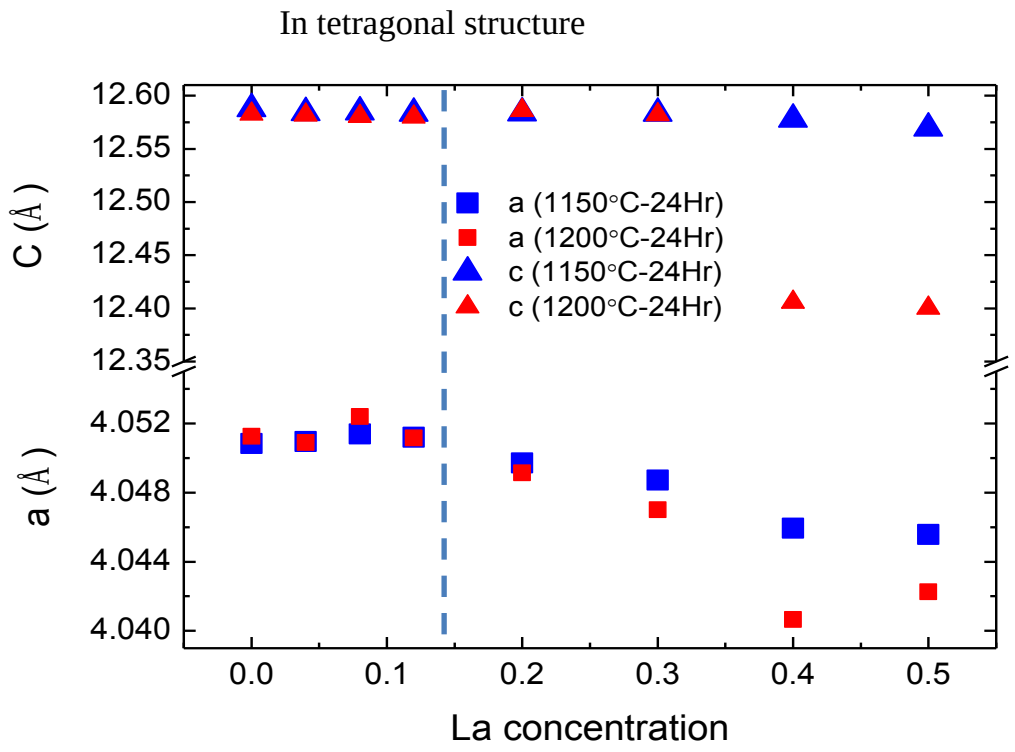


그림4-6. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ tetragonal structure에서의 lattice parameters *a*, *b*, *c* 계산결과

그림4-6. 은 tetragonal structure에서 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 La 치환에 따른 lattice parameters 의 변화를 나타낸 계산결과이다.

여기서, 점선표시가 된 guide line은 single phase인 영역을 나타낸 것이다.

그림4-3. , 그림4-6. 에서 보이는 것처럼 Sr_2SnO_4의 경우 La이 치환됨에 따라서, lattice parameter *a* 와 *c* 가 동시에 감소함을 알 수가

있다. 이는 Ba_2SnO_4 의 경우와는 다른 차이점을 나타낸다.

먼저 3장에서 논의한 Ba_2SnO_4의 경우에는 다음과 같이 해석을 할 수 있었다. La이 conduction band의 Sn 5s _ O 2p자리에 들어가서 electrons를 직접적으로 주입하게 된다. electrons가 주입되면, anti-bonding nature에 의해서 electrons간의 반발력이 생기고, energy를 minimize하기 위하여, lattice parameter *a* 와 *b* 가 expansion 된다. 이 때, ionic radius 차이에 의해서 lattice parameter *c* 는 더 수축된다.

하지만, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$에서는 그림4-6. 과 같이 lattice parameter *a, b, c* 모두가 La 치환이 증가할수록 작아지는 경향을 보였다.

Lattice parameter *c*의 경우에는 Sr자리에 La이 치환 되면서 ionic radius가 감소하며, 반발력의 감소로 수축한 것으로 보인다. 이는 앞에서 추측한 결과와 일치하는 결과이다. 하지만, lattice parameters *a, b*는 La이 치환 된 전 영역 대에서 대체적으로 감소하는 경향을 보여주어 처음에 예측하였던 것과는 다른 경향성을 보여주었다.

1150 ℃ 와 1200 ℃ 에서의 소결 결과를 비교해보면, 1150 ℃ 에서 lattice parameter *c*는 La 치환 전 영역에서 크게 변화가 없으나, 1200 ℃ 에서는 nominal doping, x = 0.40 에서 크게 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 1200 ℃ 소결 결과, 이 영역에서 이전 1150 ℃ 소결 시 더 치환되지 못하였던, La이 Sr자리에 한꺼번에 더 많은 수가 치환되면서, ionic radius의 감소에 의한 반발력의 감소로 더 많이 lattice parameter *c*가 감소한 것으로 보인다.

