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

이학박사 학위논문

헥사페라이트 박막 및 단결정에서 정적 그리고 역학적 자기전기 상호작용에 대한 연구

Studies on static and dynamic magnetoelectric coupling in selected hexaferrite thin films and crystals

2022 년 2 월

서울대학교 대학원

물리천문학부

신 광 우

헥사페라이트 박막 및 단결정에서 정적 그리고 역학적 자기전기 상호작용에 대한 연구

Studies on static and dynamic magnetoelectric coupling in selected hexaferrite thin films and crystals

지도 교수 김 기 훈

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함
2022 년 2 월

서울대학교 대학원
물리천문학부
신 광 우

신광우의 이학박사 학위논문을 인준함
2022 년 2 월

위 원 장 박 제 근 (인)

부위원장 김 기 훈 (인)

위 원 이 탁 희 (인)

위 원 최 현 용 (인)

위 원 정 재 호 (인)

초 록

다강성는 한 물질에서 두 개 이상의 강성이 존재하는 성질로 많은 경우 자성정렬과 전기분극이 함께 존재하는 물질을 의미한다. 다강체 가운데 자기전기 상호작용이 큰 경우 자기장으로 전극분극을 제어하거나 전기장으로 자기분극을 제어하는 것이 가능하다. 이러한 특성의 기작을 이해하는 것은 물리적으로 큰 관심을 이끈다. 또한 멀티 비트 메모리, 자기장 센서와 같이 다음세대 소자로의 응용가능성 때문에 2002년 초기 연구 이후 20년 동안 꾸준한 연구가 진행중이다.

본 논문에서는 거의 에피텍셜에 가까운 Co_2Z타입의 헥사페라이트 $Ba_{0.3}Sr_{2.7}Co_2Fe_{24}O_{41}$ (BSCFO)박막에서 처음으로 거대한 정적 자기전기상호작용을 구현하였다. BSCFO 박막은 $SrTiO_3$ 기판 위에 성장시켰으며, X선 회절과 주사투과전자현미경을 통해 기판 및 박막의 결정방향을 분석할 수 있었다. BSCFO 박막은 10 K에서 유도되는 유전분극의 크기가 ~625 $\mu C/m^2$로 기존 다강체 박막 혹은 단결정 중에도 높은 값을 기록했고, 온도가 올라감에 따라 최대 370 K에서도 전기자기적 준비과정에 따른 4개의 다른 전기분극 곡선을 얻을 수 있었다. 전기분극의 메커니즘을 확인하기 위해 회전 자기전기감수율 실험을 수행하였다. 회전 자기전기감수율 실험을 통해 박막에서의 메커니즘이 p-d 오비탈 혼성이

지배적임을 확인할 수 있었다. 특히, 팔면체 중심에서 벗어나 있는 자성이온과 가까운 산소 원자면이 무질서 할수록 전기분극의 값이 커지는 특성을 발견하였다.

다음으로, 알루미늄이 치환된 Zn_2Y 타입의 헥사페라이트 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$ (x = 0, 0.04, 0.08) 단결정에서 알루미늄의 치환 정도에 따라 역학적 자기전기 상호작용의 변화를 관찰하였다. 역학적 자기전기 상호작용은 소위 전기마그논 (electromagnon)으로 불리며 자기전기 상호작용을 통해 전기 쌍극자의 떨림과 마그논이 결합 (hybridization)할 때 발생한다. 유전상수 스펙트럼을 통해 알루미늄이 치환됨에 따라 전기마그논의 반응을 체계적으로 확인했다. x = 0 시료의 경우 전기마그논 흡수를 확인할 수 없었지만, 알루미늄이 치환됨에 따라 전기마그논 흡수가 관찰되었다. 특히, $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ 단결정에서 10 K 환경에서 ~1.2 THz 부근에서 넓은 흡수 스펙트럼을 관찰하였고, 온도가 올라감에 따라 150 K에서 흡수 스펙트럼은 사라졌다. 이러한 관찰을 요약하면 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$ (x = 0.04, 0.08) 시료에서 전기마그논 흡수가 관찰된 영역은 보통 원추 (normal longitudinal conical), 그리고 교차 원추 (alternating longitudinal conical) 스핀 구조임을 확인하였다. 본 논문에서는 보통 원추, 그리고 교차 원추 스핀 구조에서 역학적 교환 수축 (dynamic exchange striction) 메커니즘을 통해

전기마그논이 발생할 수 있음을 확인하였다.

주요어: 다강체, 자기전기효과, 자기전기 감수율, 헥사페라이트, 테라헤르츠 분광학

학 번: 2012-30104

목 차

제1 장 서 론 7
제1 절 연구의 배경 7
제2 절 헥사페라이트..... 13
1.2.1 헥사페라이트의 결정구조 13
참고문헌 18
제2 장 실험방법 20
제1 절 시료성장..... 20
2.1.1 헥사페라이트 단결정 성장 20
2.1.2 헥사페라이트 박막 성장 22
제2 절 X선 회절 (X−ray diffraction, XRD) 24
제3 절 전기적 측정 26
2.3.1 저항측정, 자기전기 전류 26
2.3.2 자기전기 감수율 측정 27
제4 절 테라헤르츠 시간 분해 분광학 28
참고 문헌 31
제3 장 Co_2Z타입 헥사페라이트 박막에서 거대한 자기전기 상호작용 32
제1 절 배경설명 34
제2 절 X선 회절과 주사투과현미경을 통한 Z타입 헥사페라이트 박막의 구조 분석 36
3.2.1. $\boldsymbol{\theta - 2\theta}$ 측정 36
3.2.2. $\boldsymbol{\omega}$ 스캔 측정 38
3.2.3. $\boldsymbol{\varphi}$측정 39
3.2.4. 역격자 공간 맵핑 41

3.2.5. 주사투과현전자현미경을 통한 BSCFO 박막의 미시적인 결정 구조 관찰 49
제3 절. 고압산소열처리 전과 후의 Z타입 헥사페라이트 박막에서 저항 및 자기전기 효과 측정 ... 58
3.3.1. 고압산소열처리 전 BSCFO 박막의 자기전기효과 측정 58
3.3.2. 최적의 고압 산소 열처리 조건 확인 60
3.3.3. 고압 산소 열처리 후 BSCFO 박막의 자기전기 감수율 측정 63
2.3.4. 회전 자기전기감수율 66
참고문헌 71
제4 장 알루미늄이 치환된 Zn_2Y타입 헥사페라이트 단결정에서 전기마그논 흡수 관찰 74
제1 절 배경설명 76
제2 절 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 통한 온도에 따른 전기마그논 관찰 77
4.2.1. $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ 단결정에서 전기마그논 관찰 77
4.2.2. 알루미늄 치환에 따른 Zn2Y 헥사페라이트 단결정의 전기마그논 변화 82
제3 절 전기마그논의 메커니즘 86
참고문헌 88
Abstract 89

제1 장 서 론

제1 절 연구의 배경

다강체 (multiferroic)는 한 물질에서 두가지 이상의 강성(ferroic)이 존재하는 것을 말한다. 여기서 강성은 강자성, 강유전, 그리고 강탄성등을 의미한다. (본 논문에서는 자기질서 (magnetic order)와 강유전성이 공존하는 다강체로 한정한다.) 다강체 연구는 1950년대 $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$를 시작으로, 1960년대 $Ni_3B_7O_{13}I$에 대해 이론적, 실험적 연구를 거쳐, 2000년대 초반 비스무스산화물 ($BiFeO_3$)과 육방정계 망간산화물 ($RMnO_3$, R: 희토류 원소)에서 대단히 활발한 연구가 이루어졌다.[1,2,3,4] 다강체의 주요한 특징으로 전기적 성질과 자기적 성질이 상호작용하는 자기장으로 전기분극을 제어하는 자기전기효과 (magnetoelectric effect) 혹은 전기장으로 자기분극을 제어하는 역자기전기효과 (converse ME effect)를 제시할 수 있다. 이를 설명하기 위해 초창기 대칭분석 (symmetry analysis) 외에도 혼자쌍 (lone-pair), 전하질서 (charge-ordering), 스핀유도 등의 다양한 다강체 메커니즘이 제시되었다.[4,5] 이 장에서는 다강체의 메커니즘

가운데 스핀유도 메커니즘에 대해 주요하게 설명하고 본 논문에서 실행한 실험방법에 대해 서술하고자 한다.

다강체는 1958년 Smolenskii와 Ioffe에 의해 당시 강전기자성체 (ferroelectromagnet)란 이름으로 $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 단결정과 $(1-x)Pb(Fe_{0.66}W_{0.33})O_3-xPb(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ 다결정에서 처음 발견되었다.[1] 이 당시 이미 50종류 이상의 다강체가 보고 되었고, 란다우이론의 프리에너지 계산을 통해 선형 자기전기효과 (linear ME effect)를 집중적으로 연구하였다.[2,6] 많은 연구자들이 이 시기를 다강체의 첫번째 르네상스 시기라 부른다.

그 후 2000년 미국 물리학 협회 (American physical society) 3월 미팅 세션과 “Why are there few magnetic few magnetic ferroelectrics?” 라는 리뷰를[7] 통해 Spaldin은 Smolenskii와 Ioffe의 업적을 재검토하면서 다강체의 두번째 르네상스 시기를 불러왔다. 40년이 지난뒤 다시 소환된 다강체는 그 동안의 이론적 그리고 실험적 발전에 힘입어 란다우 해석에 만족하지 않고, 혼자쌍, 전하질서, 스핀유도등 여러 미시적 메커니즘을 증명하였다. 학술논문 키워드 검색에 따르면 다강체 연구가 시작되고

20년이 지난 시점에서도 여전히 활발한 연구가 진행중에 있다.

다강체는 크게 두종류로 구분이 가능하다. 제1종 다강체는 강유전성과 자기질서 성질이 각기 다른 원리에 의해 발생하는 것이고, 제2종 다강체는 강유전성이 자기질서에 의해 발생하는 것을 의미한다. 이러한 특성으로 제2종 다강체는 제1종 다강체에 비해 자기전기 상호작용 (ME coupling)이 대체적으로 커서 자기전기효과 혹은 역 자기전기효과를 기대할 수 있다. 여기서, 자기전기 상호작용은 자기전기감수율 (ME susceptibility, 또는 α_{ME})로 정량화하여 사용할 수 있다.

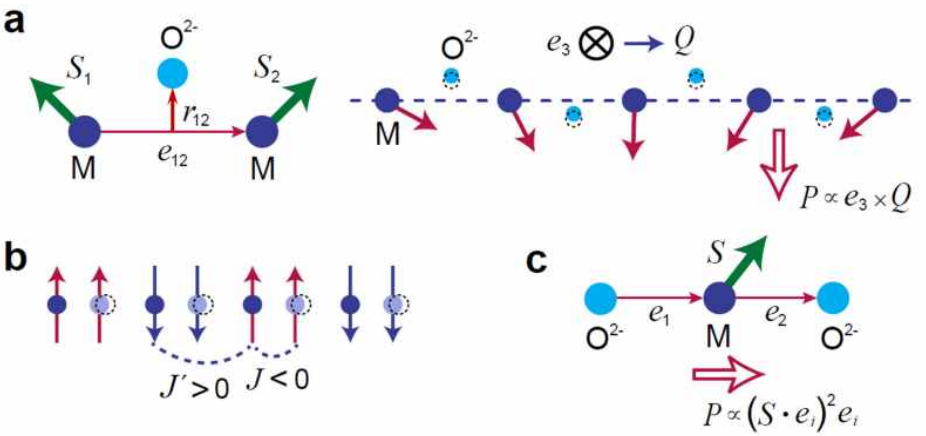


그림1.1[8] (a) 역 지알로신스키-모리야 상호작용, (b)교환상호작용 (c) p-d 오비탈 혼성 상호작용

언듯보면 강자성체 가운데 강유전성을 보이는 물체를 찾는 것은 (혹은 반대로 강유전체 가운데 강자성을 보이는) 어렵지

않아 보인다. 하지만 강자성체와 강유전체의 생성요인을 살펴본다면 이는 쉬운 일이 아니다. 강자성체는 보통 d오비탈에 전자가 배치 되어있지만, $BaTiO_3$와 $PbTiO_3$ 와 같은 강유전체는 Ti의 d오비탈과 산소의 p오비탈이 혼성(hybridzation)을 통해 전기분극을 만들어내기 때문이다.[8]

첫번째 메커니즘은 역 지알로신스키-모리야 (inverse Dzyaloshinskii -Moriya, IDM) 상호작용이다. 설명에 앞서 지알로신스키-모리야 상호작용에 대해 간략히 요약하자면 다음과 같다. DM해밀토니안 $\vec{H} = \vec{D} \times (\overrightarrow{S_1} \times \overrightarrow{S_1})$ 로 표현된다. 여기서 지알로신스키벡터는 $\vec{D} = \lambda(\overrightarrow{r_{12}} \times \overrightarrow{e_{12}})$, $\overrightarrow{r_{12}}$ 는 1번 자성 이온과 2번 자성 이온을 연결한 단위벡터, 그리고 $\overrightarrow{e_{12}}$ 는 그림과 같이 두 자성 이온의 중간부터 리간드 이온 (보통은 산소 원자)의 변위까지의 벡터를 말한다. 즉, DM 상호작용이 산소 원자에 의해 스핀의 기울어 짐을 설명한다면, IDM은 스핀 정렬에 의해 국소적으로 변한 산소 원자의 위치가 거시적으로 전기 분극을 유도함을 의미한다. 결론적으로 나선 형태의 스핀 정렬은 거시적인 전기분극을 유도하고 이는 다음과 같은 식으로 표현가능 하다.

$P \propto e_3 \times Q$ 여기서e_3는 스핀 회전 벡터, Q는 스핀 변조 벡터

를 의미한다. 제2종 다강체 가운데 자기전기 상호작용을 보이는 많은 물질들은 IDM 상호작용에 의한 것이고 대표적으로 $TbMnO_3$, $MnWO_4$, 그리고 헥사페라이트 등이 이에 해당한다.[3,9,10]

두번째 메커니즘은 대칭적인 교환 (symmetric exchange) 상호작용으로 자성 정렬에서 나타나는 교환 수축 (exchange striction) 기작에 의해 발생한다. 그림1.1(b)와 같이 ↑↑↓↓ 스핀 정렬 (Ising)은 가장 가까운 상호작용과 두번째로 가까운 상호작용이 $J' > |J|/2$인 경우 발생한다. 즉, 가장 가까운 스핀과는 강자성으로 두번째로 가까운 스핀과는 반강자성으로 정렬한다. 동시에 이계의 전이금속이 Mn^{3+}, Mn^{4+}처럼 다른 양전하를 가지고 규칙적으로 배열된다면 (그림에서는 색깔의 다름), 같은 방향의 스핀들 사이에 수축이 일어나고 반대 방향의 스핀들 사이에는 이완이 일어나서 이온들 사이의 거리를 규칙적으로 멀고-가깝게-멀고-가깝도록 이온을 배치시켜 국소적인 전기분극들이 거시적인 전기분극을 발생시긴다. 대표적으로 $Ca(Co,Mn)O_6$, RMn_2O_5 (R=Tb, Dy, …)가 교환수축 상호작용의 예이다.[11,12]

마지막으로 p-d 오비탈 혼성(orbital hybridization) 기작

은 리간드의 p-오비탈과 자성이온의 d-오비탈의 혼성이 스핀과 상호작용하여 국소적인 쌍극자를 유도한다. 다른 상호작용과는 다르게 스핀-궤도 상호작용 (spin-orbit coupling)을 통해 스핀을 가진 자성이온 하나와 리간드 이온 사이에서 전기분극이 발생한다. 대표적인 예로 $Ba_2CoGe_2O_7$와 $CuFe_2O_4$가 여기에 속한다. [13,14]

제2 절 헥사페라이트

1.2.1 헥사페라이트의 결정구조

헥사페라이트는 1950년대에 우연히 필립스 물리 연구소에서 처음으로 발견된 이후, 영구자석, 자성 데이터 저장 장치등 현재에도 다양한 분야에서 응용되고 있다.[15] 지금까지 알려진 헥사페라이트는 구조적으로 6개의 다른 헥사페라이트가 있으며 이는 M, W, X, Y, Z, 그리고 U타입 있다. 이 여섯 가지 헥사페라이트는 모두 그림1.2에서와 같이 Fe_2O_3-$BaFe_2O_4$-$2MeFe_2O_4$ 상평형도 위에 놓여있다. 여기서 Me는 전이금속이온을 뜻하며, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}이 위치할 수 있고, Ba^{2+}은 Sr^{2+}, Pb^{2+}으로, Fe^{3+}는 Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Sc^{3+} 으로 치환될 수 있다.[16] $MeFe_2O_4$는 유명한 스피넬 (spinel) 구조로 보통 약자를 사용하여 S로 나타낸다. X타입과 W타입 헥사페라이트는 M타입과 S를 연결한 선 위에 놓여 있어, 각각 M타입과 S타입의 조합으로 표현될 수 있다. U타입과 Z타입 또한 M타입과 Y타입의 조합으로 표현 가능하다.