In orthorhombic structure

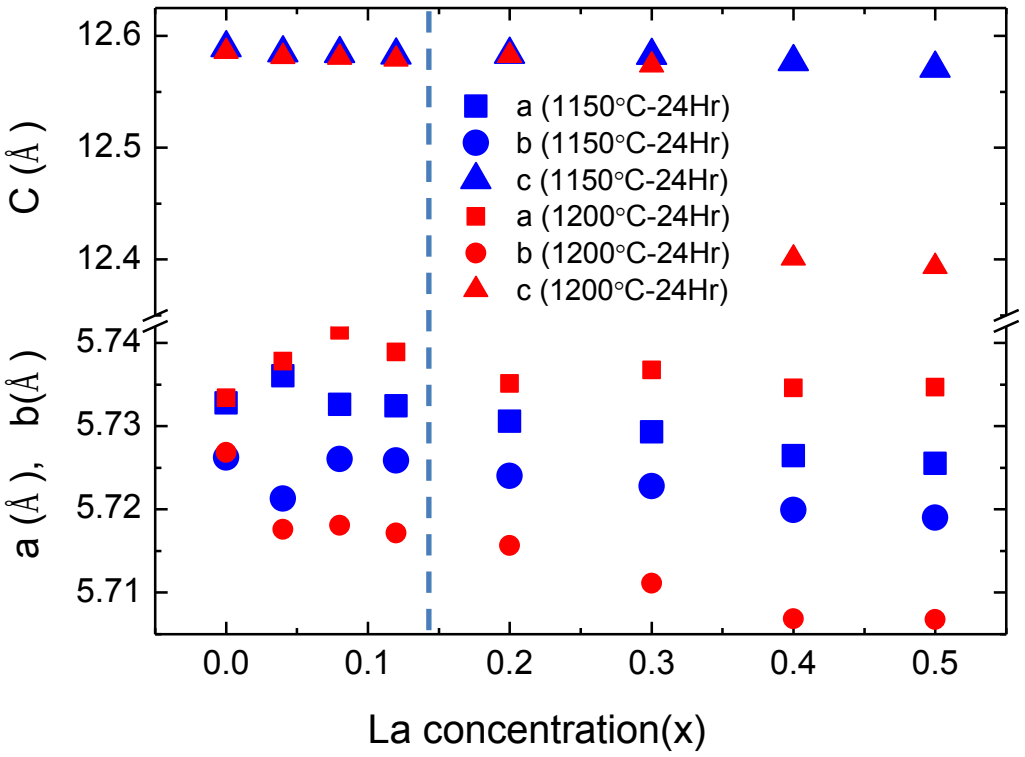


그림4-7. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ orthorhombic structure에서의 lattice parameters *a*, *b*, *c*계산결과.

그림4-4, 그림4-7. 은 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 orthorhombic structure에서의 lattice parameters를 Rietveld refinement로 계산하여 얻어낸 결과이다.

Orthorhombic structure에서의 Sr_2SnO_4의 알려진 lattice parameters는 a = 5.735294 Å , b = 5.728734 Å , c = 12.587015 Å 이며, 이 값들을 알고 있는 lattice parameters로 하여 계산을 하였다. [15]

Orthorhombic structure에서의 결과는 그림4-7. 과 같다. Lattice

parameter *a, b, c* 모두 대체적으로 감소하는 경향을 보여 주었다.

전체적인 경향성을 보면, lattice parameter *a*는 고온 소결 이후 더 증가하고, lattice parameter *c*는 고온 소결 이후 더 감소하는 경향을 보여주고 있다. Ba에 비해서 더 많은 양의 La이 Sr자리에 치환되어서 electron이 conduction band에 일정 수 이상 더 들어가서 lattice parameter *a* 가 expansion 된 것으로 보인다. 또한, La치환이 이루어지면서 ionic radius가 더 작은 La가 Sr 자리에 치환되면서, lattice parameter *c*가 감소한 것으로 보인다. 다만, 이 효과가 *c*의 경우 nominal doping, x = 0.40, 0.50 에서 급격하게 나타난 것으로 보아서 nominal doping, x = 0.30 ~ 0.40 사이에서부터 갑자기 많은 수의 Sr이 La으로 치환 되게 되어서, 많은 전자가 들어가게 된 것으로 보인다.

앞서 두 경향을 비교한 결과 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 경우에는 La이 치환되면, 직접 conduction band의 Sn 5s_O 2p 자리에 electron이 들어가는 mechanism이 일어나지 않는 것으로 보인다.

따라서, Sr자리에 La을 치환하면, electrons가 localized되어 lattice가 expansion하지 않고, lattice parameter *a, b*가 감소한 것으로 보인다.