헥사페라이트의 결정 구조는 스피넬 블록 (S, $2MeFe_2O_4$), 트리고널 블록 (T, $Ba_2Fe_8O_{14}$), 그리고 롬보헤드랄 블록 (R, $BaFe_6O_{11}$)이 쌓이는 순서와 방향에 따라서도 설명할 수 있다

(그림1.3). 대표적으로 M타입은 RSR*S*, Y타입은 TST’S’T’S’, 그리고 Z타입은 RSTSR*S*T*S*의 순서로 쌓여있다. 여기서 프라임은 이전 블록과 c방향으로 120도 회전함을 의미하고 별표는 이전 블록과 c방향으로 180도 회전하여 쌓여있음을 의미한다. Y타입과 Z타입이 쌓이는 순서에서 눈치챌 수 있듯이, Z타입에서 RS블록이 빠진다면 Y타입이되기에 양질의 단일한 단결정, 다결정, 그리고 박막을 얻기위해서는 여러 가지 노하우가 필요하다. [3,4]

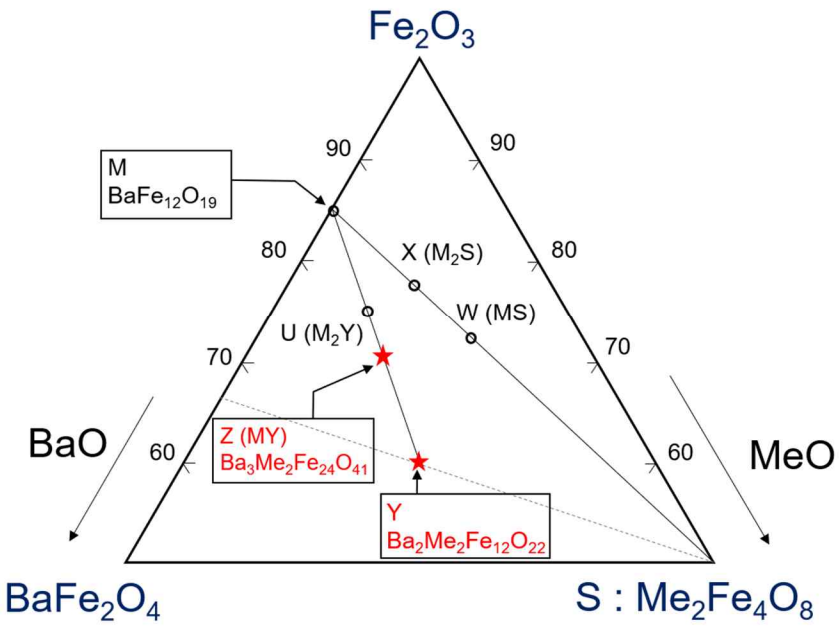


그림1.2 모든 종류의 헥사페라이트를 표시한 Fe_2O_3−$BaFe_2O_4$−$2MeFe_2O_4$ 상평형도

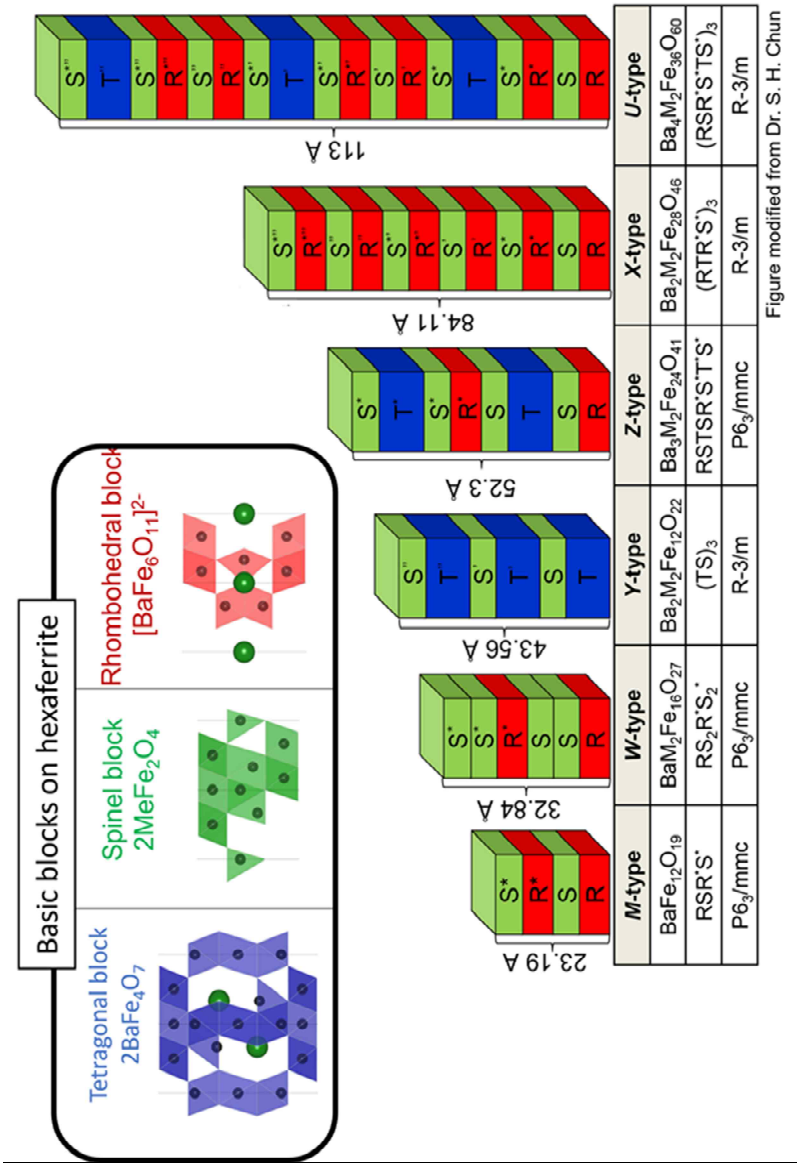


Figure modified from Dr. S. H. Chun

그림1.3 모든 종류의 헥사페라이트의 화학식, 분자단위, 그리고 블록단위

1.2.1 헥사페라이트의 자기구조

헥사페라이트의 단위격자 내에는 여러 개의 Me와 Fe 이온을 포함하기 때문에 단위격자내에서 복잡한 자기구조가 예상된다. 다행히도 1950년대의 H.P.J. Wijin에 의해 기본적인 M, Y, W, Z타입 헥사페라이트의 모든 자성이온의 스핀 배치를 초교환 상호작용 (super exchange interaction)을 통해 예상하였다.[15] 그리고 이로부터 단위격자 내의 모든 자성이온의 스핀을 유효한 두개의 큰 스핀과 두개의 작은 스핀으로 단순화할 수 있음을 제시하였다. 이로부터 1970년대의 Momozawa 그리고 최근까지도 모든 종류의 헥사페라이트에 대해 지속적인 중성자 산란을 통한 자기구조 연구가 이루어지고 있다. 지금까지의 자기구조 연구는 모두 초기 유효 스핀 접근방법과 잘 맞아 떨어진다.

그림1.4는 M, Y, Z타입 헥사페라이트에서 결정구조와 단순화한 자기구조를 나타냈다. 위에서 언급한 것과 같이 M타입 헥사페라이트에서는 결정구조 SR블록을 하나의 스핀으로 취급할 수 있고 보통은 c방향으로 강한 자기이방성을 가지고 있다. Y타입 헥사페라이트의 경우 ST블록을 큰 스핀, 다음 S블

록을 작은 스핀으로 하나의 단위격자를 두개의 큰 스핀과 두개의 작은 스핀으로 표현할 수 있고, ab방향으로 강한 자기이방성을 가지고 있다.

참고문헌

[1] Smolenskii GA, Ioffe VA Communications de Colloque International de Magnetism de Grenoble (France), 2-6 Jullet. Communication No. 1. 1958.

[2] Ascher, E. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni3B7O13I. J. Appl. Phys. 37, 1404-1405 (1966).

[3] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Nature 2003, 426, 55.

[4] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Science, 2003, 299, 1719.

[5] Ikeda, N. et al. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe2O4. Nature 436, 1136-1138 (2005).

[6] Wood VE, Austin AE. Possible applications for magnetoelectric materials. Int J Magn. 1974;5:303-15.

[7] Nicola A. Hill Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6694-6709

[8] 권상일, 신광우, 오윤석, 김기훈, 강한 자기-전기 상호작용을 가지는 다강체의 진기한 현상, 물리학과 첨단기술 2014, 23

[9] O Heyer, N Hollmann, I Klassen, S Jodlauk, L Bohatý, P Becker, J A Mydosh, T Lorenz and D Khomskii, A new multiferroic material: MnWO4, J. Phys.: Condens. Matter 18, 471

[10] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, Electric Polarization Rotation in a Hexaferrite with Long-Wavelength

Magnetic Structures, Phys. Rev. Lett. 94, 137201
[11] R. Flint, H.-T. Yi, P. Chandra, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin Spin-state crossover in multiferroic
Ca3Co2-xMnxO6 Phys. Rev. B 81, 092402
[12] Chapon LC, Radaelli PG, Blake GR, Park S, Cheong SW. Ferroelectricity induced by acentric
spin-density waves in YMn2O5. Phys Rev Lett. 2006;96:097601.
[13] I. V. Solovyev Magnetization-induced local electric dipoles and multiferroic properties of
Ba2CoGe2O7 Phys. Rev. B 91, 224423
[14] Arima T. Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order. J Phys Soc Japan.
2007, 76, 073702.
[15] H P J Smit, H P J Wijn, Ferrites: physical properties and technical applications
[16] Raul Valenzuela Novel Applications of Ferrite Physics Research International Volume 2012, 591839, 9

제2 장 실험방법

제1 절 시료성장

2.1.1 헥사페라이트 단결정 성장

테라헤르츠 분광 투과 실험에 사용되는 헥사페라이트 단결정은 지름 3 mm의 원형 면적과 약 50 μm이하의 두께에서 유의미한 결과를 얻을 수 있었다. 즉, 큰 크기의 단결정 그리고 폴리싱과정이 필수적이다.

헥사페라이트 단결정을 성장하는 대표적인 방법은 플럭스 방법으로 Momozawa에 의해 널리 알려졌다.[1] 전기로 안을 들여다볼 수 있고, 용액의 온도를 직접 측정하는 온도계가 있는 전기로를 통해 용해되는 온도, 불순물을 제거하는 온도 제어, X선 회절을 통한 구조 분석까지 자세히 연구하였다. 본 연구에서는 알루미늄의 치환 정도에 따라 시작 물질에서 산화철과 산화알루미늄의 비율을 조절하였다.[2]

$BaCO_3$: $SrCO_3$: ZnO: Fe_2O_3: Al_2O_3: Na_2O

$= 19.69(1-y)$: 19.69: 19.69: $53.61(1-x)$: $53.61x$: 7.01

기존 시작 물질의 총량을 약 80 g 정도지만, 큰 크기의 단결정 성장을 위해 기존 용량의 두배인 200 g 용량의 Pt 컵을 사

용하여 시작물질의 양을 150 g이상으로 할 수 있었다. 성장 온도는 S타입의 불순물을 제거하기 위해 1420 ℃와 1100 ℃ 사이에서 빠르게 냉각과 가열을 반복하였고, 단결정 씨앗이 성장하는 온도에서는 0.3 ℃/hr의 속도로 천천히 온도를 낮추었다.

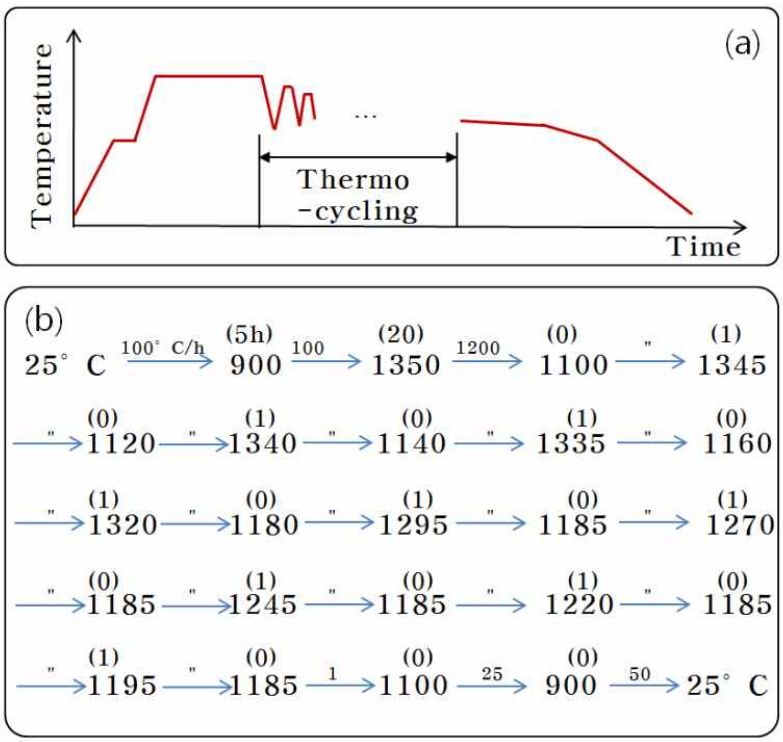


그림2.1. 헥사페라이트 단결정 성장 과정[3]

2.1.2 헥사페라이트 박막 성장

본 연구에서 사용한 박막은 모두 체코의 Czech academy of sciences의 Josef Bursik 교수 연구단에서 화학용액증착법을 통해 성장하였다. 이 방법은 유기-금속 전구체를 (metal-organic precursor) 기판에 뿌린 뒤 고온에서 합성하는 방식으로, 다른 박막성장방법에 비해 싸고 쉽게 성장이 가능하며 대면적 합성도 쉽다는 장점이 있다.

Co_2Z타입 헥사페라이트를 성장하기 위해 $SrCO_3$, $BaCO_3$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 금속전구체로 구연산 ($C_6H_8O_7$), 에틸렌 글리콜, 아세트산을 반응 물질로 사용하였다. 이 액체를 기판위에 스핀 코팅한뒤 300 ℃에서 열처리를 수회 반복하여 충분한 두께를 만든 뒤, 1300 ℃에 도달하여 Co_2Z타입 헥사페라이트 박막이 성장되었다.

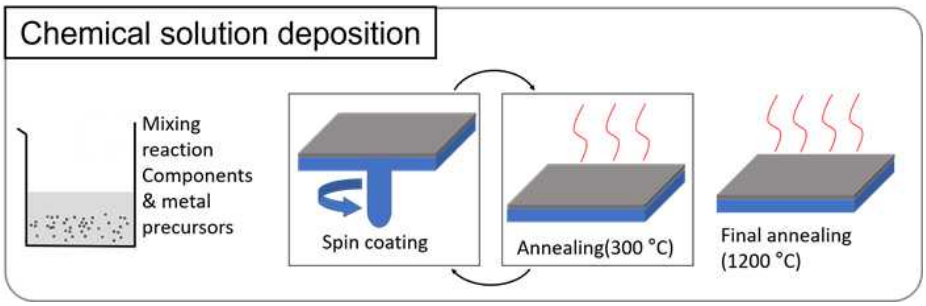


그림 2.2 화학 용액 증착법을 통한 헥사페라이트 박막 성장

처음은 박막의 재료가 되는 적당한 유기-금속 전구체를 준비한다. 이를 기판위에 뿌려 스핀코팅과 열처리를 반복하여 충분한 두께를 쌓은 후 최종 열처리를 통해 결정화 시키는 방법으로 헥사페라이트 박막을 성장한다.

제2 절 X선 회절 (X-ray diffraction, XRD)

고체물리에서 주요한 대상이 되는 결정은 규칙적인 원자들의 배열이다. 이러한 규칙적인 배열은 역격자 공간을 정의할 수 있다. 우리는 XRD를 통해 역격자 공간의 정보를 얻음으로 실공간에서 원자들의 배열을 추론한다.

2.2.1 XRD

본 논문에서는 $\theta - 2\theta$, ω, 역격자 공간 맵핑등 여러 XRD 측정을 수행하였기 때문에 다음과 같이 회전 방향을 소개한다.

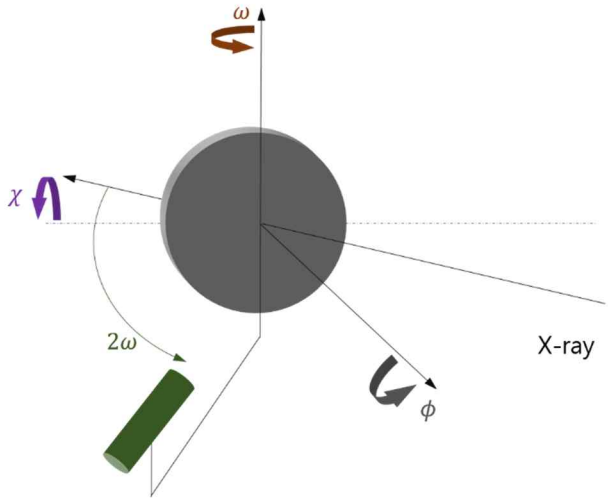


그림2.3 박막의 4 회전 X선 회절 장비 모습과 각 회전 축

이 그림에서 θ가 소개되지 않았는데, 이는 측정방법에 따라서 X선 튜브를 고정시키고 박막과 디텍터를 움직일 때에는 위

그림처럼 ω스캔이라 부르고, 시료를 고정시키고 X선 튜브와 디텍터를 움직일 때에는 θ스캔으로 부른다. 이번 실험에서는 세 종류의 XRD가 사용되었다. 첫 번째 장비는 ω, 2ω, ϕ가 움직일 수 있는 3회전축 XRD로 헥사페라이트의 상확인, 결정성 확인을 위해 사용하였고, 두 번째 장비는 ω회전이 가능한 4회전축 XRD로 역격자공간 맵핑 측정에 사용되었다.

2.2.2 Laue XRD

위에서 언급한 XRD 방법과는 다르게 X선 튜브를 시료에 수직으로 조사한뒤 반사되는 Bragg 픽을 측정하는 방법을 라우에 XRD로 부른다. 본 논문에서는 단결정과 박막에서 모두 라우에 XRD를 수행하였다. 첫번째 주제인 BSCFO박막/STO 기판의 경우 X선을 조사하는 방향을 BSCFO 박막의 수직과 평행하게 했을 때, BSCFO의 Bragg 픽은 관찰할 수 없었지만 STO 기판의 {111} Bragg 픽은 그림 2.2와 같이 선명하게 측정할 수 있었다. 이를 통해 BSCFO 박막의 a, b방향을 구할 수 있었다. 두번째 주제인 BSZFAO 단결정에서도 X선을 조사하는 방향을 BSZFAO 단결정의 c방향과 평행하게 했을 때, 6개의 Bragg 픽을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 단결정의 a방

향과 b방향을 결정할 수 있었다.