4.3 Impedance analyze

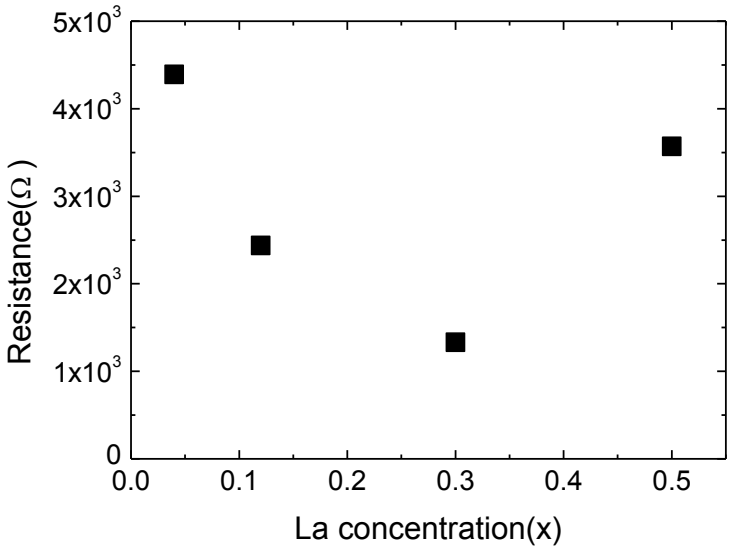
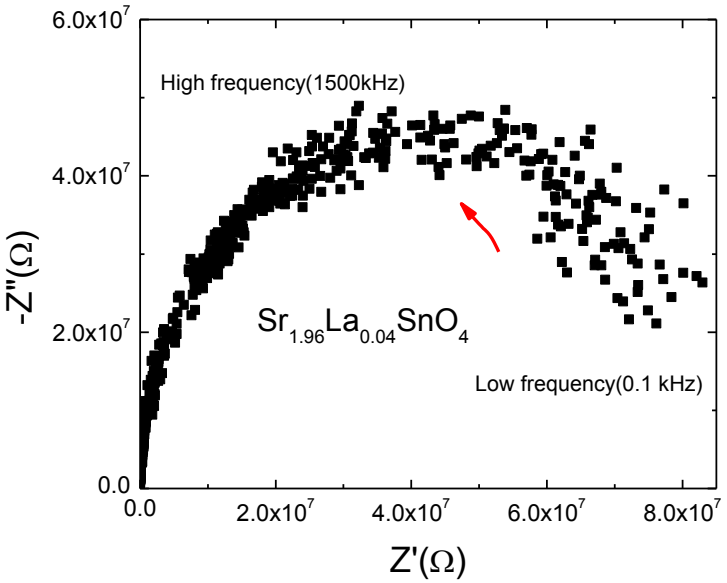
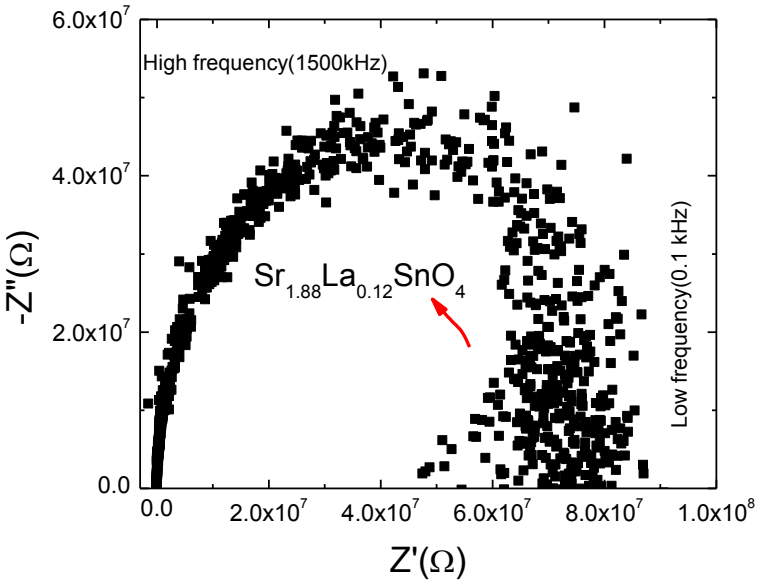
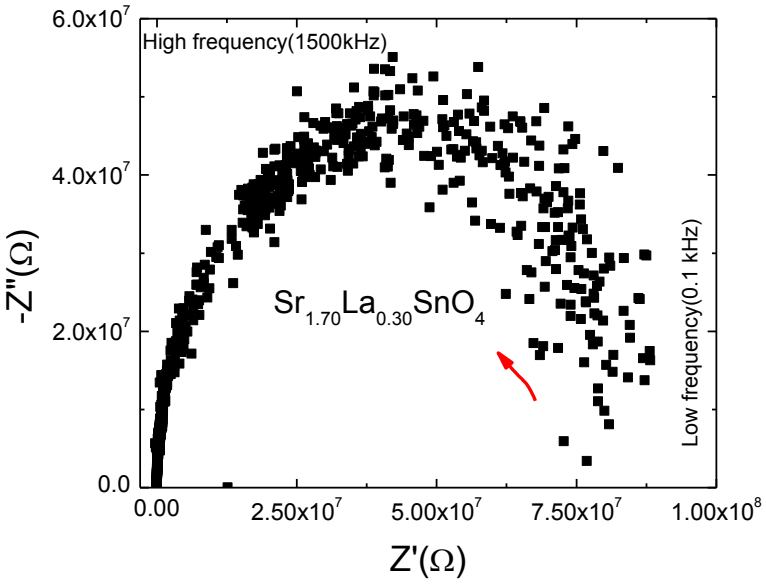


그림4-8. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 impedance analysis 분석결과


6.0x10^7
4.0x10^7
2.0x10^7
0.0
-Z''(Ω)
High frequency(1500kHz)
Sr1.96La0.04SnO4
Low frequency(0.1 kHz)
0.0
2.0x10^7
4.0x10^7
6.0x10^7
8.0x10^7
Z'(Ω)