제3 절 전기적 측정

2.3.1 저항측정, 자기전기 전류

BSCFO 박막에서의 저항과 자기전기 전류 (magnetoelectric current) 측정하기 위해 단결정과 같이 2개의 전극을 박막 양단에 만들었다. 비저항 측정은 온도 제어만으로 충분해 CCR (closed circuit refrigerator) 장비를 사용하였고, 자기전기 전류 측정은 온도 및 자기장 제어를 위해 Quantum design사의 PPMS (physical property measurement system)을 사용하였다. 두 측정은 모두 KE617장비를 통해 진행하였다. 자기전기 전류에서 측정한 다음과 같은 식을 통해 전기분극을 구할 수 있다.

$$\Delta Q = \int i \ dt = \int \frac{dQ}{dH}\frac{dH}{dt} dt = \int i_{M\,E} dH$$

2.3.2 자기전기 감수율 측정

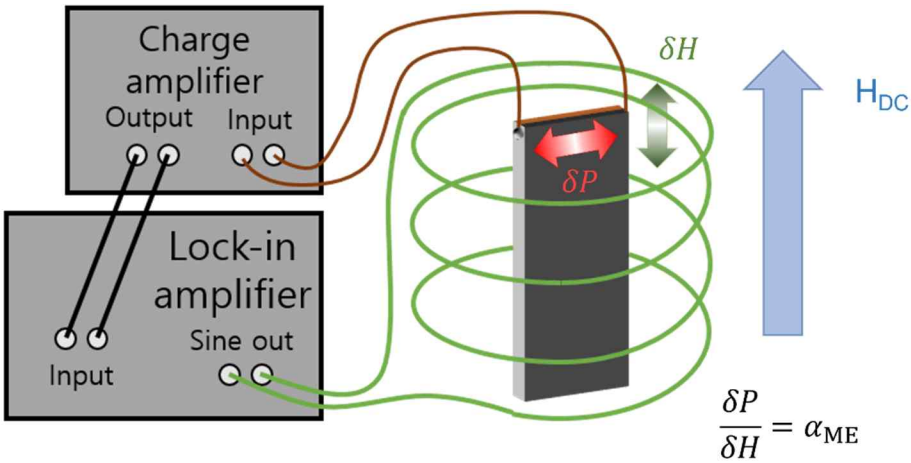


그림 2.4 박막의 자기전기 감수율 측정 모식도

자기전기 감수율 측정은 Lock-in 방법을 사용하여 전기분극의 측정 민감도를 향상시킨다. Lock-in 측정을 위해 DC 자기장 뿐만 아니라 솔레노이드 코일을 통한 작은 AC 자기장을 형성하고 여기에 대응되는 작은 전기분극을 증폭시켜 측정한다.[4]

$$H = H_{DC} + \delta H_{AC}$$

제4 절 테라헤르츠 시간 분해 분광학

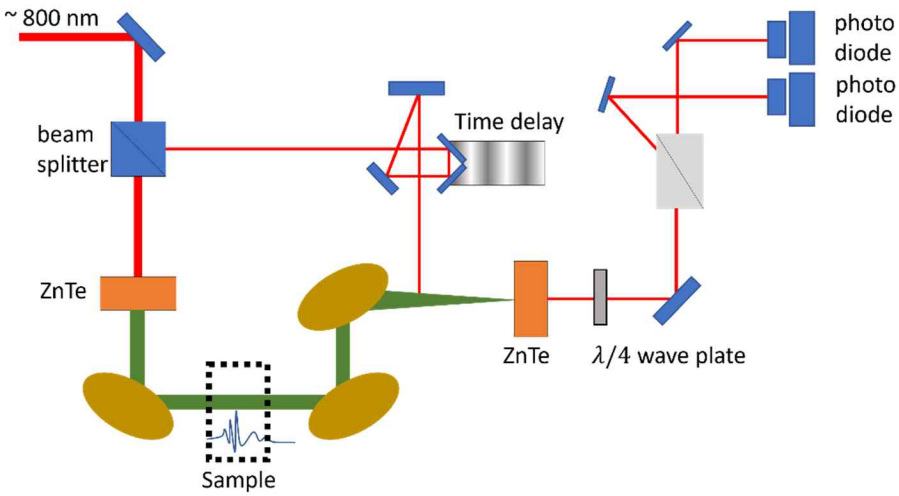


그림2.5 ZnTe결정을 이용한 광정류에 의한 테라헤르파 발생 및 자유공간 전광 샘플링법에 의한 검출장치 구성도

본 논문에서 진행한 테라헤르츠 시간 분해 분광학 (THz-Time domain spectroscopy, THz-TDS) 측정은 포항가속기 THz-fs 빔라인과 연세대학교 김재훈 교수님 연구실에서 진행되었다. 두 THz-TDS 장비는 모두 위 그림2.5와 같은 모식도로 표현할 수 있다.

~800nm 파장의 Ti:사이파이어 레이저가 빔스플릿터를 지나면 THz 만들어내는 펌프빔과 테라헤르츠를 측정하는 검출빔

으로 나누어진다.[4] 레이저의 대부분은 펌프빔을 통과하고 아주 작은 레이저만이 시간 지연장치를 통과하여 펌프빔과 다시 집속되어 ZnTe결정을 통과한다. ZnTe결정으로 입사된 펌프빔은광정류 (Optical Rectification)현상으로 순시 분극 (transient polarization)을 만들어낸다. 이 순시 분극의 시간에 대해 2차 미분에 비례하는 $E_{THz} \propto \partial^2 P/\partial t^2$ 테라헤르츠 전자기파를 방사한다. 이 테라헤르츠 빔은 시료를 투과한 뒤 검출빔과 만나게 된다. 테라헤르츠 빔이 검출용 ZnTe 결정에 입사하게 되면 포켈효과 (Pockels effect or linear electro-optic effect)에 의해 테라헤르츠 전기장 세기에 따라 결정의 복굴절 (birefringence)을 변화시킨다. 이 복굴절의 변화는 검출빔의 위상지연을 일으키기 때문에 검출빔의 위상지연을 측정함에 따라 테라헤르츠파의 전기장 세기를 알아낼 수 있다. 만약 테라헤르츠파의 전기장 세기가 0인 상태에서 검출빔이 ZnTe를 통과한다고 가정하자. 레이저는 $\lambda/4$ 파장판을 지나면서 원편광이 되고 wallaston prism에 의해 두개의 편광성분으로 나뉜 후 광 다이오드에 전달되면 두 다이오드에서는 동일한 진폭이 측정된다. 하지만 테라헤르츠파의 전기장이 복굴절을 만들어내면 검출빔이 ZnTe 결정을 통과할 때 전파방향에

수직한 두 편광성분이 서로 다른 굴절률을 겪게 됨으로서 두 성분 사이에 위상 지연이 발생한다.

이렇게 측정된 검출빔의 시간지연에 따른 테라헤르츠의 전기장 크기는 그림2.6와 같이 프리에 변환 (fast Fourier transform)을 통해 주파수에 따른 테라헤르츠의 전기장 크기 결과로 변화시킬 수 있다. 여기에 시료의 두께 정보를 추가하여 계산하면 굴절률 n_1, n_2 혹은 실수와 허수의 유전상수 (real and imaginary part of dielectric constant)을 구할 수 있다.

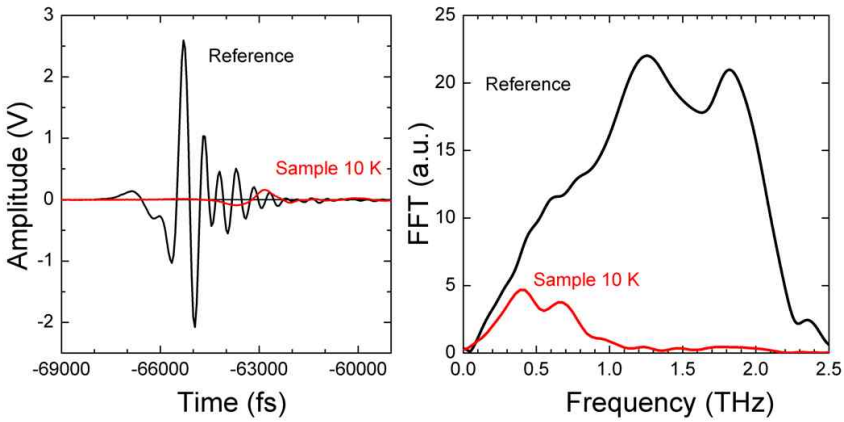


그림2.5 (왼쪽) 시료의 유무에 따른 테라헤르츠 시간 분해 분광학 원본 데이터 시간 지연에 따른 검출빔의 s편광, p편광의 차이를 Lock-in 앰프를 통해 추출. (오른쪽) 원본 데이터를 프리에 변환 (fast Fourier transform, FFT)하여 얻은 주파수

곡선

참고 문헌

[1] N. Momozawa and Y. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1292 (1993).

[2] Sae Hwan Chun, Yi Sheng Chai, Yoon Seok Oh, Deepshikha Jaiswal-Nagar, So Young Haam, Ingyu Kim, Bumsung Lee, Dong Hak Nam, Kyung-Tae Ko, Jae-Hoon Park, Jae-Ho Chung, and Kee Hoon, Kim Realization of Giant Magnetoelectricity in Helimagnets, Phys. Rev. Lett. 104, 037204 (2010)

[3] 신광우, 알루미늄이 치환된 Y-타입 육방정계철산화물의 상온 자기전기현상 구현, 서울대학교

[4] 오윤석, Studies on magnetic field induced phase transitions in heavy fermion and multiferroic materials, 서울대학교

[5] 진윤식, 전석기, 김근주, 손채화, 정순신, Korean journal of optics and photonics,16, 6 , (2005), 553

제3 장 Co_2Z타입 헥사페라이트 박막에서 거대한 자기전기 상호작용

화학 용액 증착법 (chemical solution deposition)으로 성장한 $SrTiO_3$ (STO) 기판위에 거의 에피택셜하게 성장된 $Ba_{0.3}Sr_{2.7}Co_2Fe_{24}O_{41}$ (BSCFO) Z타입 육방정계 철산화물을 여러 X선 회절 실험을 통해 구조를 확인하였다. 상온에서도 BSCFO의 전기적 측정을 위해 체계적인 조건 변화를 통한 적절한 고압 산소 열처리 조건을 구하였다. 이 시료를 바탕으로 자기전기 상호작용을 체계적으로 측정하여 370 K까지 자기전기효과를 확인할 수 있었고, 300 K에서 자기, 전기적 준비과정 (magnetoelectric poling)에 따른 4가지 다른 P(H) 결과를 확인할 수 있었다. 측정가능한 전 영역에서 자기전기 감수율의 크기는 단결정의 그것에 비해 2-15배가량 커진 것을 확인하였다. 이러한 큰 자기전기감수율의 재현가능성을 위해 두번째 시료에 대해 측정을 했을 때에도 비슷한 유전분극과 자기전기 감수율을 확인할 수 있었다. 하지만 회전 자기전기 감수율 측정에서는 두 시료에서 다른 경향성을 타나냈다. 외부 자기장 회전 (ϕ)에 따라서, 첫번째

시료의 경우 $\cos(2\phi) + const$. 가 주요하게 작용하였고 두번째 시료의 경우 $\cos(2\phi) + \sin(2\phi) + const$. 가 주요하게 작용하였다. 위 두경향성 모두 p-d 오비탈혼성 모델에 의해 설명가능하였다. 우리는 두 시료의 차이점을 규명하기위해 역격자 공간 맵핑 (reciprocal space mapping, RSM) 실험을 수행하여 미시적 구조의 차이를 확인할 수 있었다. 유전분극은 중심에서 벗어나있는 자성이온과 그 주위의 산소원자가 p-d 오비탈 혼성을 함으로 나타난다. RSM실험을 통해 두번째 시료는 첫번째 시료에 비해 산소원자가 이루는 면이 c방향으로 많이 회전되어있는 것을 확인할 수 있었다. 즉, p-d 오비탈 혼성이 있는 산소원자 면이 c방향에서 많이 벗어나 있을수록 $\sin(2\phi)$ 항이 커지고 전기분극은 더 커진다는 것을 알 수 있었다.

제1 절 배경설명

다른 모든 종류의 다강체에 비해 헥사페라이트는 응용적인 면에서 두가지의 큰 장점을 가지고 있다. 첫번째는 2010년 Y.Kitagawa에 의해 보고된것 처럼 자기전기 상호작용이 일어나는 온도가 상온 이상이라는 점이다.[1] 다음으로는 마찬가지로 2012년 S. Chun에 의해 보고되었듯이 저온 및 상온에서도 큰 자기전기 감수율을 갖을 수 있다는 점이다.[2] 이러한 헥사페라이트의 장점을 살려 스핀트로닉스 소자, 스위치, 자기장센서, 메모리 디바이스등 여러 응용을 하기 위해선 박막에서 그 성질이 구현되어야 한다.[3] 하지만 단결정/다결정에서 자기전기 상호작용을 보인다고 해서 박막에서도 그 성질이 그대로 남아있는 경우는 매우 제한적이다. 또한, 헥사페라이트의 경우 그 결정의 복잡성으로 좋은 결정성을 가지는 박막을 제작하는 것이 매우 어렵다.

우리는 Czech acdemy of scinces의 J. Buršík 박사와의 공동연구를 통해 높은 결정성을 가지는 Co_2Z타입 헥사페라이트 박막에서의[4] 자기전기 상호작용을 연구하였다. 이 박막은 화학 용액 증착법을 통해 성장함으로 박막 성장의 조건이 상대적으로 간단하고 비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있어 자

기전기 상호작용을 구현할 수 있다면 높은 응용가능성을 가지고 있다. 자기전기 상호작용이 구현된다면 박막에서의 유전분극 메커니즘을 분석하고자 한다.

제2 절 X선 회절과 주사투과현미경을 통한 Z타입 헥사페라이트 박막의 구조 분석

Z타입의 자기전기 효과의 원인을 알기위해서 자세한 구조분석은 필수적이다. 보통의 $\theta - 2\theta$ X선 회절부터 역격자 공간 맵핑까지 여러 X선 회절 실험을 통해 STO기판과 BSCFO 박막의 결정성, 결정방향, 산소원자판의 구조를 파악할 수 있었다.

주사투과현미경을 통해 박막의 두께 1μm에 대해 깊이의 따른 원자의 구성비율과 박막과 기판사이영역, 박막 중간 영역, 박막표면 영역에서의 Ba^{2+}/Sr^{2+} 그리고 Fe^{3+}/Co^{2+}의 원자 배치를 알아냈다. 그 결과는 시뮬레이션한 BSCFO 결정과 잘 일치함을 확인하였고, S타입, M타입의 예상가능한 적층 결함에 의한 불순물도 확인하였다.

3.2.1. $\boldsymbol{\theta - 2\theta}$ 측정

그림 2.1은 역격자 공간에서 q_z방향을 훑고 지나가는 보통의 X선 회절 측정 결과를 보여준다. 여기서는 예측한 것처럼 (00*l*) 면의 BSCFO과 STO (111) 면을 확인할 수 있었다. 또

한 위에서 언급한 것처럼 Z타입은 TSRST*S*R*S*구조를 가지기 때문에 T, S블럭이 빠진다면 M타입 구조가 되기 때문에 24 °와 56 °에서 M타입의 부산물을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 우리는 BSCFO의 c방향의 격자구조가 5.24 nm로 계산되었다.

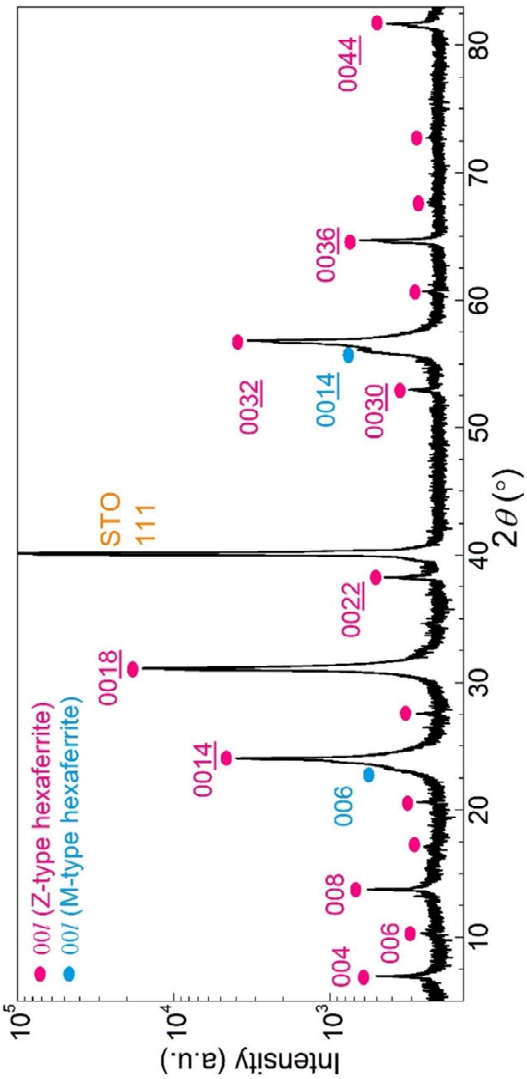


그림3.1 $SrTiO_3$ (STO) 기판위에 성장한 $Ba_{0.3}Sr_{2.7}Co_2Fe_{24}O_{41}$ (BSCFO)박막의 XRD 결과 BSCFO 박막과 STO 기판의 픽이 잘 관찰되었고, 약간의 M 타입 헥사페라이트의 불순물을 확인할 수 있다.

3.2.2. ω 스캔 측정

그림2.3는 박막의 c방향에 수직한 격자 구조를 정량적 확인하기 위해 가장 큰 Bragg 픽인 (0018)면에 θ, 2θ를 고정하고 시료를 흔들면서 ω 스캔 (rocking curve) 측정했다. 이를 통해 반치폭 (full width half maximum)을 구하였는데 0.55 °의 작은 값을 얻었다. 즉, c좋은 격자구조를 가짐을 확인하였다.

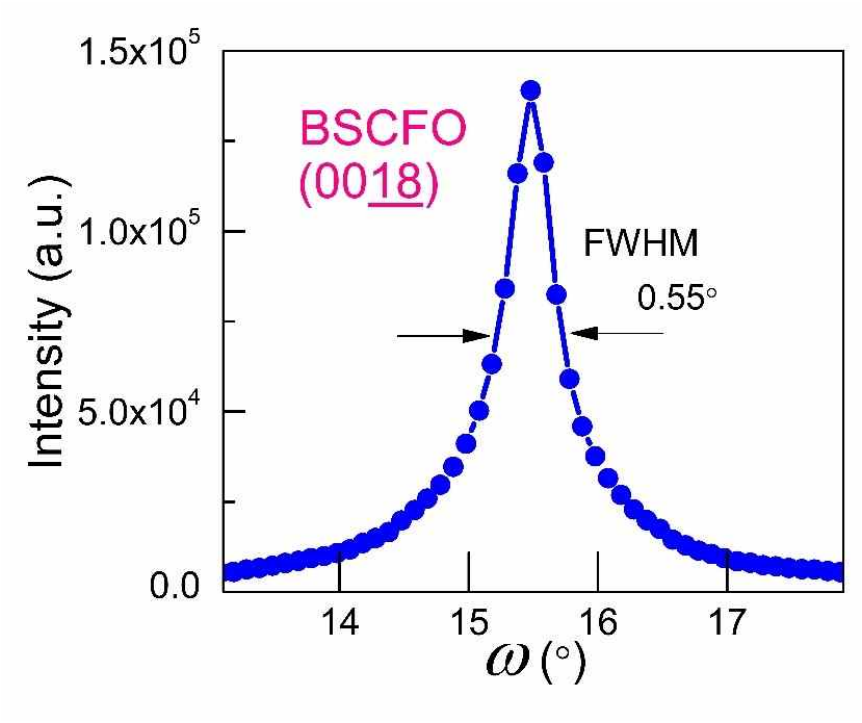


그림3.2 BSCFO 박막의 (0018) 픽의 $\theta-2\theta$ X선 회절 결과

3.2.3. φ측정

박막면에 평행한 격자구조 즉, a와 b방향을 확인하기 위해 BSCFO의 {11$\underline{10}$}, 그리고 {10$\underline{16}$} 패밀리 면과 STO {110} 패밀리 면의 φ측정을 진행하였다. 그림3.3과 같이, {11$\underline{10}$}과 {10$\underline{16}$}은 모두 육각형의 프리즘 면으로 360 °로 회전할 때, 6번의 반복이 나타났다. 이는 박막이 단순히 c방향으로의 정렬만이 있는 것이 아닌, a, b방향으로도 정렬이 되어있음을 의미한다. {11$\underline{10}$}, {10$\underline{16}$} 결과를 자세히 보면 메인픽 사이에 20 °간격으로 두 개의 작은 픽 들도 관찰되는데, 이는 a, b 방향으로 성장한 박막들 사이에 20 °로 돌아가 있는 도메인들이 분포하고 있음을 의미한다. 또한, {11$\underline{10}$}, {10$\underline{16}$} 두 패밀리 면의 관계는 30 °만큼의 차이나는 것을 확인할 수 있다. 이는 결정학적으로 당연한 결과로 이를 실공간에 나타낸다면 그림 3.3(c)와 같이 나타나고 STO기판까지의 관계를 역격자 공간과 실공간에서 그려보면 그림3.3의 오른쪽 그림과 같이 생각할 수 있고, $(001)_{BSCFO} \parallel (111)_{STO}$, $[210]_{BSCFO} \parallel (\bar{1}\bar{1}2)_{STO}$와 같이 BSCFO와 STO의 결정의 방향을 결정할 수 있다.

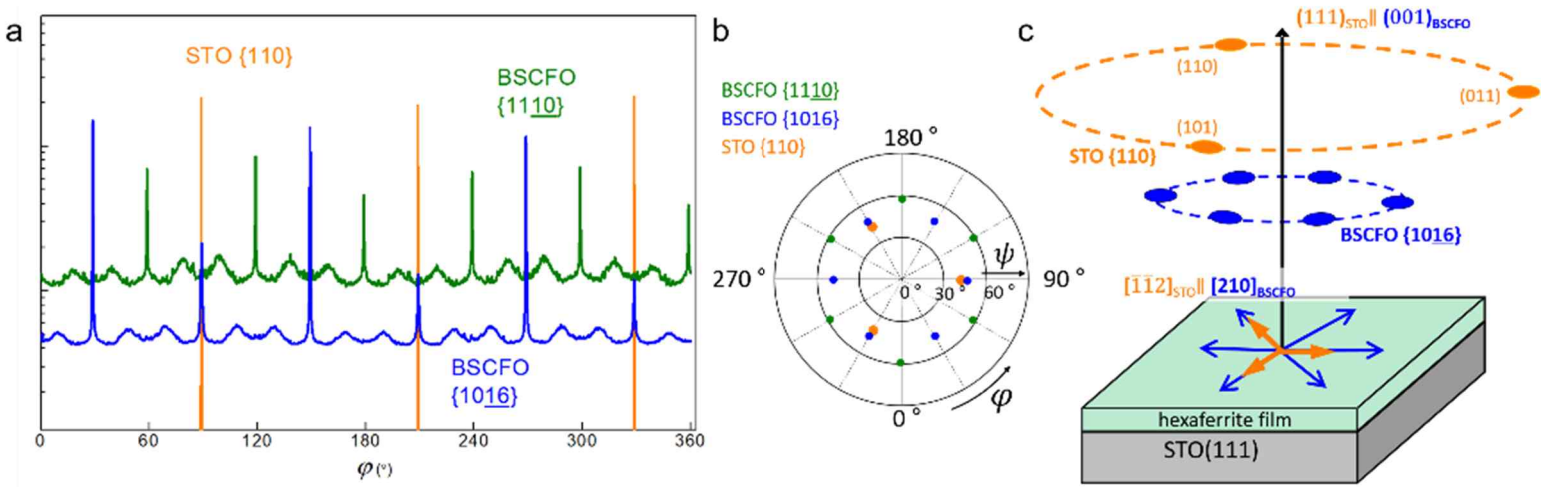


그림3.3 STO기판의 {100}, BSCFO박막의 {1110}, 그리고 {1016}의 (a) φ 스캔, (b) 예상되는 극점도 (pole figure), (c) 실공간에서 결정방향

3.2.4. 역격자 공간 맵핑

박막의 구조분석을 위해 역격자 공간 맵핑 (reciprocal space mapping, RSM) 측정을 두가지 방법으로 진행하였다. 첫번째 실험은 고압 산소 열처리 전과 후로 RSM을 측정함으로써 고압 산소 열처리가 박막의 구조에 어떠한 변화를 미치는지 확인하였다. 다음으로는 같은 조건으로 성장시켰지만 STO 기판 상태가 다른 두 시료 (Film#1, Film#2)를 고압 산소 열처리를 한 뒤 RSM 측정을 함으로써 STO기판이 BSCFO 박막에 미치는 영향을 관찰하였다.

첫번째로 고압 산소 열처리 전과 후의 RSM은 그림3.4에서 볼 수 있듯이 (00l) (l=14, 18, 20, 22) Bragg 픽을 위주로 측정하였다. 열처리 전의 박막에서는 (00<u>14</u>), (00<u>18</u>), (00<u>22</u>)의 Bragg 픽 q_x는 상대적으로 넓지만, 열처리 후 박막의 Bragg 픽 q_x는 상대적으로 좁았다. (00<u>20</u>) Bragg 픽은 고압산소열처리 전과 후에 무관한 것처럼 보였다. 구체적으로 고압산소 열처리 전의 BSCFO박막의 (00<u>14</u>), (00<u>18</u>) Bragg 픽의 q_x 반치폭은 ~3도 정도를 보였으나, 고압산소 열처리 후에는 ~2도로 측정되었다. (00<u>22</u>) Bragg 픽은 크기가 작아 정확한 반치폭을 측정할 수는 없었다. q_x Bragg 픽의 반치폭은 해당 Bragg 픽을 만들어 내는 원자면이 c방향의 수직한 방향으로 정렬이 잘 되어있을수록 좁은 폭으로 나타나고 c방향에 대해 틸팅 (domain tilt)이 있을수록 넓은 폭으로 나타난다. 즉, 고

압 산소 열처리를 한 뒤, Bragg 픽을 만들어내는 면들이 c방향에 수직한 방향으로 잘 정렬됨을 의미한다.

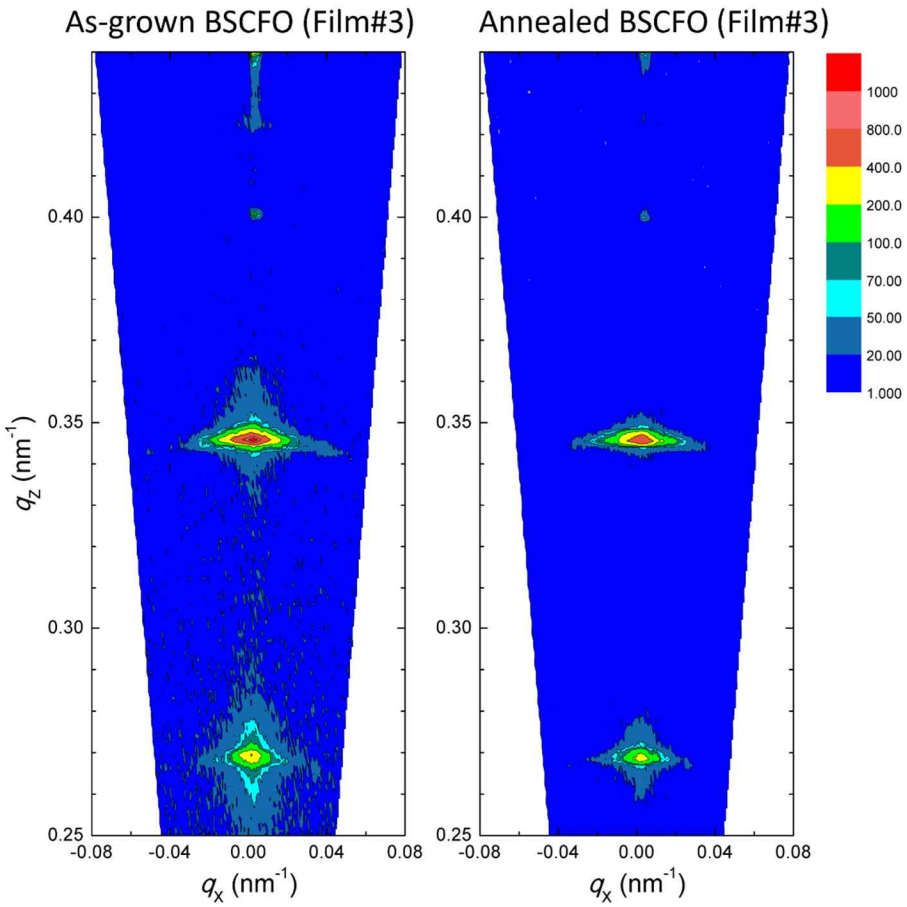


그림3.4 (왼쪽) 고압산소 열처리 전과 (오른쪽) 후의 BSCFO 박막의 (00l) (l=14, 18, 20, 22) Bragg 픽 RSM 측정 결과

다음으로 두 가지 다른 STO 기판 조건에서 같은 방법으로 BSCFO박막을 성장시킨 Film#1과 Film#2에서 측정한 RSM 측정 결과를 그림3.5에서 나타냈다. 두 시료에서 공통적으로

(00<u>20</u>) 픽에서 폭이 0.05도로 좋은 결정화가 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Film#3와도 같은 경향성을 보인 것이다. 이외의 (00<u>14</u>), (00<u>18</u>), (00<u>22</u>) 픽의 반치폭에서는 Film#1과 Film#2는 전혀 다른 경향성을 보였다. Film#1의 (00<u>14</u>), (00<u>18</u>), (00<u>22</u>) 픽들은 ~1도의 반치폭을 보였고, Film#2의 (00<u>14</u>), (00<u>18</u>), (00<u>22</u>) 픽들은 ~4도의 반치폭을 보였다.

이러한 결과를 각각의 Bragg 픽을 형성하는 원자면에 대해서 대응해 봄으로써 박막의 결정구조에 대해 Film#1과 Film#2가 어떠한 차이가 있는지 유추할 수 있다. 우선 기존 보고된 Co_2Z타입 헥사페라이트의 결정구조 정보 파일 (crystallographic information file)로 부터 그림3.6과 같이 각 Bragg 픽을 만들어내는 원자면의 쌍 (pair)을 찾을 수 있었다. (00l) Bragg 픽은 c방향에 수직인 원자면의 쌍이 1/l 만큼 떨어져 있어야 하기 때문이다. 이 그림에서 (00<u>14</u>) Bragg 픽은 총 여덟 쌍의 원자면이 Bragg 픽을 형성함을 알 수 있다. 하지만 이 8쌍을 모두 살펴볼 필요는 없다. 그림에서 확인할 수 있듯이 주황색의 4쌍은 결정의 대칭에 의해 생겨난 것으로 결정 중앙에 있는 결정의 반전 대칭 (inversion center

symmetry)와 결정 c방향의 1/4지점과 3/4 지점에 있는 거울 대칭 (mirror symmetry)에 의해 만들어졌다. 마찬가지로 파란색의 4쌍도 같은 방법으로 만들어진다. (00<u>18</u>), (00<u>22</u>) Bragg 픽 역시 하나의 원자면의 쌍을 고려하면 된다. (0020) Bragg 픽은 c방향의 1/4 지점과 3/4 지점을 중심으로 원자면의 쌍을 형성하기 때문에 원자면의 쌍이 2쌍만 존재한다.

이렇게 구한 평행한 원자면 쌍들을 바탕으로 그림3.5의 RSM결과를 해석해보면 다음과 같다. 우선 (00<u>20</u>) Bragg 픽은 그림 2.5와 같이 철이온이 형성하는 면들 사이의 간섭에 의해 형성된 Bragg 픽이다. 반면에, (00<u>18</u>), (00<u>22</u>) Bragg 면을 살펴봤을 때 모두 중심에서 벗어나 있는 팔면체의 산소 이온이 형성하는 면임을 확인할 수 있었다. 즉, 파란색 화살표는 중심을 벗어나 있는 팔면체에서 자성이온과 제일 근접한 산소 이온을 포함하는 경우이고 주황색 화살표는 이러한 산소 이온을 포함하지 않는 경우를 나타낸다. 마지막으로 (00<u>14</u>) Bragg픽은 두 경우를 모두 가지고 있다.

즉, BSCFO Film#1 박막에서는 중심 벗어나 있는 팔면체에서 자성 이온과 제일 가까운 산소원자 면의 수직방향이 기판 수직방향과 1 ° 이내로 틸팅되어 있고, BSCFO Film#2박막에

서는 그 산소원자 면의 수직방향이 기판 수직방향과 4 ° 이내로 틸팅되어 있음을 의미한다. 여기서 산소원자면에 집중하는 이유는 BSCFO의 전기분극이 기존 단결정 실험을 통해 중심을 벗어나 있는 팔면체에서 유도되기 때문이다. 그림3.7과 같이 팔면체 중심에 자성 이온이 존재하는 경우 p-d 오비탈 혼성 메커니즘을 적용해보면 전기분극이 0이 된다. 하지만, 팔면체 중심에서 아래 혹은 위로 자성 이온이 존재하는 경우 주변 산소 리간드 이온과 p-d 오비탈 혼성 메커니즘을 적용했을 때 전기분극은 남아있게된다.

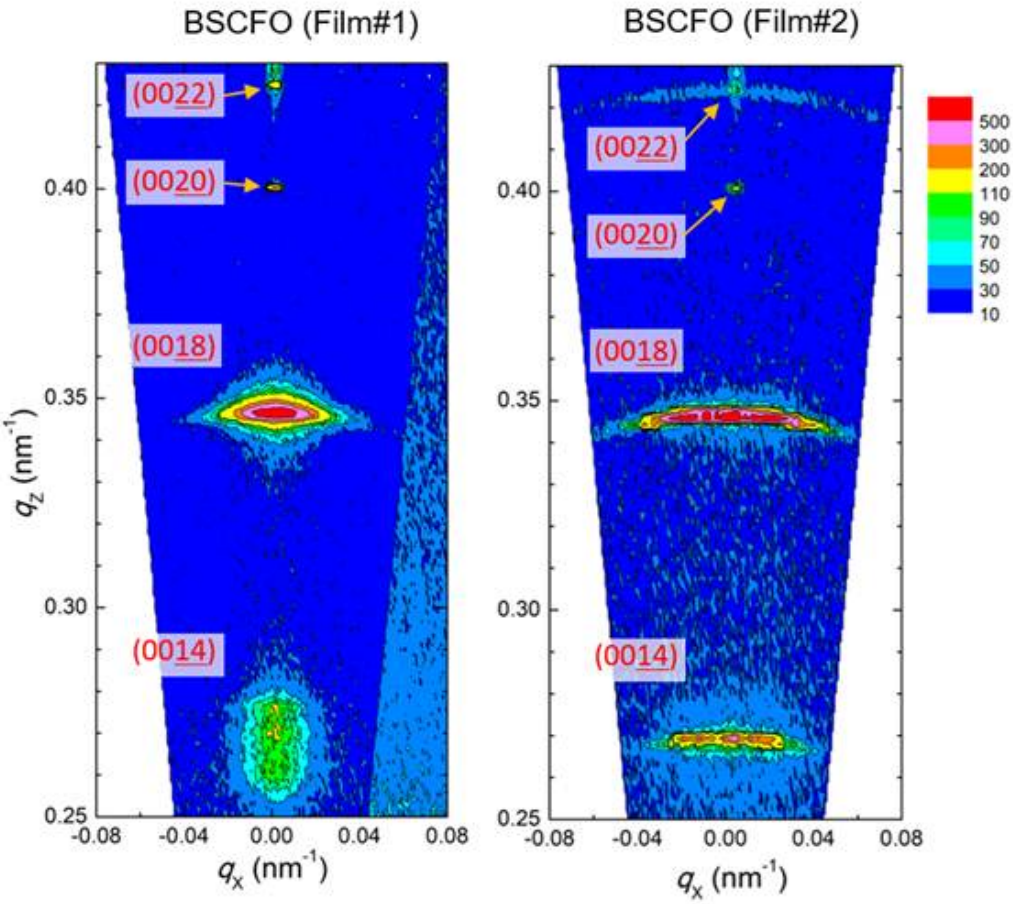


그림3.5 두 가지 다른 STO 기판에서 같은 조건으로 BSCFO박막을 성장시킨 (왼쪽) Film#1과 (오른쪽) Film#2에서 측정한 (00l) (l=14, 18, 20, 22) Bragg 픽 RSM 측정 결과

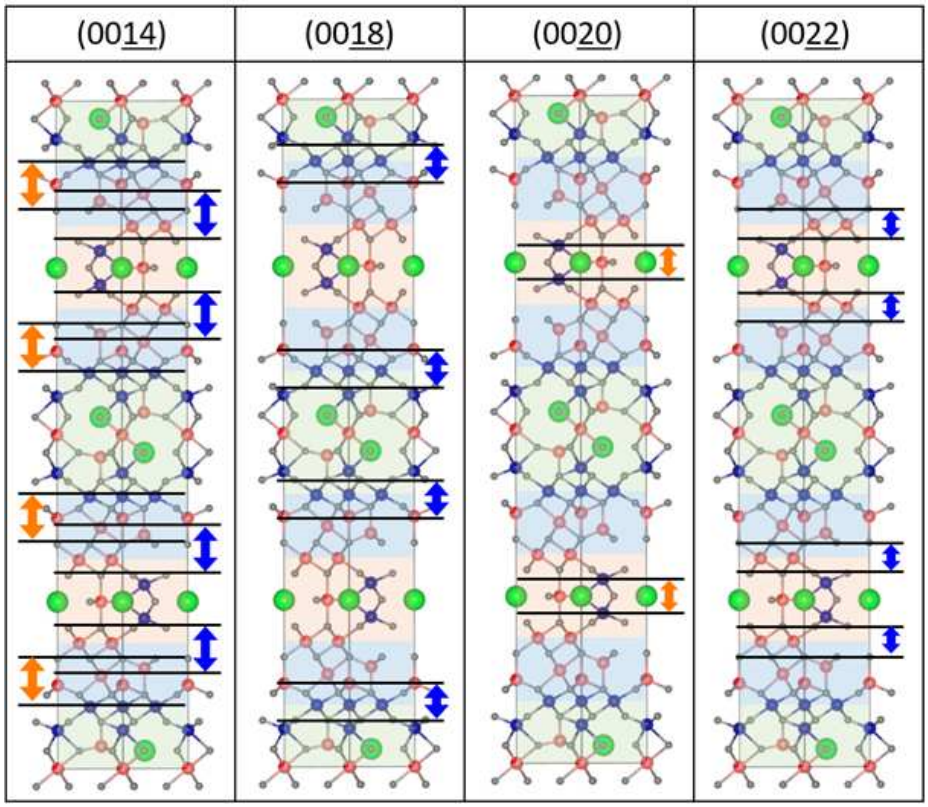
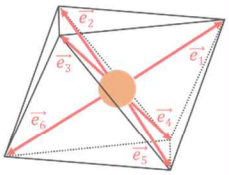
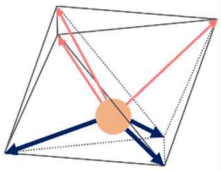