6.0x10^7
4.0x10^7
2.0x10^7
0.0
-Z''(Ω)
High frequency(1500kHz)
Sr1.88La0.12SnO4
Low frequency(0.1 kHz)
0.0
2.0x10^7
4.0x10^7
6.0x10^7
8.0x10^7
1.0x10^8
Z'(Ω)



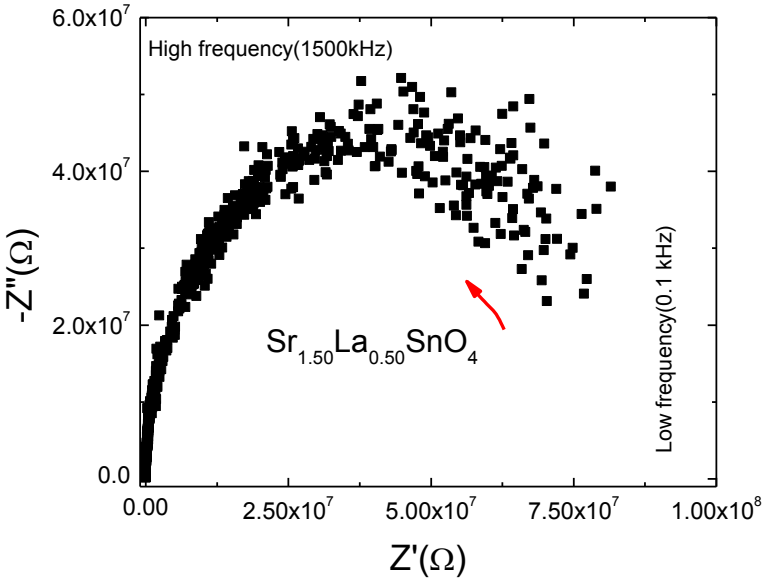


그림4-9. $Sr_{2-x}La_xSnO_4$의 La doping에 따른 resistivity 분석결과

Nominal doping x = 0.04, 0.12, 0.3, 0.5 영역에서 impedance spectroscopy 방법을 사용하여 conductance 측정을 하였다.

그림4-9. 는 몇 몇 La 치환 영역에 대한 graph이다. 이를 토대로 $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ 의 grain의 resistance를 구하면 그림4-8. 의 형태로 나타낼 수 있다.

Nominal doping x = 0.30 영역까지, La 치환이 증가함에 따라 resistance가 감소하고 nominal doping x = 0.30 ~ 0.50 사이 영역에서는 resistance가 증가하고 있다.

La 치환이 nominal doping x = 0.30 영역까지 이루어지는 동안 resistance가 감소하는 것은 conduction band에 직접적으로 전자를 주고 있음을 의미한다. 이 후 nominal doping x = 0.30 ~ 0.50 사이에서 resistance의 증가추세로 보아 여분의 더 많이 주입된 전자들이 가전자대에 localized되어 resistance 증가 경향을 보이는 것으로, 이 이상의 전자가 conduction band에 주입되기는 어렵다는 것을 보여주고 있다.

Chapte5. Conclusion and summary

$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 의 perovskite structure에서 새로운 transparent conducting oxide인 $BaSnO_3$의 또 다른 end member 인 Ba_2SnO_4를 Ba site에 La을 치환하며, 여러 nominal doping 영역에서 합성하였다. 또한, 이와 같은 구조의 또 다른 stannate series인 Sr_2SnO_4를 동일한 방법으로 Sr 자리에 La을 치환하면서 여러 nominal doping 영역에서 합성하였다.

$Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series의 경우 nominal La concentration, x = 0.30 인 영역까지 치환이 가능 하였으며, 이는 초기조건(1100 ℃) 보다 좀 더 높은 고온 소결 과정(1200 ℃) 을 거치면서 더 많은 La이 Ba 자리에 녹아 들어가면서 얻어낸 결과이다.

이를 통해서 치환 별로 lattice parameters를 계산한 결과 이 영역까지(x = 0.30) lattice parameter *a*, *b*는 La 치환 시 증가하는 경향을 보였고, *c*는 감소하는 경향을 보였다.

Lattice parameter *a*, *b*의 이런 경향은 $Ba_{1-x}La_xSnO_3$의 결과와 유사하며, 따라서, Sn 5s – O 2p conduction band에 electron이 직접적으로 치환되어 anti-bonding nature에 의한 electrons 간의 repulsive force가 작용하여 energy를 minimize하려는 자연의 기본적인 성질에 의해 La 치환 시 증가한 것으로 해석할 수 있었다. Lattice parameter *c*는 La 치환 시 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 상대적으로 작은 ionic radius를 가진 La이 Ba 자리에 치환 되면서,

반발력이 작아져 서로 수축하여 감소한 것으로 보인다.

$Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series의 경우에는 이와는 다른 경향을 보여 주었다. Lattice parameter *c*는 La 치환 시 감소하는 경향을 보임으로써, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series와 같이 ionic radius 차이에 의한 수축 경향에 의한 것으로 생각된다. 하지만, lattice parameter *a*, *b*는 La 치환이 증가할수록 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series와 반대로 감소하는 경향을 보여주고 있다.

더불어서 La이 치환 되면서, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series에서 ruthenates series 처럼 다른 symmetry를 가진 상이 형성 될 수도 있다는 것을 염두에 두고, orthorhombic structure에서 lattice parameters 를 계산하였다. 그 결과 lattice parameter *c*는 La 치환이 증가하면 감소하는 경향을 보였고, 다른 두 lattice parameters *a*, *b*역시 La 치환 증가에 따라서 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 tetragonal structure 에서와 같은 결과이다.