그림3.6 그림3.5에서 나타난 (00l) (x = 14, 18, 20, 22) Bragg 픽에 대응하는 원자면 쌍 (pair of atomic plane). (00l) Bragg 픽은 실공간에서 c방향에 수직한 원자면이 다음 원자면과 1/l만큼 차이날때 보강간섭이 발생한다.

$$\overrightarrow{P_{pd}} \propto \sum_i (\vec{e_i} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_i}$$



$$\overrightarrow{P_{pd}} = c_1(\vec{e_1} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_1} + c_2(\vec{e_2} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_2} + c_3(\vec{e_3} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_3} + c_4(\vec{e_4} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_4} + c_5(\vec{e_5} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_5} + c_6(\vec{e_6} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_6} = 0$$



$$\overrightarrow{P_{pd}} = c_1(\vec{e_1} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_1} + c_2(\vec{e_2} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_2} + c_3(\vec{e_3} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_3} + \boldsymbol{c_4}(\vec{e_4} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_4} + \boldsymbol{c_5}(\vec{e_5} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_5} + \boldsymbol{c_6}(\vec{e_6} \cdot \vec{S})^2 \vec{e_6} \neq 0$$

그림3.7 (위) p-d 오비탈 혼성 상호작용에 의한 전기분극 식 (중간) 팔면체 중앙에 자성 이온이 존재할 때 p-d 오비탈 혼성 상호작용에 의한 전기분극 (아래)

3.2.5. 주사투과현전자현미경을 통한 BSCFO박막의 미시적인 결정 구조 관찰

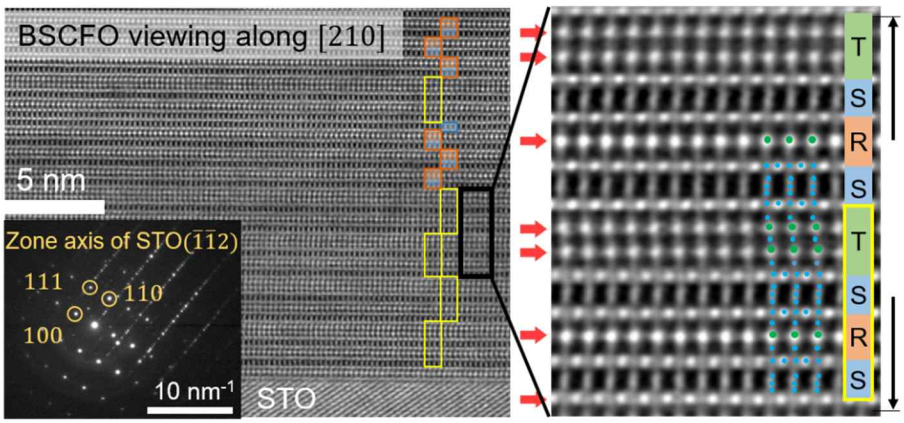


그림3.8 (왼쪽) BSCFO [210]방향에서 high angle annular dark-field (HAADF)모드로 측정한 고화질의 STEM 이미지; (왼쪽삽입) STO ($\bar{1}\bar{1}2$)방향의 결정띠축 (zone axis)에서 측정한 전자회절 (electron diffraction, ED) 패턴, (오른쪽) 왼쪽 이미지의 검은 상자를 확대한 이미지. Z타입 헥사페라이트의 T-S-R-S 블록을 구분할 수 있으며, 원자번호Z가 큰 Sr^{2+}/Ba^{2+}이온 (녹색)과 Fe^{3+}/Co^{2+}이온 (얕은파란색)이 잘 나타나 있다.

미시적 구조를 확인하기 위해 FEI사의 Titan G2 장비를 통해 STEM 측정을 진행하였다. 그림3.8은 BSCFO의 [210]방향에서 바라본 HAADF모드의 고해상도 STEM 이미지이다. 삽입된 이미지는 STO ($\bar{1}\bar{1}2$) 방향에서의 SAED (small-area electron diffraction) 패턴으로 STO의 (111) (110) (100) Bragg 픽이 잘 나타나 있다. 왼쪽 그림은 시편의 STO기판과 BSCFO박막의 경계를 잘 보여주고 있다. 여기서 노란색 박스는 T-S-R-S블럭이 쌓여있는 Z타입 헥사페라이트 블록을 나타내고, 주황색 박스는 R-S블럭이 쌓여 M타입 헥사페라이트, 그리고 파란색 박스는 여분의 S블럭을 나타낸다. BSCFO박막과 STO기판이 근접한 영역에서는 XRD에서 측정된 비율보다 더 많은 M타입 헥사페라이트 불순물이 관찰되었다. Z타입 블록을 확대한 오른쪽그림을 보면 녹색공과 파란색공이 나타나 있는데 이는 각각 Sr^{2+}/Ba^{2+}이온과 Fe^{3+}/Co^{2+}이온을 의미한다. 녹색공과 파란색공의 배치는 BSCFO을 [210] 방향에서 바라볼 때 산소원자를 제외하고 나타낸 그림으로 STEM이미지와 매우 잘 겹쳐짐을 알 수 있다. HAADF 모드에서는 밝기의 크기가 원자번호Z에 대해 대략 Z^2에 비례하기 때문에[5], Sr^{2+}/Ba^{2+}이온은 밝고 크게, Fe^{3+}/Co^{2+}이온은 조금 밝고 작게 관찰되고, O^{2-}이온은 관찰되지 않는다. 오른쪽에 T-S-R-S블록이 두번반복될 때 하나의 단위격자를 형성하고 그 높이는 XRD에서 측정한 것과 같은 5.24 nm값이 나왔다.

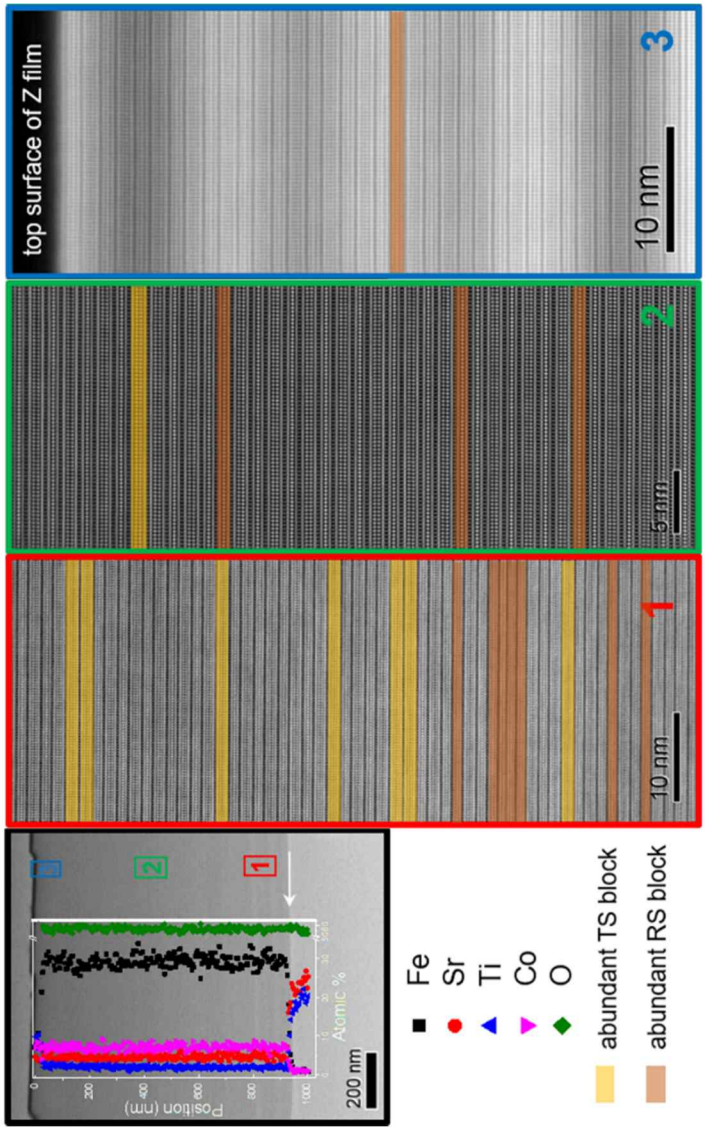


그림3.9 BSCFO [210]방향에서 바라본 STEM-HAADF 이미지 (검은상자) 박막 전체 두께에 대한 각 원소의 성분 분석 그래프, BSCFO 박막의 (빨간색) 아래부분, (초록색) 중간부분, (파란색) 윗부분에서의 확대한 STEM 이미지

그림3.9의 가장 왼쪽은 약 1 μm 두께의 BSCFO 박막 전체를 STEM을 통해 측정한 결과이며 동시에 깊이에 따른 원자 조성비율의 프로파일 그래프이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이 전 영역에서 Fe, Sr, Co, O 이온들은 균일하였고 화학식 비율과도 일치했다. 기판과 박막 사이의 경계 영역에서도 각 이온의 확산 흔적은 관찰되지 않았다. 다음으로 기판과 근접한 박막, 중간 박막, 그리고 표면과 근접한 세 영역에 대해 STEM 측정 결과이다. 첫 번째로 기판과 가까운 영역에서는 그림과 같이 TS 블록(노란색)과 RS 블록(주황색)의 적층결함이 다른 영역에 비해 상대적으로 많이 관찰되었다. 이는 그림2.7과도 같은 경향성을 나타내는 것으로 적층결함의 비율이 같진 않지만, 다른영역에 비해 상대적으로 높은 (60층 가운데 14층) 적층결함을 보였다. 다음 영역에서는 적층결함이 매우 줄어 40층 가운데 4층이었고, 박막의 표면 근처에서는 40층 가운데 1층만이 적층결함으로 거의 불순물이 없는 상태가 되었다.

3.2.6. 원자힘현미경을 통한 BSCFO박막과 STO기판 표면 관찰

화학용액증착법에 따른 Co_2Z타입 헥사페라이트 박막 성장은 초창기 연구로 그 박막 형성과정이 어떤 메커니즘으로 이루어지는지 알려진 바가 없기 때문에 우리는 박막을 증착하기 전 단계인 STO (111) 기판에서부터 원자힘현미경 (atomic force microscopy, AFM) 이미지를 통해 박막 성장과정을 관찰하였다. 그림3.10 (a)는 정제과정 (purification)을 거친 STO 기판이미지로 오른쪽 높이 프로파일에서 볼 수 있듯이 테라스 구조를 관찰할 수 있었다. 여기서 초록색과 파란색화살표는 각각 왼쪽이미지에서의 구간을 측정한 것이다. 여기서 표면의 거칠기는 제곱평균거칠기 (root mean square, rms)를 통해 정량화하였다. STO의 rms는 0.6 nm, 높이차이 (Δh)는 2nm로 STO의 격자구조 (d_{111} = 0.225 nm)와 일치하였다. 그림2.8(b)는 첫 번째 증착 사이클을 거친 뒤의 표면상태로, 파란색처럼 중간중간 덩어리 지어진 곳과 녹색처럼 테라스 구조를 보이는 두가지 상태를 보인다. 파란색 높이프로파일은 박막이 아일랜드 성장 (island growth)을 초록색 높이프로파일은 높이차이가 헥사페라이트의 높이 (5.5 nm)와 거의 일치하는

6 nm를 보이는 테라스 구조로 층층이 성장함 (layer-by-layer growth)을 나타낸다. 여기서 표면의 거칠기는 아일랜드 성장의 영향으로 5.2 nm로 기판에 비해 비약적으로 증가했다. 그림3.10(c)에서는 마지막 증착 사이클을 거친 뒤의 결과로 처음 증착 사이클과 비교해 봤을 때, AFM 이미지에서 결정 도메인들이 눈에 띄게 커진 것을 확인할 수 있었다. 이는 높이 프로파일에서도 볼 수 있듯이 스캔 범위가 세배나 길어 졌음에도 결정 도메인 하나하나가 커졌음을 알 수 있다. 하지만 최종 결정화 전 단계임으로 아직 매우 거친 표면인 것을 rms값을 통해 확인할 수 있다. 마지막 단계 1205 ℃ 결정화 열처리 뒤에 AFM 이미지에서는 증착 사이클 때와는 다르게 매우 균일한 표면이 나타났다. 그림3.9 (d)와 같이 입자성, 균열, 혹은 다공성이 보이지 않고, 독립적인 육각형 판들이 나타났다. 녹색과 파란색 화살표의 높이 프로파일에서 알 수 있듯이 스텝 사이즈 (Δh)도 15 nm로 일정했다. 표면의 거칠기를 나타내는 rms의 경우 32.6 nm로 매우 높은 것 처럼 보이지만 이는 BSCFO 박막의 테라스 구조가 일정하게 형성됨에 따라 수치적으로 과정되어 보이는 것이고 각 테라스 구조내에서는 거칠기가 매우 낮을 것으로 예상된다.

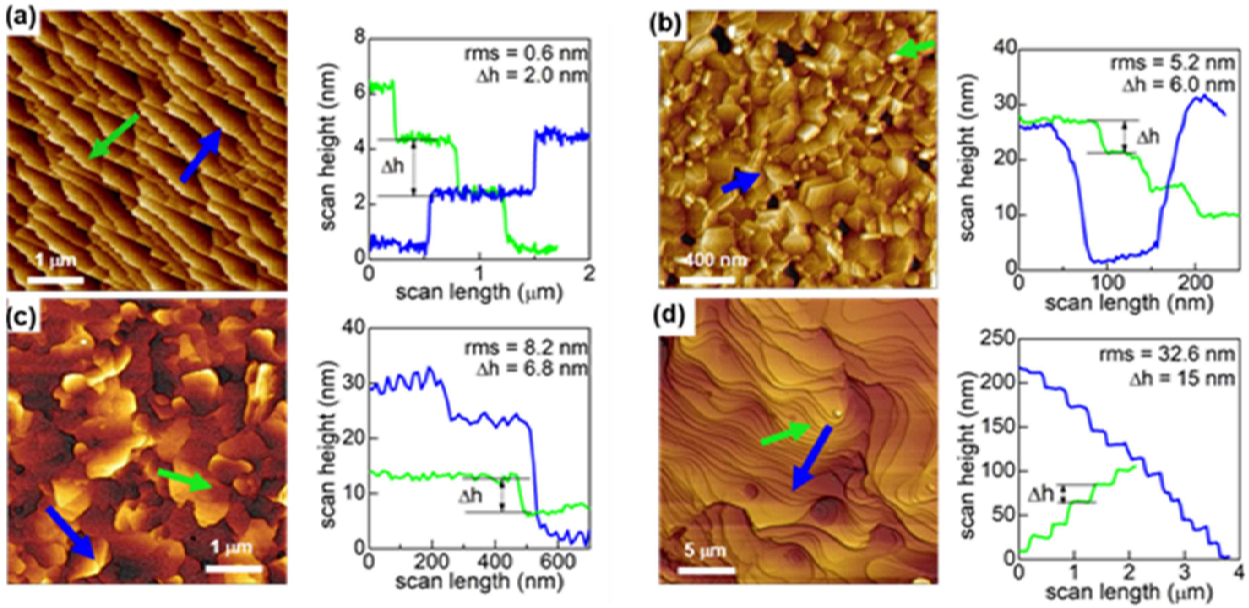


그림3.9 (왼쪽) AFM(atomic force microscopy)으로 측정한 표면지형이미지와 (오른쪽) 왼쪽 이미지에서 초록색 화살표와 파란색 화살표의 높이프로파일 (a) 정제과정을 거친 STO (111) 기판 표면 이미지, BSCFO를 성장과정에서 (b) 처음 증착 사이클과 (c) 마지막 증착 사이클을 마친 뒤의 표면 이미지, (d) 1205 ℃ 결정화 과정 뒤의 BSCFO 표면 이미지

RMS 측정에서 BSCFO Film#1 과 Film#2 는 다른 결과를 보였고 이는 박막의 결정구조에서 차이가 있음을 확인하였다. 하지만 Film#1 과 Film#2 의 경우 동일한 과정 (증착속도, 건조속도, 결정화 온도)으로 박막을 만들었기 때문에 어떠한 숨은 변수에 의해 결정구조의 차이를 보이는지 알아 내야한다. 같은 제조사의 STO 기판에서도 정제과정의 약간의 변수에 따라 표면 형태가 달라지고 이러한 표면 차이는 박막의 결정구조에 충분히 영향을 미칠 수 있다. 따라서 우리는 정제과정이 완료된 STO 기판을 무작위로 선택하여 AFM 측정을 진행하였다. 그림 3.10 에서 확인할 수 있듯이 비록 같은 제조사 (Crystal GmbH, 독일)의 STO 에서도 AFM 이미지에서부터 다른 테라스 형태를 확인할 수 있다. 표면 거칠기 rms 또한 0.42−0.91 nm 로 차이를 보였다.

이로부터 BSCFO Film#1 과 Film#2 박막의 결정구조 차이가 STO 기판의 표면 상태에 영향을 받을 수 있음을 확인하였다.

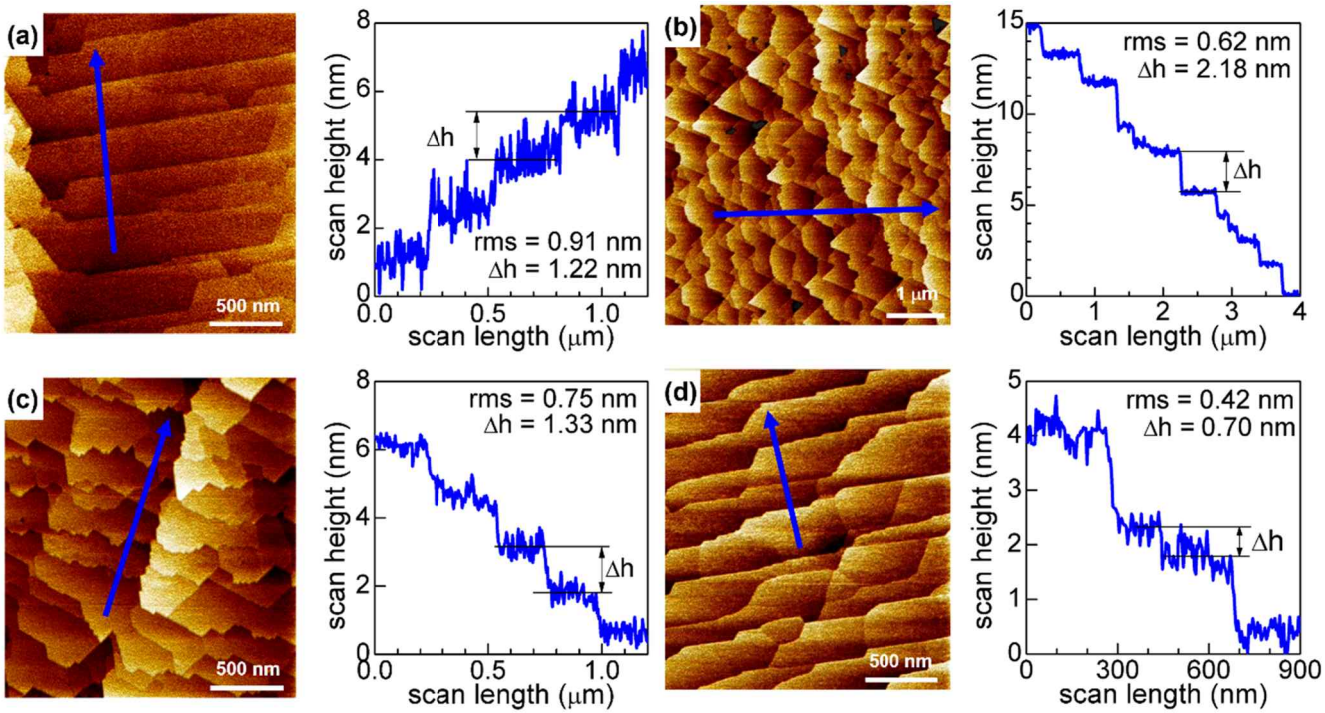


그림3.9 (왼쪽) 무작위로 선택한 STO 기판들의 AFM 표면 지형 이미지와 (오른쪽) 왼쪽 이미지에서 초록색 화살표와 파란색 화살표의 높이프로파일 (a-d) 무작위로 선택한 네 개의 다른 STO 기판 기판에 따라 다른 테라스 형태와 표면 거칠기 rms를 보였다.

제3 절. 고압산소열처리 전과 후의 Z타입 헥사페라이트 박막에서 저항 및 자기전기 효과 측정

3.3.1. 고압산소열처리 전 BSCFO 박막의 자기전기 효과 측정

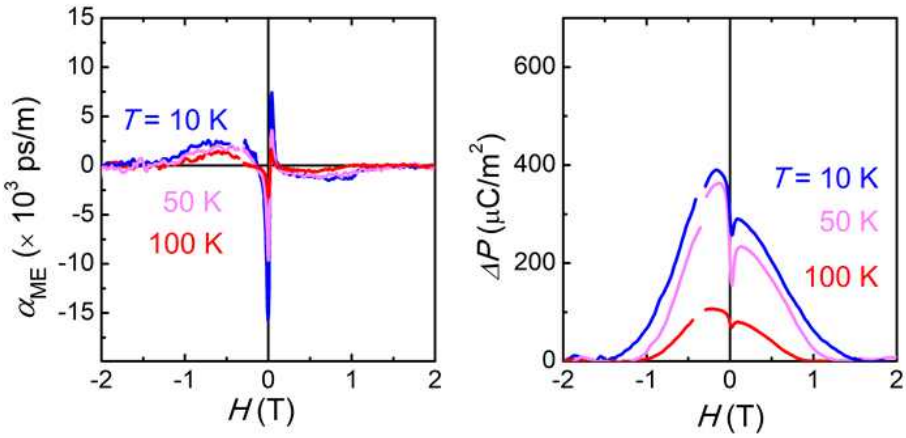


그림 3.10 고압 산소 열처리 전 BSCFO 박막에서 10−100 K 까지의 자기전기전기 감수율과 이를 적분하여 얻은 전기분극

자기전기감수율 측정 방법(magnetoelectric susceptibility, MES)을 통해 그림3.10와 같이 자기장 변화에 따른 자기전기 감수율 ($\alpha_{ME}(H)$)을 측정하고 이를 적분한 자기장 변화에 따른 전기분극 ($P(H)$)결과이다. 고압산소열처리 전 BSCFO 박막에서도 MES 측정을 통해 10 K부터 100 K까지 $\alpha_{ME}(H)$을

측정할 수 있었다. 이러한 결과는 작동 온도로 볼 때 헥사페라이트 단결정 $Ba_{0.52}Sr_{2.48}Co_2Fe_{24}O_{41}$결과와 비슷하다. 반면에, $\alpha_{ME}(H)$와 $P(H)$크기는 약 5배가량 큰 것으로 각각 ~15,000 ps/m와 ~400 $\mu C/m^2$으로 확인되었다. 이러한 결과로부터 고압산소열처리를 통해 $\alpha_{ME}(H)$의 크기를 키우고 동시에 자기전기 효과를 보이는 온도 영역 또한 높일 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

3.3.2. 최적의 고압 산소 열처리 조건 확인

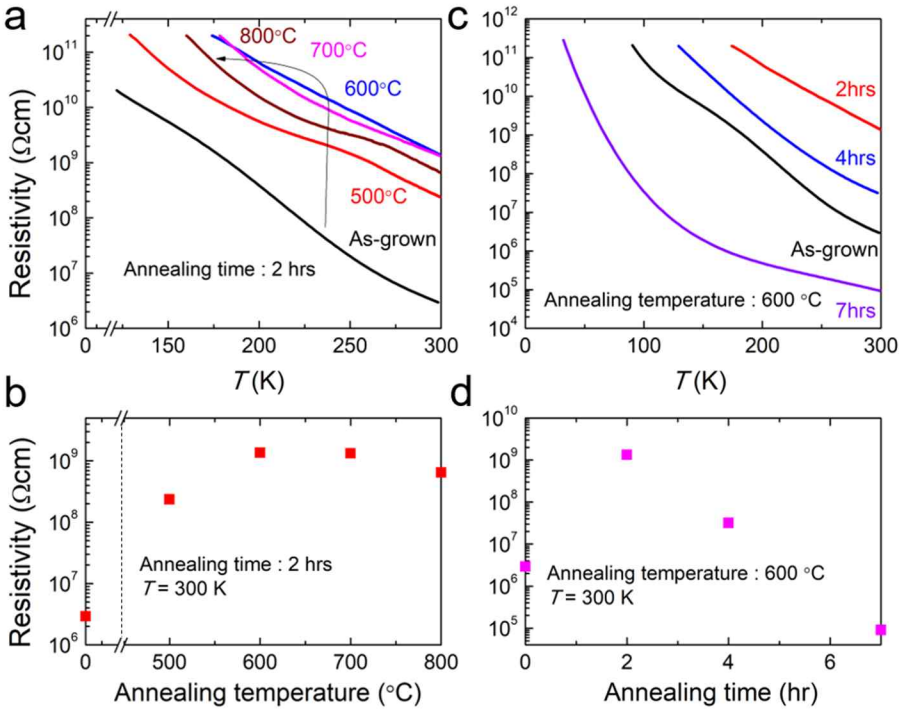


그림3.11 최적의 고압 산소 열처리 (high oxygen pressure annealing) 조건을 찾기 위한 온도변화 (500-800 ℃)와 열처리 시간 변화 (2-7 hrs)에 따른 비저항 결과 (a) 동일한 고압산소 환경(P = 2.5 MPa)과 열처리 시간 (2hrs)조건에서 열처리 온도를 500-800 ℃로 변화시켰을 때, 온도에 따른 비저항 그래프 (b) (a)에서 측정한 결과에서 상온 T = 300 K에서의 비저항값 비교 (c) 동일한 고압산소 환경(P = 2.5 MPa)과 열처리 온도 (T =

600 ℃)조건에서 열처리 시간을 2-7 시간으로 변화시켰을 때, 온도에 따른 비저항 그래프 (d) (c)에서 측정한 결과에서 상온에서의 비저항값 비교.

고압 산소 열처리 전 BSCFO 박막의 상온의 비저항은 약 ~2.9 MΩcm 로 MES 측정을 하더라도 $\alpha_{ME}(H)$를 측정하기 어려운 비저항을 가지고 있다. 비저항 값을 최대한 끌어올려 이를 극복하기 위해 고압 산소 열처리를 진행하였다. 고압 산소 열처리는 기존 상압에서 진행하는 산소 열처리에 비해 열처리 시간을 비약적으로 줄이고 열처리 온도도 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다. 단결정 헥사페라이트에서 기존 상압 산소 열처리가 1000 ℃에서 4일이 걸리는 반면 고압 산소 열처리의 경우 800 ℃에서 2시간으로 단축시킨 바가 있다.[1]

최적의 조건을 찾기 위해 처음 실험에서는 열처리 시간을 2 시간으로 고압의 산소환경을 2 MPa로 고정하고 4개의 다른 온도 500, 600, 700, 800 ℃에서 열처리를 진행하고 KE617 멀티미터를 이용하여 온도에 따른 비저항을 측정하였다. 그림 3.11(a)에서 볼 수 있듯이, 네 시료모두 온도에 따라 비저항의 로그값이 선형적으로 감소하는 것을 통해 부도체 특성을

확인하였고, 고압 산소 열처리 전 비저항에 비해 ~100배 정도 큰 비저항 값을 확보할 수 있었다. 이 결과에서 상온의 비저항 값만 추출하여 비교해 봤을 때, 그림3.11(b)와 같이 600 ℃ 고압 산소 열처리 후 ~1.36 GΩcm으로 전기자기 효과가 있다면 충분히 측정 가능한 비저항 값을 확보했다.

다음으로 온도를 600 ℃로 고정하고, 열처리 시간을 2-6 시간으로 체계적으로 변화시켰을 때 그림3.11(c)와 같이 비저항 곡선을 얻을 수 있었다. 고압 산소 열처리를 2시간 진행했을 때 비저항은 급격히 증가하지만, 시간이 4시간, 7시간 증가함에 따라 비저항은 오히려 현격히 감소하였다. 특히, 7시간의 경우 고압 산소 열처리를 하기 전 보다도 낮은 비저항 값을 보였다. 여기서도 마찬가지로 상온 T = 300 K의 비저항 값을 열처리 시간에 따라 그려봤을 때 (그림 3.11) 최적의 열처리 시간을 구할 수 있었다.

이러게 산소 열처리를 통한 비저항의 변화는 완벽한 부도체에 불순물이 생김에 따라 전기전도도가 증가하는 모델을 통해 설명할 수 있다.

3.3.3. 고압 산소 열처리 후 BSCFO 박막의 자기전기 감수율 측정

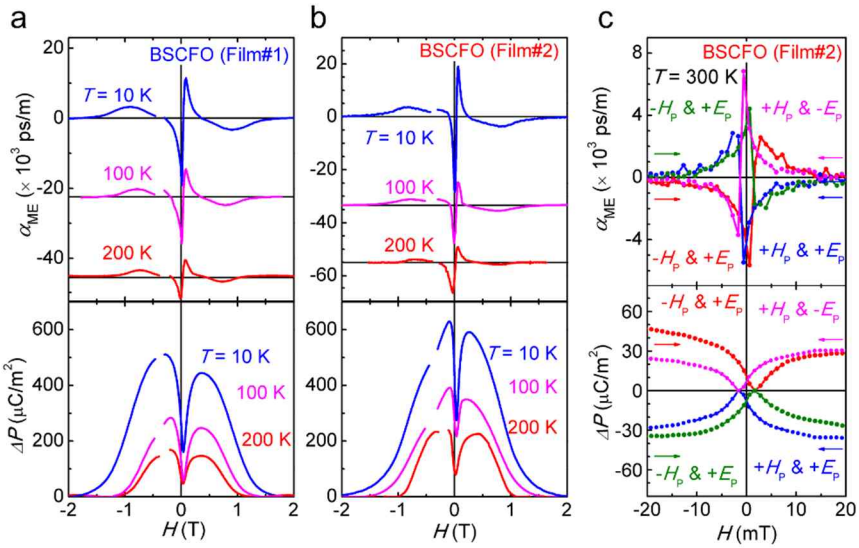


그림3.12 고압 산소 열처리 후 BSCFO 박막 (a) Film#1, (b) Film#2을 10, 100, 200 K에서 측정한 자기전기 감수율과 이를 적분하여 얻은 전기분극 (c) 4가지 다른 전기장, 자기장 준비과정을 거친 뒤, 300 K에서 BSCFO 박막 Film#2의 자기전기 감수율과 전기분극 크기

최적의 고압 산소 열처리를 통해 BSCFO 박막은 상온에서도 ~1.36 GΩcm 의 높은 비저항값을 만들어 냈다. 이를 통해 BSCFO 박막 Film#1과 Film#2 모두에서 200 K에서도 자기

전기 감수율을 안정적으로 측정할 수 있었다. 10 K에서 최대 전기분극은 각각 520 $\mu C/m^2$, 630 $\mu C/m^2$를 기록했다. 이 값은 $Ba_{0.52}Sr_{2.48}Co_2Fe_{24}O_{41}$단결정에 비해 약 6-8배 커졌고, 시편에 따른 의존성은 존재하지만 그 크기가 다른 요인에 의한 것은 아님을 확인할 수 있다.

300 K 환경에서도 낮은 자기장 영역에서는 자기전기 감수율을 측정할 수 있었다. 특히, 전기장과 자기장 준비과정을 각각 다르게 하여 전기분극을 측정했을 때 명확한 차이를 보여주어 헥사페라이트 박막을 이용한 자기장 센서, 멀티 비트 메모리의 가능성을 보여줬다. 한가지 아쉬운 점은 200 K 이하의 온도에서는 ~1 T의 높은 자기장 구간에서 자기전기 감수율의 변화를 관찰함으로 전체의 자기장 구간에 대한 전기분극을 구할 수 있었지만, 300 K에서는 ~1 T의 자기장 구간에서 변화를 감지할 수 없어 제한적인 자기장 영역에서의 전기분극만 얻어낼 수 있었다.

마지막으로 고압 산소 열처리 전 BSCFO 박막, 고압 산소 열처리 후 BSCFO 박막 Film#1, Film#2 그리고 기존 보고된 $Ba_{0.52}Sr_{2.48}Co_2Fe_{24}O_{41}$ 단결정의 최대 전기분극 값을 온도에 따라 비교해보면 그림 3.13 과 같이 나타난다.

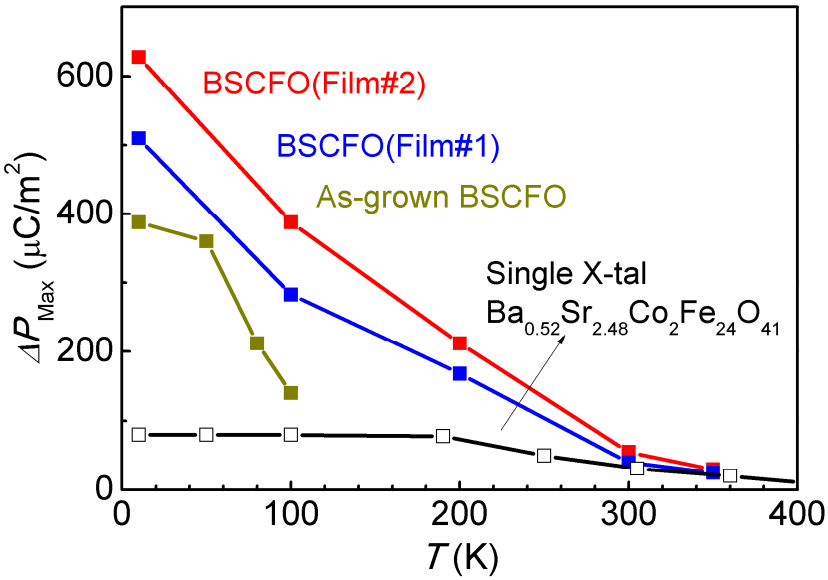


그림 3.13 고압 산소 열처리 전 BSCFO (As-grown BSCFO), 고압 산소 열처리 후 BSCFO 박막 Film#1, Film#2, 그리고 $Ba_{0.52}Sr_{2.48}Co_2Fe_{24}O_{41}$ 단결정의 최대 전기분극 비교

2.3.4. 회전 자기전기감수율

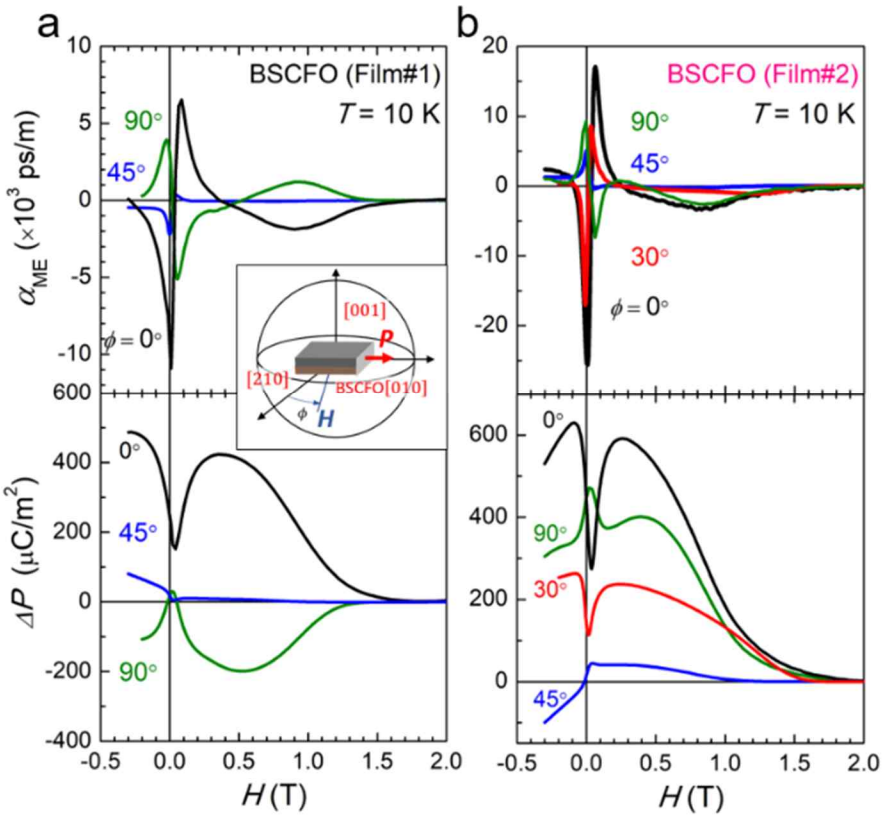


그림 3.14 외부자기장이 BSCFO [210]방향에 대해 회전 (ϕ)에 따른 BSCFO 박막 (a) Film#1과 (b) Film#2의 자기전기감수율과 전기분극. (a의 삽입) BSCFO 박막의 결정방향에 대해 전기분극의 측정방향 (∥[010]$_{BSCFO}$)과 자기장 회전 방향을 나타냄.

위에서 측정한 BSCFO 박막의 Film#1, Film#2의 전기분극의 메커니즘을 알아내기 위해, 자기장 회전에 따른 자기전기

감수율 측정을 진행하였다. 단결정의 경우 자기전기 전류 실험 셋업에서 자기장을 고정시킨 상태에서 시료를 회전시켜가며 전류를 측정하여 자기장 회전에 따른 전기분극을 연속적으로 구한다. 하지만, BSCFO 박막의 경우 자기전기 전류방법으로 측정하기 힘든 정도의 시그널 크기를 가지고 있고, 회전할 때에 들어오는 역학적인 노이즈가 자기전기 감수율에 의한 시그널보다 크기 때문에 다음과 같은 대체적인 방법으로 측정을 진행했다. ϕ = 0 °인 상태에서 자기적, 전기적 준비과정을 마친뒤 ϕ 만큼 시료를 회전시킨 후 자기장에 대한 자기전기 감수율을 측정한다. 이러한 방법으로 −180 °< ϕ <+180 ° 영역에서 몇 개의 ϕ선택하여 $\alpha_{ME}(\phi)$ 측정을 진행한다.