이러한 결과를 종합해서 생각해볼 때, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series에서 La 이 electron을 주는 mechanism이 conduction band에 직접적으로 주는 경향이 아닌, electron이 localized 되어 electron을 주입할수록 lattice 가 증가하지 못하고, 줄어드는 경향을 보여주는 것으로 생각된다. 또한, 합성해본 nominal La concentration(x = 0 ~ 0.50) 에서 줄어드는 경향으로 보아서 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series보다 더 많은 La이 Sr자리에 치환 가능함을 알 수 있었다.

전도도의 경우 impedance analyzer를 이용하여 impedance spectroscopy measurement로 impedance와 phase를 측정하였다. 그리고 측정결과는 Drude model을 이용하여 분석하였다.

$Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series의 경우에는 nominal La concentration, x = 0.12 까지는 저항이 증가하였다가, 이후 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 nominal La concentration, x = 0.12 의 La 치환영역까지는 electron이 localized 되어서 저항이 증가하고, 전도도가 낮다는 것을 의미한다. 이후 nominal La concentration, x = 0.12 를 기점으로 electron을 conduction band에 주면서 전도도가 증가하고 저항이 감소하는 것이다.

$Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series의 경우에는 이와는 다르게 nominal La concentration, x = 0.30 의 La 치환영역까지 저항이 감소하고 전도도가 증가하였으며, 이후 저항이 증가하여, 전도도가 감소하였다. 이는 nominal La concentration, x = 0.30 까지 더 많은 La 이 치환 가능하여, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series 와 다르게, 전자를 주입하면, 일정 영역까지 conduction band에 전자를 주고 이후에는 이 전자들이 localized되어서 전자를 주지 못함을 의미한다.

앞선 결과를 정리해보면, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series 는 $Ba_{1-x}La_xSnO_3$보다 더 많은 양의 Ba이 La로 치환 됨으로써, 더 많은 전자를 주입 할 수 있음을 알 수 있다. Layered structure를 이루고 있는 $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series는 2차원의 전자 수송현상이 일어날 것으로 생각되며, $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ 보다 더 많은 전자가 치환되어, carrier 증가가 일어날

것으로 생각된다. 따라서, 추후 단결정을 성장시킨다면, 더 높은 이동도를 가진 단결정을 성장 할 수 있을 것으로 기대된다.

References

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite

[2] R.Hott., arXiv: cond-mat/0408212v1

[3] Wang, H. F.*et al*. *J. Appl. Phys.* **101**, (2007)106105.

.

[4] Liu, Q. *et al*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, (2010)455401.

[5] HyungJoon Kim. e*t al. Applied Physics Express*.**5,** (2012)061102

[6] M.Yasukawa *et al. Materials Science and Engineering B***173**, (2010)29-32

[7] HyungJoon Kim. e*t al.* unpublished.

[8] L. B. McCusker *et al. J. Appl. Cryst.***32**, (1999)36-50

[9] R.A.YOUNG, *The Rietveld Method*, edited by R. A. YOUNG, (Oxford University Press, New York, 1996)

[10] http://www.ill.eu/sites/fullprof/- users' Guide of FullProf

[11] http://www.chem.uw.edu.pl/studokt/wyklady/lasia/p1.pdf

[12] Green, M.A *et al*. *Journal of the Chemical Society Science and Engineering B***173**, (2010) 29-32

[13] HuiGao and YuhuaWang. *Journal of Materials Research*, **vol. 21**, issue 7, (2006)1857-1861

[14] Fu, W.T. *et al*. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**,(2004)4081-4086

[15] Fu, W.T. *et al*. *Journal of Solid State Chemistry*, **169**,(2002)208-213

Appendix A

Rietveld Refinement 를 통한 격자매개변수(lattice parameters)의 계산 방법

Rietveld refinement란 Hugo Rietveld가 제안한 crystal의 구조분석 방법중의 하나로 여러 가지 powder XRD 측정 결과를 알려진 reference에 맞추어서 최소제곱법의 원리로 구조를 분석하여, 격자 매개변수들(lattice parameters)을 유추하는 방법이다.

기본적으로 refinement는 다음과 같은 과정을 거쳐서 진행이 되며, 간략화 한 과정은 아래와 같다.

1. powder diffraction을 통하여 XRD 측정 data를 얻는다. 여기에서는 2θ 가 10 ° ~ 90 ° 인 영역에 대해서 Diffractometer를 0.013 ° 의 step으로 측정하여, 측정되는 물질의 고유한 회절 패턴을 얻어내게 된다.

   열전자 방식을 이용하여 Cu source를 가열하여 여기서 X-ray source를 만들어 낸다. 이 때, 만들어지는 source는 Kα1, Kα2, Kb 의 세 가지 source가 같이 만들어지게 된다.

   각 source의 파장 크기는 Kα1은 1.54056 Å, Kα2는 1.5443 Å, Kb는 1.392 Å 이다.

   필터를 이용하여 Kb source를 제거하고, 이를 monocrometer를 이용하여 Kα1의 source만을 방출하게 만든다. 이후 Kα1

source를 이용하여, sample의 표면에 X-ray를 조사하여, sample 표면에 조사 후 반사되어 나오는 diffraction을 측정하여 표현하게 된다.