위 그림 3.14에서 왼쪽그림은 Film#1번에 대해 $\alpha_{ME}(\phi = 0\ ^\circ, 45\ ^\circ, 90\ ^\circ)$ 측정 결과이다. ϕ =0 °는 회전이 없는 경우로 그림3.12와 같은 결과로 생각할 수 있다. $\alpha_{ME}(\phi = 45\ ^\circ)$ 는 다른 자기전기 감수율에 비해 그 크기가 매우 급격히 감소한다. 특히, 자기장이 0 T보다 클 때 전기분극은 거의 0에 수렴하였다. 특이한 점은 $\alpha_{ME}(\phi = 0\ ^\circ)$ 과 $\alpha_{ME}(\phi = 90\ ^\circ)$를 비교해 보면 그 크기는 감소하지만 x축에 대해 대칭적인 특성을 보였다. 이러한 결과는 기존 $Ba_{0.52}Sr_{2.48}Co_2Fe_{24}O_{41}$ 단결정 결과와

유사성이 있을 수 있음을 알 수 있었다.

다음으로 그림 3.14의 오른쪽은 Film#2번에 대해 ϕ = 0 °, 30 °, 45 °, 90 °에 $\alpha_{ME}(\phi)$ 측정결과이다. 여기서 $\alpha_{ME}(\phi =$ 30 °, 45 °) 경우 Film#1번과 유사한 경향성을 보여 45 °에서 전기분극은 다른 각도에 비해 매우 작게 계산되었다. 반면에 ϕ = 90 °의 경우 Film#1의 ϕ = 90 °와는 확연한 차이를 보였다. 우선 0 T 부근에서 자기전기 감수율 결과를 보면 Film#1과 거의 비슷한 행동을 하고 있음을 알 수 있다. 하지만, Film#1의 경우 1 T 부근의 픽이 회전이 없는 결과와 x축에 대해 대칭적인 특성을 보였지만, Film#2에서는 1T 부근의 픽이 거의 0에 수렴함을 알 수 있다. 따라서 Film#2에서는 $\alpha_{ME}(\phi = 90$ °)결과가 Film#1의 그것과는 전혀 다른 경향성을 보였다.

자기장 회전에 따른 자기전기 감수율과 전기분극의 경향성을 좀 더 명확히 나타내기 그림 3.15와 같이 $\alpha_{ME}(H = 0.8\,T,$ $\phi)$ 와 $\Delta P(H = 0.3\,\mathrm{T},\ \phi)$ 을 그려보면 Film#1과 Film#2의 차이가 잘 드러난다. Film#1의 자기전기 감수율과 전기분극 모두 기존 $Ba_{0.52}Sr_{2.48}Co_2Fe_{24}O_{41}$ 단결정의 $\cos(2\phi) + const$. 경향성을 잘 따라갔다. 하지만, Film#2의 경우 Film#1과 비교

해 봤을 때 $\sin(2\phi)$ 성분이 눈에 띄게 증가했다. 다행히도 기존 대칭연구에서 $\cos(2\phi)$ 성분 역시 Co2Z타입 헥사페라이트에서 존재할 수 있는 성분이었기 때문에 우리는 Film#1과 Film#2의 구조적 차이로부터 그림3.15와 같은 차이를 만들어 내는 것으로 예상해 볼 수 있다.

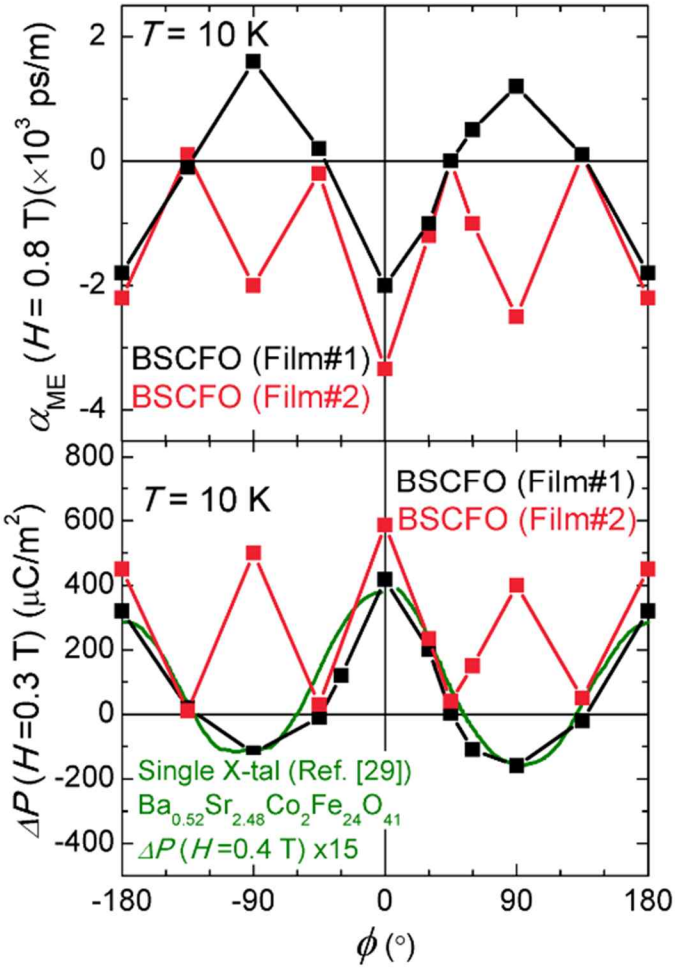


그림 3.15 BSCFO 박막 Film#1 과 Film#2 에서 $\alpha_{ME}(H = 0.8\ \mathrm{T})$ vs. ϕ 그리고 $\Delta P(H = 0.3\ \mathrm{T})$ vs. ϕ (아래) 녹색 그래프는 기존 단결정 연구에서 측정한 결과를 15 배 한 것으로 Film#1 과의 매우 잘 일치한다.

참고문헌

[1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* 2003, *426*, 55.

[2] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S. W. Cheong, *Nature* 2004, *429*, 392.

[3] J. F. Scott, *J. Mater. Chem.* 2012, *22*, 4567.

[4] Y. Cheng, B. Peng, Z. Hu, Z. Zhou, M. Liu, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 2018, *382*, 3018.

[5] J. Wu, Z. Shi, J. Xu, N. Li, Z. Zheng, H. Geng, Z. Xie, L. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* 2012, *101*, 122903.

[6] K. Zhai, D. Shang, Y. Chai, G. Li, J. Cai, B. Shen, Y. Sun, *Adv. Funct. Mater.* 2018, *28*, 1705771.

[7] Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. H. Arima, Y. Tokura, *Nat. Phys.* 2012, *8*, 838.

[8] G. Catalan, J. F. Scott, *Adv. Mater.* 2009, *21*, 2463.

[9] N. A. Spaldin, R. Ramesh, *Nat. Mater.* 2019, *18*, 203.

[10] T. Kimura, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2012, *3*, 93.

[11] R. C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.* 2012, *57*, 1191.

[12] Y. S. Chai, S. Kwon, S. H. Chun, I. Kim, B.−G. Jeon, K. H. Kim, S. Lee, *Nat. Commun.* 2014, *5*, 4208.

[13] V. Kocsis, T. Nakajima, M. Matsuda, A. Kikkawa, Y. Kaneko, J. Takashima, K. Kakurai, T. Arima, F. Kagawa, Y. Tokunaga, Y. Tokura, Y. Taguchi, *Nat. Commun.* 2019, *10*, 1247.

[14] Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, T. Kimura, *Nat. Mater.* 2010, *9*, 797.

[15] S. H. Chun, Y. S. Chai, B.−G. Jeon, H. J. Kim, Y. S. Oh, I. Kim, H. Kim, B. J. Jeon, S. Y. Haam, J.−Y. Park, S. H. Lee, J.−H. Chung, J.−H. Park, K. H. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 2012, *108*, 177201.

[16] N. Momozawa, M. Mita, H. Takei, *J. Cryst. Growth* 1987, *83*, 403.

[17] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016.

[18] J. S. Anderson, J. L. Hutchison, *Contemp. Phys.* 1975, *16*, 443.

[19] Y. S. Oh, S. Crane, H. Zheng, Y. H. Chu, R. Ramesh, K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 2010, *97*, 052902.

[20] K. T. Ko, M. H. Jung, Q. He, J. H. Lee, C. S. Woo, K. Chu, J. Seidel, B. G. Jeon, Y. S. Oh, K. H. Kim, W. I. Liang, H. J. Chen, Y. H. Chu, Y. H. Jeong, R. Ramesh, J. H. Park, C. H. Yang, *Nat. Commun.* 2011, *2*, 567.

[21] Y. S. Chai, S. H. Chun, S. Y. Haam, Y. S. Oh, I. Kim, K. H. Kim,

New J. Phys. 2009, *11*, 073030.

[22] S. H. Chun, Y. S. Chai, B. G. Jeon, H. J. Kim, Y. S. Oh, I. Kim, H. Kim, B. J. Jeon, S. Y. Haam, J. Y. Park, S. H. Lee, J. H. Chung, J. H. Park, K. H. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 2012, *108*, 177201.

[23] C. B. Park, K. W. Shin, S. H. Chun, J. H. Lee, Y. S. Oh, S. M. Disseler, C. A. Heikes, W. D. Ratcliff, W. S. Noh, J. H. Park, K. H. Kim, *Phys. Rev. Mater.* 2021, *5*, 034412.

[24] Y. S. Chai, S. H. Chun, J. Z. Cong, K. H. Kim, *Phys. Rev. B* 2018, *98*, 104416.

[25] T. Schneller, R. Waser, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer Verlag, Wien, 2013.

[26] J. Rodríguez−Carvajal, *Phys. B Phys. Condens. Matter* 1993, *192*, 55.

제4 장 알루미늄이 치환된 Zn_2Y타입 헥사페라이트 단결정에서 전기마그논 흡수 관찰

알루미늄이 치환된 Zn_2Y타입 헥사페라이트 단결정 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$에서 테라헤르츠 시간 분해 분광학 (terahertz-time domain spectroscopy)방법을 통한 전기 마그논 (electromagnon)을 관찰하였다. 단결정은 플럭스 방법을 통해 준비하였고 라우에 XRD를 통해 면이 $\vec{a} \perp \vec{c}$ 결정축, $\vec{a} \perp \vec{b}$ 결정축을 가지는 두가지 다른 시편을 준비하였다. 우선 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 통해 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ (BSZFAO)의 전기마그논을 검증하기 위해 결정축과 테라헤르츠의 전기장 방향을 4가지 다른 방향으로 조합하여 실험하였다. 그 결과 다른 헥사페라이트처럼 테라헤르츠의 전기장 방향이 결정축 $\vec{c}$방향과 나란할 때에만 큰 테라헤르츠 흡수가 발생하는 것을 관찰하였다. 10 – 250 K까지 온도를 변화시켜가며 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 수행할 때, BSZFAO의 자기구조가 보통원추 (normal longitudinal conical) 모형, 교차원추 (alternating longitudinal conical) 모형에서 강한 테라헤르츠

흡수가 발생하였고 원반 (planar helical) 모형에서 테라헤르츠 흡수가 사라졌다. 체계적인 실험을 위해 x=0, 0.04에 대해 같은 실험을 진행하였고, 그 결과 자기구조가 보통원추모형과 교차원추모형에서 전기마그논의 존재를 확인하였다.

제1 절 배경설명

역학적 자기전기 효과 혹은 전기마그논은 자기전기 상호작용 (magnetoelectric coupling)을 통해 포논 분산 곡선 (phonon dispersion curve)과 마그논 분산 곡선 (magnon dispersion curve)의 혼성 (hybridization)을 통해 발생한다. 이러한 전기마그논은 비탄성 X선 산란, 비탄성 중성자 산란, 혹은 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 통해 검증 가능하다.[1,2,3]

이 장에서 정적 자기전기 상호작용이 거대한 알루미늄이 치환된 Zn_2Y타입 헥사페라이트는 역 지얄로신스키 모리야 상호작용을 통해 10 K 저온에서 자기전기 효과를 보이는 뿐만 아니라, 역자기전기 효과 (converse magnetoelectric effect)를 보인 흥미로운 헥사페라이트이다.[4,5] 이는 역학적 자기전기 상호작용에서도 다른 다강체와는 다른 성질을 보일 가능성이 있다. 또한, 이 헥사페라이트에서는 알루미늄이 치환된 정도에 따른 자기구조가 잘 알려져 있기 때문에 자기구조에 따른 전기마그논을 연구하는데 도움이 될 수 있다.

제2 절 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 통한 온도에 따른 전기마그논 관찰

4.2.1. $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ 단결정에서 전기마그논 관찰

본 논문에서는 BSZFAO의 전기마그논을 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 통해 검증하였다. 이 실험은 포항가속기 연구소 펨토초 테라헤르츠 분광 빔라인에서 진행하였다. 실험에 앞서 그림4.1의 오른편에서 볼 수 있듯이 BSZFAO 단결정은 $\vec{a} \perp \vec{c}$ 결정축, $\vec{a} \perp \vec{b}$ 결정축을 면으로 가지는 두가지 시편을 준비하였다. 결정면은 3x3 mm^2을 확보하여야 했고, 두께는 테라헤르츠의 투과가 검출되기 위해서 60μm 이하가 되어야 했다. 테라헤르츠 전기장 방향을 회전시키기 어렵기 때문에 두가지의 시료를 90 °로 돌려 테라헤르츠 전기장과 단결정의 결정축의 네가지 조합을 완성하였다. 엄밀하게 생각해본다면 $\vec{b} \perp \vec{c}$ 결정축을 면으로 가지는 시편이 필요하지만 다행히도 헥사페라이트는 ab방향으로 자기등방성이 존재하기 때문에 $\vec{a} \perp \vec{c}$ 결정축을 면으로 가지는 시편과 동일한 것으로 생각할 수 있다.

결정축을 10 K 혹은 15 K의 저온 허수 유전상수 (imaginary part of dielectric constant) 결과와 230 K 고온에서의 허수 유전 상수의 결과는 2,3,4번 조합에서는 모두 거의 같은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 1번 조합 즉, 테라헤르츠 전기장이 헥사페라이트의 $\vec{c}$ 방향의 결정축과 일치할 때만 ~1.3 THz (5.3meV)에서 큰 흡수가 일어남을 확인할 수 있었다. 수 meV에서 이러한 결과는 지금까지 보고된 Mg_2Y타입, Co_2Z타입에서 보고된 전기마그논과 같은 경향성을 보이는 것으로 전기마그논 후보로 생각할 수 있다. 하지만 수 meV영역에서도 전기장 방향에 따른 포논이 존재할 수 있기 때문에 우리는 이 테라헤르츠 흡수 픽에 대해 자기장 변화를 가해 흡수 픽의 변화를 살핌으로써 포논과 구별을 할 수 있다. 포논은 외부 자기장에 대해 어떠한 변화도 없지만, 전기마그논은 자기장 변화에 민감하게 반응하기 때문이다.

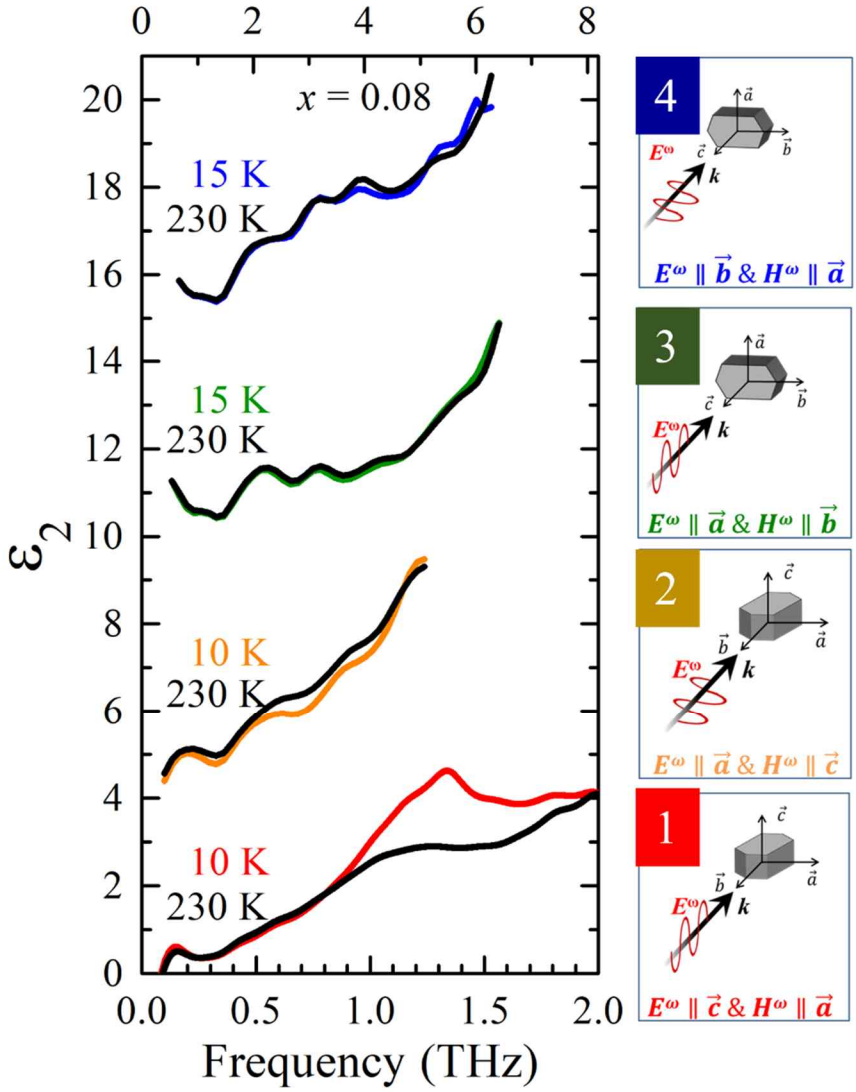


그림 4.1 테라헤르츠 전기장 방향과 헥사페라이트 단결정 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ (BSZFAO) 결정 방향에 따른 허수 유전 상수 (imaginary part of dielectric constant)

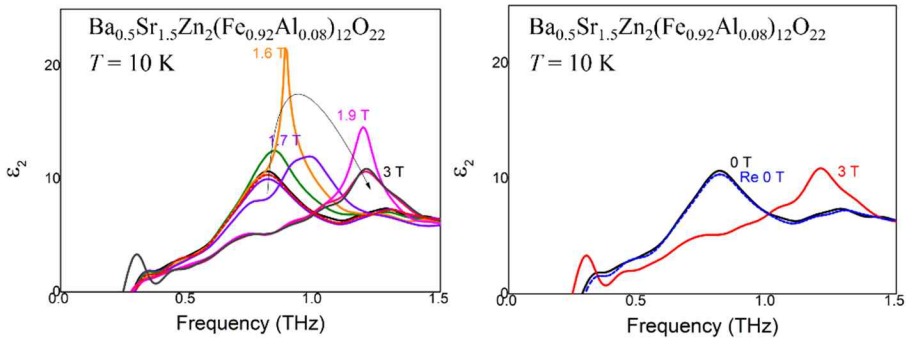


그림 4.1 테라헤르츠 전기장 방향과 헥사페라이트 단결정 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ (BSZFAO) 결정 방향에 따른 허수 유전 상수 (imaginary part of dielectric constant)

외부 자기장을 가하면서 테라헤르츠 시간 분해 분광학을 하기위해서 연세대학교 김재훈 교수님 연구실의 도움을 받아 다음의 실험이 수행되었다. 그림 4.2 와 같이 10 K 저온에서 테라헤르츠의 큰 흡수가 발견되었다. 여기서는 약 0.8 THz 에서 픽이 관찰되었는데 이는 단결정의 시편에 따른 차이로 생각된다. 여기서 발견된 전기마그논은 자기장이 0 T 에서 1.6 T 로 커기면서 점차 흡수가 커지는 경향성을 보였고, 이후 3 T 까지 커질 때에는 전기마그논의 픽이 1.2 THz 로 이동하는 특이한 경향성을 보였다. 마지막으로 자기장을 0 T 로 꼈을 때 유전상수의 스펙트럼은 처음의

스펙트럼과 거의 일치함을 보였다. 이러한 결과는 위에서 우리가 관찰한 테라헤르츠 흡수 스펙트럼이 자기장에 반응함으로써 포논에 의한 흡수가 아닌 전기마그논에 의한 흡수임을 확인할 수 있었다.