측정방식에는 여러 가지 방식이 있는데, 주로 회전축에 따라서 방법을 나누며 대표적으로 'θ - 2θ' 측정방식을 사용한다.

θ - 2θ 측정방식은 X-ray source는 고정되어있는 상태에서 시료는 θ 카운터는 2θ로 회전시키며, 측정하는 방법이다. 따라서, 측정되는 데이터는 2θ 가 10 ° ~ 90 ° 영역에서 측정되게 된다.

2. FullProf program을 이용하여, refinement를 진행하였다.

   우선 측정된 data에서 background를 잡아준다. 이는 automatic background 또는 직접적으로 background를 잡아주어서 측정된 data의 background를 잡아준다.

3. 이 후 pcr file을 새로 만들어서 refine을 하도록 한다.
4. General란에 refine 할 sample의 title과 측정된 type을 지정해준다. 여기에서는 powder diffraction, single crystal data, annealing optimization의 세 가지 option이 있다.

   주로 powder samples를 측정하였으므로, powder diffraction을 선택하여 준다.

5. 다음으로 pattern menu에서 계산하고자 하는 style을 입력해준다.

Data file/peak shape menu에서는 Refinement simulation data style로 X-ray, neutron, magnetic의 상태를 고를 수 있으며, X-ray source를 고르고 그 때의 Kα1, Kα2 두 source의 wavelength 와 intensity ratio를 넣어준다.

6. 그 후 pattern의 peak shape와 측정 범위 그리고 step을 입력해준다.
7. Background type을 잡아주어야 하는데, 여기에서는 다양한 방식으로 background type을 잡아 줄 수 있다. 'Linear interpolation between a set background points with refinable height' 로 선택하여 linear하게 background pattern을 잡아주었다.
8. Phases 란 에서는 pattern의 type, peak shape와 space group 등을 지정해 줄 수 있는데, type은 X-ray source인지 neutron source인지 등을 선택해 줄 수 있다.

   여기서는 X-ray source로 선택하고, peak shape의 경우 Gaussian, pseudo-Voigt 등의 경우 중에서 pseudo-Voigt을 선택하였고 측정 범위로 10°~90° step 으로 0.013° 을 입력하였다.
9. Refinement 영역에서 background 를 넣어주고 atom영역에 cif file을 통해서 불러온 알고 있는 원래 sample의 cell parameters, shape parameters, asymmetric parameters 등의 정보와 atomic position, form factor, thermal factor 등의 정보를 넣어준다.
10. 위의 정보들을 토대로 refinement를 진행한다.

Refine시의 중요점은 서로 충돌 할 수 있는 factor들을 한꺼번에 refine할 경우 문제가 생겨서 refine이 안될 수 있다는 단점과 알고 있는 crystal 정보를 토대로 matching 시켜서 계산하는 방식이므로 크게 matching 되지 않는 경우에는 제대로 계산이 불가능한 단점이 있다.

따라서 한번에 한 factor씩만 refine하고 측정된 data의 구조를 잘 살피고 잘 맞는 model 및 crystal XRD 정보를 이용해야 한다.

다양한 factor를 변형하여 match 시켜서 lattice parameters를 계산하는데, 평상적인 refine순서는 다음과 같다.

우선 scale과 *a, b, c* parameters를 refine 하고, 측정 stage의 preferred orientation을 refine 한다. 이 후 측정장비마다 고유하게 존재하는 u, v, w factor등을 refine해준다.

이를 통해서 refine을 진행하여 더 이상 refine이 되지 않는 시점까지 refine을 해주게 된다.

Refine의 quality는 R_{wp} factor를 통해서 알 수 있으며, R_{wp} 20 이하의 측정결과들은 refine이 잘 되었다고 할 수 있으며, 그 data를 통해 계산된 정보들은 전반적으로 신뢰할 수 있는 data로 여겨진다.

원본 정보에 비해서 impurity peaks가 많은 경우에는 profile이 잘 맞지 않아 R_{wp} 수치가 증가하고, fitting이 잘 맞지 않게 되는데, 이를 보완하기 위해서 여러 factor들을 잘 조정하여서 refine할 수 있다.

Appendix B

Impedance spectroscopy를 통한 polycrystal의 conductance 측정 및 분석

Polycrystal 내부는 각각의 lattice 들이 모여서 이루어진 grain 과 각 grain들 사이에 grain boundaries가 존재하는 구조이다.

이런 grain 사이의 경계에서의 electric resistivity는 매우 커서 insulating한 상태를 만들어 낸다.

Insulating한 polycrystal의 grain boundary에 의해서 electrical measurement로 온도에 따른 비저항(resistivity)의 크기나 Hall coefficient를 측정하는데 많은 어려움이 존재한다.

높은 비저항의 크기로 인하여, 4 prove, 5 prove로 contact을 만들어 Hall effect를 측정하는 경우에 그 값을 측정할 수가 없기 때문이다. 따라서, 이를 보정하여 2 prove contact을 만들어서, 주파수에 따라서 impedance의 크기와 phase를 측정하여, conductance를 추측할 수 있게 하는 방법이 존재한다. 이러한 방법으로 측정하는 것이 impedance spectroscopy이며, 측정은 교류전류를 sample에 흘려주고, 그 때 측정되는 impedance의 크기와 위상을 측정하여 주파수 별로 나타내 주게 된다.