4.2.2. 알루미늄 치환에 따른 Zn2Y 헥사페라이트 단결정의 전기마그논 변화

전기마그논의 온도에 따른 변화를 관찰하기 위해 우선 위에서 검증한 BSZFAO 의 전기마그논을 10 K 에서 230K 온도 구간에서 촘촘한 온도간격으로 측정하였다. 전기마그논이 확실히 사라진 것으로 판단할 수 있는 230 K 에서의 허수 유전상수 결과를 기준으로 다른 온도에서 측정한 허수 유전상수를 뺌으로써 그림 4.3 에서처럼 전기마그논 흡수 픽만을 추출할 수 있었다. 온도가 증가하면서 전기마그논 흡수 픽은 점차 사라지는 경향성을 보였다. 정량적으로 말하자면, 흡수 픽은 10 K 에서 1.3 THz 에서 반치폭이 ~0.5 THz 로 관찰되었고 온도가 올라 감에 흡수 픽에 점점 낮은 주파수로 옮겨가고 반치폭은 커지는 경향성을 보였다. 그리고 155 K 에서는 흡수가 모두 사라지는것으로 판단할 수 있었다.

다음으로 알루미늄이 4% 치환된 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.96}Al_{0.04})_{12}O_{22}$ 단결정에서는 전기마그논이 사라진 구간을 150 K 으로 설정하여 온도에 따른 전기마그논 변화를 관찰하였다. 저온에서 전기마그논 흡수는 확실히 관찰되었으나 흡수 정도가 알루미늄이 8% 치환된 BSZFAO 와 비교해봤을 때 약 14 %로 확연히 감소하였다. 온도가 증가함에 따라 90 K 에서 전기마그논이 확연히 사라지는 것을

관찰할 수 있었다. 마지막으로 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 단결정에서는 전기마그논이 사라지는 구간을 50 K 으로 설정하여 50 K 이하의 허수 유전상수를 그려봤을 때 10 K 에서 미약하게 전기마그논의 존재를 확인할 수 있었고, 20 K 에서 이미 흡수가 사라지는 것으로 판단할 수 있었다.

Zn_2Y 헥사페라이트 단결정들에서 관찰한 전기마그논을 이해하기 위해 전기마그논 픽에 해당하는 영역을 적분하여 그림 4.3 과 같이 각 헥사페라이트 단결정에서 온도에 따른 전기마그논 흡수 정도를 정량화하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 알루미늄 8% Zn_2Y 헥사페라이트 시료에서는 큰 흡수픽이 50 K 까지 유지되고 온도가 올라감에 따라 흡수 픽이 줄어들면서 170 K 에서 정확히 사라지는 것을 관찰할 수 있다. 알루미늄 4% Zn_2Y 헥사페라이트 시료에서는 흡수 픽이 작아 적분 값을 두배로 확대해 보였고 알루미늄 8% 시료와 유사하게 50 K 까지 관찰할 수 있었으나 75 K 이상에서는 사라지는 것을 확인하였다. Zn_2Y 헥사페라이트 시료에서는 그 흡수 픽의 크기가 매우 작기 때문에 10 K 에서만 약간의 흡수 픽이 관찰되고 그 이상의 온도에서는 사라졌다.

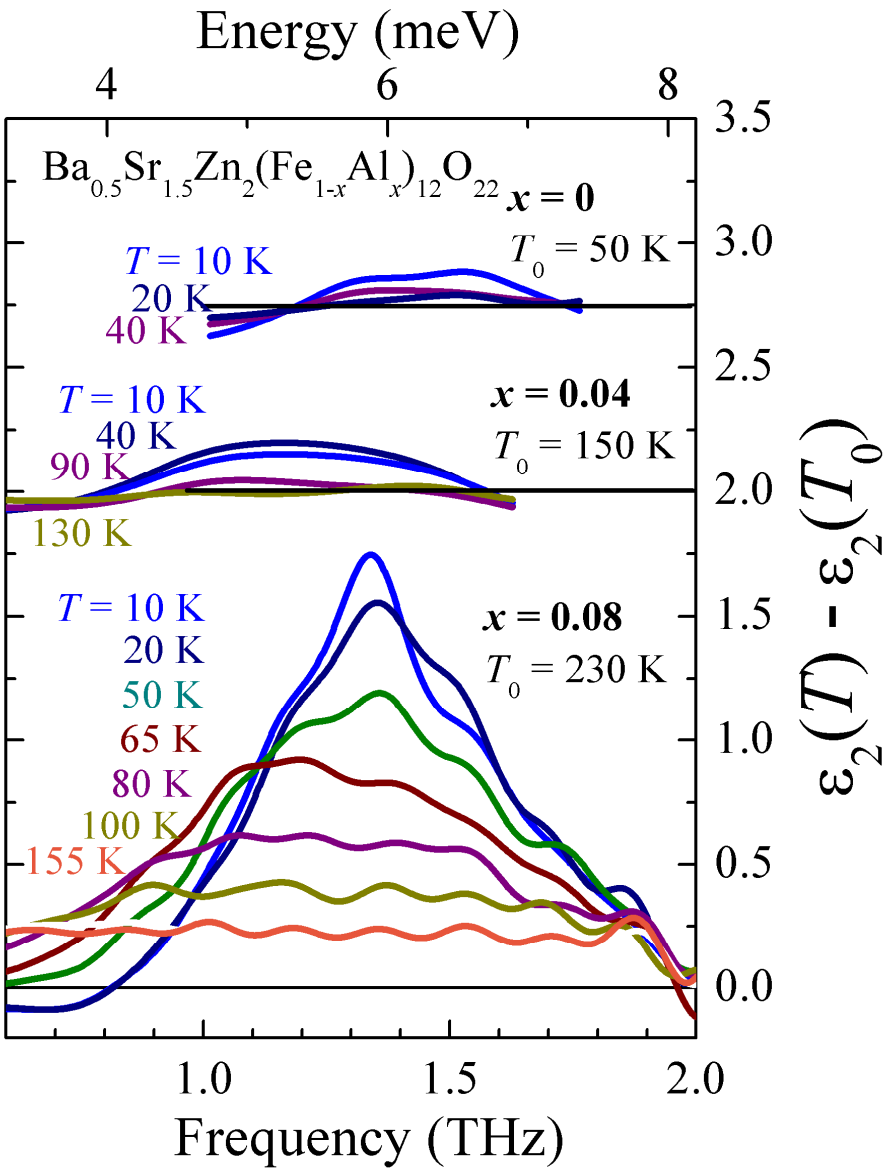


그림 4.2 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$ (x = 0, 0.04, 0.08) 헥사페라이트 단결정에서 온도에 따른 전기마그논. 전기마그논 성분을 추출하기 위해 각 온도에서의 허수 유전상수 곡선에서 전기마그논이 사라지는 온도 (T_0)의 허수 유전 상수 곡선을 제거하였다.

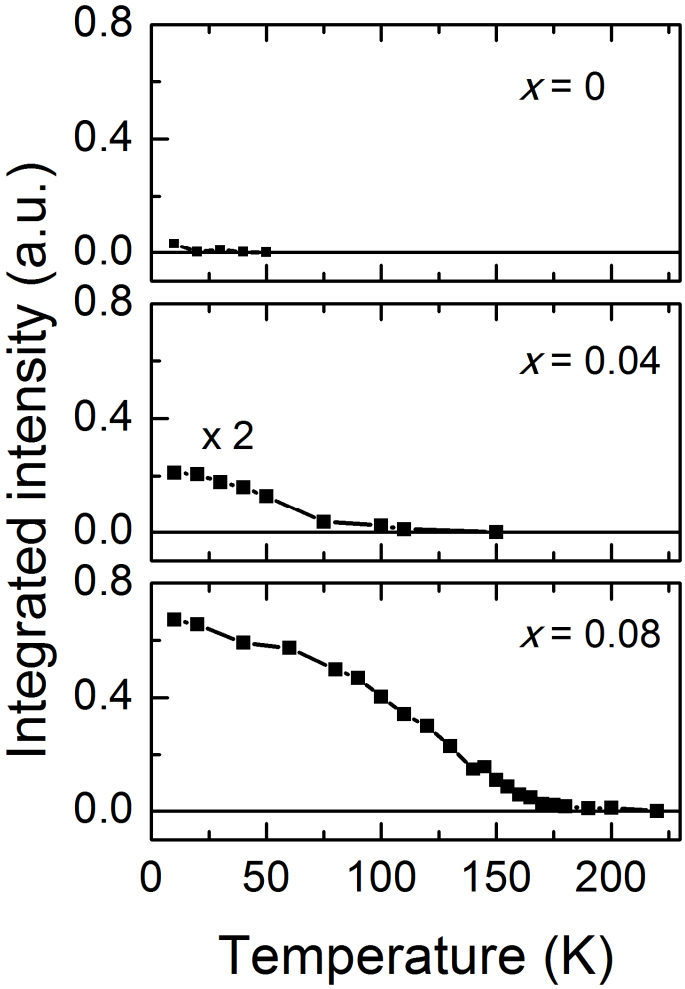


그림 4.3 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$ (x = 0, 0.04, 0.08) 헥사페라이트 단결정 관찰한 전기마그논 흡수 픽의 적분값.

제3 절 전기마그논의 메커니즘

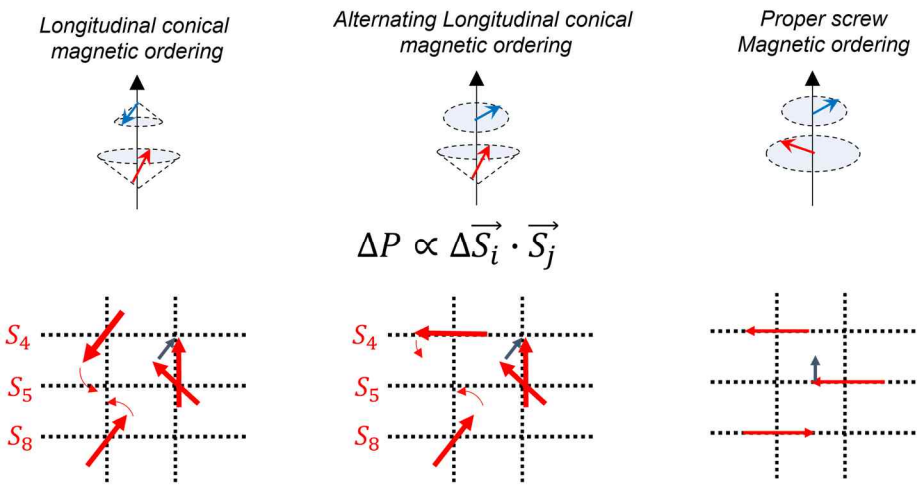


그림 4.4 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$ (x = 0, 0.04, 0.08) 헥사페라이트의 (a) 결정구조와 (b) 자기구조 (c) 알루미늄 치환 정도에 변화시켰을 때, 온도에 따른 Zn_2Y타입 헥사페라이트의 자기구조 변화

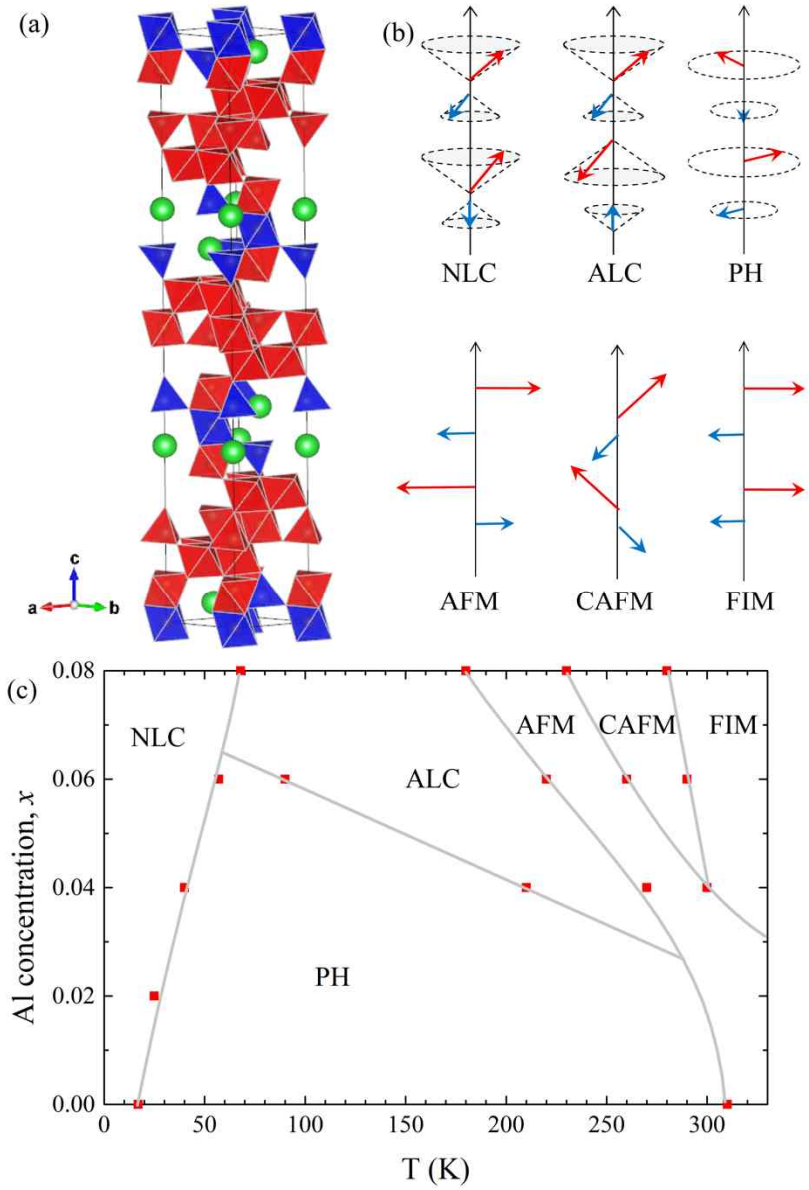


그림 4.5 $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{1-x}Al_x)_{12}O_{22}$ (x = 0, 0.04, 0.08) 헥사페라이트의 (a) 결정구조와 (b) 자기구조 (c) 알루미늄 치환 정도에 변화시켰을 때, 온도에 따른 Zn_2Y 타입 헥사페라이트의 자기구조 변화

참고문헌

Abstract

Studies on static and dynamic magnetoelectric coupling in selected hexaferrite thin films and crystals

Kwangwoo Shin

Department of physics and astronomy

The Graduate School

Seoul National University

Although the bulk hexaferrites are known to exhibit strong magnetoelectric (ME) effects near room temperature, which allows magnetic field (H) control of electric polarization (*P*), the same effects have not been realized in a thin film form. Herein, the growth of nearly epitaxial Co_2Z-type hexaferrite $Ba_{0.3}Sr_{2.7}Co_2Fe_{24}O_{41}$ (BSCFO) thin films on a $SrTiO_3$ (111) substrate by a chemical solution deposition method is reported. The reciprocal space mapping on the oxygen annealed BSCFO films reveals broadening along the q_x directions in the (00$\underline{18}$)

and (00$\underline{22}$) planes, indicating that the planes containing the off-centered octahedra have randomly distributed out-of-plane tilt to imply significant disorder in the crystallographic orientation. The quantitative investigations of both ME susceptibility (α_{ME}) and modulated P (ΔP) by H up to 370 K reveal that the two quantities in the BSCFO films are always larger than those of the Co_2Z-type single crystal by ~2-15 times and that they further increase upon having enhanced broadening of (00$\underline{18}$) and (00$\underline{22}$) peaks along the q_x direction. As the p-d hybridization mechanism allowed due to the presence of off-centered octahedral sites can be a primary source of ME coupling, these results indicate that effective off-centering can be further enhanced by the orientational disorder. This study identifies the potential of applying the ME hexaferrite films for multifunctional devices.

Next, the dynamic magnetoelectric (ME) effect which so called electromagnon is hybridization between phonon and magnon via magnetoelectric coupling. In this study, we observe that large electromagnon absorption on dielectric constant identified terahertz time-domain spectroscopy for Al-substituted Zn_2Y hexaferrite $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2(Fe_{0.92}Al_{0.08})_{12}O_{22}$ which shows giant static ME coupling. The full width half maximum of absorption

peak is the ~0.5 THz which is the largest electromagnon absorption. As temperature increases, the electromagnon decrease and disappear at 155 K. To systematic study for electromagnon absorption, when aluminum substitution ratio for Zn_2Y hexaferrite was decreased, the electromagnon absorption peak was also dramatically decreased. These electromagnon behavior could be explained by magnetic structure of hexaferrite and dynamic exchange striction model. The magnetic ion located on 5th layer in hexaferrite crystal which is boundary between $\vec{\mu}_L$ magnetic block and $\vec{\mu}_S$ magnetic block is important role for generating the electromagnon both normal longitudinal conical and alternating longitudinal conical magnetic structure.

keywords: hexaferrite, multiferroic, magnetoelectric materials, electromagnon, THz-TDS

Student Number: 2012-30104