실제측정에서는 epoxy로 구리도선과 샘플을 직접 연결하여 유전체가 담겨있는 측정용기에 연결하여, 측정장비로 측정하였다.

측정장비는 HP 4194A Impedance analyzer를 사용하였다. 장비의 최대 측정가능 주파수 범위는 1500 kHz 로 impedance의 real 과 imagine parts를 각각 측정하였다.

Low frequency 영역(0.1 ~ 1 kHz) 에서부터 구간을 나누어서 1500 kHz까지 측정을 하였다.

Impedance analyzer를 이용하여 측정한 데이터는 frequency에 따른 impedance의 크기인 |Z|값과 위상(phase)을 θ로 표기하여 측정하며, 이 값들을 복소평면 상에서 imaginary와 real parts로 나누어 표기 할 수 있다.

Z = Z′ +iZ″ 으로 나타낼 수 있으며, x축을 Re(Z) 즉, Z′ 값으로 나타내고, y축을 –Im(Z), -Z″ 값으로 나타내어 복소평면 상에 나타낸다.

이 때, real part의 값은 저항(resistance)의 값이며, imaginary의 값은 inductance와 capacitance의 차이 값으로 표기되며, polycrystal의 경우 각 grain 내부는 하나의 capacitor 와 resistor 로 구성 되어있고, 각각의 grain boundary에서는 C_{gb}와 R_b의 값을 가진 RC 회로로 생각할 수 있다.

Grain boundary에서의 polycrystal의 경우에는 RC 회로로 생각하여 분석이 가능하며, 이 때 측정되는 capacitance 값과 resistance 값을 이용하여 electrical conductivity를 유추 할 수 있다.

이 계산방식에 의해 low frequency limit에서의 값은 grain boundary에서의 capacitance, high frequency limit의 값은 grain의

resistance 값이 된다.

Sample을 impedance analyzer로 측정하면, sample 내부의 고유한 impedance와 phase가 측정되며, 측정된 impedance의 data는 'Ω' 단위로 측정되고, phase는 degree(°) 로 측정된다.

이 데이터를 측정된 모든 주파수영역대에서 x-y축으로 real과 imaginary parts를 분리하여, plot 하여 나타낸 것이'cole-cole' plot이다.

이 때, real part는 'resistance' 의 값을 표기하며, imaginary part는 ' – (inductance – capacitance)' 의 값으로 표기된다. Poly crystal의 경우 grain boundary가 capacitance의 역할을 하므로 capacitance의 값만을 구하여 imaginary part에 나타내게 된다.

Abstract

Synthesis and structural studies on lanthanum doped Ba_2SnO_4

Kwang Taek Hong

Department of Physics and Astronomy

The Graduate School

Seoul National University

We have studied physical properties of lanthanum doped Ba_2SnO_4. The Ba_2SnO_4 is tetragonal and layered structure.

This is the end member of Ruddlesden-Popper series of $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$.

The known lattice parameters of Ba_2SnO_4 is $a = b = 4.14100$Å and $c = 13.2834$Å . We have synthesized $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ in various La doping rate in x = 0 ~ 0.50 .We measured the XRD(X-Ray Diffractometer) in these samples and analyzed by Rietveld refinement method. As La doping increased, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ lattice parameter *a* and *b* are increased until nominal x = 0.3. But lattice parameter *c* is decreased in all regions.

La_2O_3 phase emerged by impurity phase simultaneously. At first, to form the $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ polycrystal, we were calcined at 1000℃ – 8hr and sintered at 1100℃ -24hr. But in the La high doped cases, La_2O_3 impurity peaks are emerged. So we sintered at 1150 ~ 1200℃ – 24hr and then the La_2O_3

impurity peaks are rather decreased.

In order to compare the tendency of other stannate cases, we synthesized the $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ polycrystal series under the same conditions of $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ cases.

We measured the XRD in these samples and analyzed by Rietveld refinement method, too.

The known lattice parameters of Sr_2SnO_4 is a=b=4.06817Å and c = 12.71169Å under the tetragonal structure. As La doping increased, the $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ lattice parameters a, b and c are decreased in all regions.

In the ruthenate system, there exist many structures. So, we found the other structures in Sr_2SnO_4 series, and knew there exists the orthorhombic structure, too.

The known lattice parameters of Sr_2SnO_4 is a = 5.735294Å , b = 5.728734Å , c = 12.587015Å under the orthorhombic structure. As La doping increased, in general, the $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ lattice parameters a, b and c are decreased in all regions.

The impurity phase in $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ cases, the same as $Ba_{2-x}La_xSnO_4$, is La_2O_3 emerged.

We measured the conductivity by 2prove impedance spectroscopy both $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ and $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series.

In $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series cases, until nominal x = 0.12, the resistance is increased, and after doping, resistance is decreased, and $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series cases, after nominal x = 0.30, resistance is increased.

This means that in $Ba_{2-x}La_xSnO_4$ series cases, more La doped in Ba site, can

give electrons to conduction band and in $Sr_{2-x}La_xSnO_4$ series cases, electrons can give finite doped regions, and above that regions, then electrons are localized, so it can't give any electrons to conduction band.

Keywords : Ruddlesden-Popper series, $Ba_{2-x}La_xSnO_4$, $Sr_{2-x}La_xSnO_4$, tetragonal, orthorhombic, Rietveld refinement, impedance spectroscopy, conductivity

Student ID : 2010-20384

감사의 글

이제 대학원 석사연구 생활을 마치고, 그 결과를 이렇게 글로 표현하게 되어 감회가 남다른 것 같습니다. 한편으로는 홀가분하기도 하고 또 다른 한편으로는 아쉬움이 남는 기간이었습니다.

우선 부족하지만, 제 가능성이나 그 동안의 조교업무를 통한 판단으로 저를 흔쾌히 받아주신 김기훈 교수님께 감사 드립니다. 교수님께서 보여주시는 과학을 향한 열정과 연구에 대한 남다른 생각 등은 제 생활에 귀감이 되었습니다. 항상 무탈하시고, 앞으로 교수님의 태도를 본받아서 사회생활을 하는데, 큰 밑거름으로 삼도록 하겠습니다. 그리고 부족한 논문이지만 이 논문을 심사해 주신 노태원 교수님과 차국린 교수님께도 진심으로 감사의 말씀을 전합니다.

논문이나 개인적인 여러 가지와 관련하여 신경 써주신 최기영 교수님, 임피던스 측정과 관련하여 많은 도움을 주신 Yisheng Chai, Deepak 박사님들께 감사 드립니다. 특히 최기영 교수님께서는 연구실 생활뿐만 아니라 사회생활과 관련해서도 아낌없는 조언을 해주시고, 항상 연구에도 신경 써 주셔서 많은 도움을 받았습니다. 정말로 감사 드립니다.

가장 많은 도움을 받았던, TCO team 식구들에게 큰 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

항상 늦게까지 실험실을 지키시고, 언제나 먼저 행동하시고, 적극적으로 실험 및 팀을 이끌어 가셨던, 형준이형에게 감사드립니다. 형의 관심과 연구에 대한 열의가 제 실험을 이렇게 마무리 할 수 있도록 이끌었다고 해도 과언이 아닐 것입니다.

지난 박윤 교수님 연구실에서 처음 인연을 맺고, 여기서도 큰 도움을 주신 태훈이형에게도 감사를 드립니다.

태훈이형이 없으셨다면, 이 논문은 나올 수 없었을 것입니다. 항상 제 실험에 신경 써주시고, 적극적으로 제 프로젝트와 관련된 일들을 도와주셔서 감사했습니다. 너무도 많은 은혜를 입은 것 같습니다. 앞으로 어떠한 연구를 진행하셔도 승승장구 하시고 좋은 결과를 얻으셨으면 합니다.

항상 실험에 적극적이고, 언제나 먼저 행동하고, 팀의 분위기를 만들기 위해 노력했었던, 웅재형에게도 감사를 드립니다. 웅재형이 없었다면 초기 실험실에 분위기에 적응하지 못하였던 기간이 더 길어 질 수 밖에 없었을 것 같습니다. 웅재형의 탁월한 친화력 덕에 많은 부분에서 배울 수 있었고, 또 즐거운 실험실 생활을 할 수 있었습니다.

이 외에도 TCO team에 들어와서 고생하고 있으신 이곤씨에게도 앞으로 좋은 결과가 있기를 바랍니다.

서로 연구하는 분야는 달랐으나 많은 조언을 해주신 고마운 분들도 있습니다.

언제나 즐겁고, 진지하신 태도, 그리고 호기심으로 실험 전반과

생활에 대해서 신경 써 주셨던 Hexaferrite team의 리더이신 천세환 박사님, 지금은 졸업하셔서 삼성 종합기술 연구원에 계신 김인규 박사님, XRD 실험과 관련해서 제 문제를 항상 해결해 주시고, 많은 조언을 아끼시지 않으셨던 방장님이신 숭현이형, 항상 실험실의 전체적인 생활과 구성에 도움을 주시고, 밝으신 얼굴로 대해주시며 조언을 아끼시지 않으셨던, 범성이형, 실험실 기기의 마스터이며, 항상 진지한 자세로 실험과 물리 등에 있어서 브레인 역할을 해주신 병구형, 동갑이며, 항상 호기심 많고 실험실 분위기를 띄워주었던 병조, 그리고 동기이자 항상 적극적이고, 열심히 연구하여 이제는 Hexaferrite team의 차기 리더(?)가 될 광우, 항상 호기심을 가지고 실험하시며, 진지하신 동현이형, 언제나 웃음 잃지 않으시고 모든 상황에서 모두를 당혹(?)스럽게 만들어 주시는 진지한(?) 개그 소재를 가지고 계신 항상 유쾌한 경준이형 모두에게 감사를 드립니다. 그리고 석사 동기로 항상 어렵고 힘들 때마다 이야기를 들어주고 많은 조언을 아끼지 않았던, 한수형, 명균이형에게도 이 자리를 빌어서 감사의 말을 전합니다. 실험실 생활에 있어서 도움을 주신 수경씨께도 모두 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 항상 고생하시며, 저를 위해 애써주시는 아버지 어머니 그리고 누나들에게 너무도 고맙고, 이 자리를 빌어서 감사의 말을 전합니다.