원자단위 수준의 제어 기술을 통한 산화물 계면현상 연구

DOI: 10.3938/PhiT.26.002

김우진·김소연·노태원

Study of New Functional Oxide Interfaces Fabricated by Using Atomic Scale Control Epitaxy

Woo Jin KIM, So Yeun KIM and Tae Won NOH

Oxide heterostructures present a tremendous opportunity for realizing new artificial electronic phases through controlled synthetic routes. Taking advantage of these opportunities raises challenges for theory, for synthesis, and for measurements. Note that the physical phenomena occurring at oxide interfaces will be significantly different from those of bulk materials. Most world-leading groups are making efforts to discover novel electron phases in artificial oxide interfaces by varying parameters such as the charge transfer, the orbital and electronic reconstructions, the strain, and dimensionality control. In addition, we propose to perform more creative research by including three other control parameters: the spin-orbit coupling, the strain gradient, and defect control.

저자약력

김우진은 노태원 교수 연구실 소속 석박통합과정생으로, 2013년 IBS 연구단 소속 이후 강상관계 물질 중에서도 스핀-궤도 결합이 큰 박막에 대한 연구를 전공으로 수학하고 있다. (wj316@snu.ac.kr)

김소연은 노태원 교수 연구실 소속 석박통합과정생으로, 2014년 IBS 연구단 소속 이후 강상관계 물질에 대한 적외선 분광학 연구를 전공으로 수학하고 있다. (siesta@snu.ac.kr)

노태원 교수는 미국 오하이오 주립 대학에서 1986년 고체물리학실험 전공으로 박사 학위를 취득한 이후, 1989년 귀국하여 서울대학교 교수로 현재까지 재직 중이다. 산화물 강유전체를 포함한 강상관계 물리 분야의 세계적 전문가로서, 2010년에는 국가 과학자로 선정되었으며 2012년 물리학 분야로 기초과학연구원 강상관계 물질 연구단장직에 선정되었다. (twnoh@snu.ac.kr)

들어가는 글

전이금속산화물(전이금속과 산소의 화합물)은 반도체, 금속, 부도체 등의 다양한 전기적 특성을 가진다. 또한 강유전성, 강자성, 초전도 등 다양한 물리적 현상이 나타난다. 이러한 현상들은 물질 내에 존재하는 전자들 개개의 특성으로서 기술할 수 없고, 여러 전자들이 집단을 형성함으로써 나타나는 새로운 현상으로 이해하여야 한다. 이를 우리는 발현현상(emergent phenomena)이라고 부른다. 발현현상을 설명하기 위하여, 저명한 물리학자인 P. W. Anderson은 “모이면 달라진다.(more is different.)”라는 유명한 말을 남긴 바 있다.

전이금속산화물 내의 전자의 운동은 응집물리학 이론의 진수로 알려진 띠 이론(band theory)으로는 잘 기술되지 않는다. 이는 전이금속과 산소의 전자들의 공유 결합으로 형성되는 띠의 폭이 좁아서, 띠의 형성에 따른 운동에너지의 감소보다는 같은 원자 내의 전자들 간의 쿨롱 상호 작용이 매우 중요하기 때문이다. 이에 따라 전이금속산화물 내의 전자들은 서로 상당한 상관관계를 지니고 움직이게 되는데, 우리는 이러한 물질들을 강한 상관관계(strong correlation)를 지니고 있다고 일컫는다. 강상관계 물질에서의 전자의 운동은 전자 1개의 유효장 내의 움직임으로 기술될 수 없어, 띠 이론을 활용한 설명이 불가능해진다. 지금까지 강상관계 물질의 특성을 기술하기 위한 많은 이론적 노력이 있어왔으나, 아직 이를 제대로 기술할 수 있는 패러다임이 정립되어 있지 않다.

20세기 후반 이후 응집물질 물리학자들은 전이금속산화물에서 발현현상들을 계속 발견하여 왔다. 전통적으로 이러한 발견들은 단결정 및 다결정 시료를 중심으로 한 벌크(bulk) 시료에서 이루어져 왔다. 그러나 지난 30년 동안 다양한 산화물 박막 시료를 만드는 기술이 급속도로 발달함에 따라, 매우 얇은 산화물 초박막 또는 초격자와 같은 이종구조(heterostructure)를 활용하여 새로운 발현현상을 발견하고자 하는 노력이 늘고 있다.

전이금속산화물 이종구조를 만들게 되면, 자연히 산화물 계면들이 많이 생성될 수밖에 없다. 산화물 계면에서 일어나는

발현현상은 덩치시료에서 나타나는 현상과 다를 가능성이 매우 높다. 전 세계의 우수 연구진들은 계면 사이의 전하 이동, 오비탈과 전자 재구성(reconstruction), 변형(strain), 차원 등의 변수를 조정하여, 발현현상을 찾는 노력을 하고 있다. 이에 그치지 않고, 본 연구 그룹은 계면 근처에서의 결합, 변형의 기울기, 스핀-궤도 결합 등을 활용하여 새로운 발현현상을 발견하기 위한 노력을 하고 있다. 이러한 창의적인 접근 방법이 결실을 맺는다면, 이는 과학적인 진전은 물론 새로운 소재 및 소자 개발 등에도 널리 활용될 수 있을 것이다.

원자단위 수준의 제어 기술

계면에서의 다양한 변수들을 인위적으로 조절하여 우리가 원하는 전이금속산화물 이종구조물을 만들기 위해서는, 원자단위 수준의 제어 기술이 필수적이다. 즉 원하는 원자들로 구성된 계면 또는 표면을 구현할 수 있어야 완벽한 이종구조물을 만들어 낼 수 있다. 전이금속산화물 이종구조의 합성에는 매우 높은 온도가 필요한데, 고온 합성의 높은 엔트로피는 계면 원자들 간의 확산 현상으로 이어진다. 또한 표면의 마지막 층(termination layer)을 균일하게 하는 것도 쉽지 않다. 그리고 많은 전이금속(예, Bi, Ir 등의 원소)들은 휘발성이 높기 때문에, 산화물 형태로 만들기 위해 산소와 반응시키는 단계에서 휘발하기 쉬운 정밀한 조성비 제어가 매우 어렵다. 따라서 원자단위 수준의 박막 제어 기술의 확보는 매우 중요하다.

우리 연구 그룹에서는 원자단위의 제어 기술을 확보하고 이를 통하여 원하는 이종구조물을 제작하는 연구를 수행하여 왔다. 이를 위하여, 우리는 레이저 분자살 켄쌍기 시스템(그림 1)을 이용하고 있다. 이 시스템에서는 압력, 온도 등을 진공 챔버 내에서 정밀하게 조절할 수 있기에, 산화물의 조성비 제어가 비교적 용이하다. 또한 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)을 활용하여 원자 층들이 하나씩 쌓여가는 것을 실시간으로 관측하면서 증착을 함으로서, 원자단위의 제어가 가능해진다. 따라서 본 연구 그룹은 레이저 분자살 켄쌍기 시스템들을 구축하여, 다양한 금속산화물 이종구조물을 형성하고, 이들로부터 새로운 발현현상을 찾는 도전을 하고 있다.

강유전체 초박막의 계면 조정을 통한 임계두께 및 터널링 소자 연구

강유전체는 유전체 물질의 일종으로, 자성체의 N/S 극과 같이 상시적인 $+/ -$ 전하의 유전분극을 가지고 있다. 이 상시적 유전 분극은 외부에서 전기적 전압을 가하여 분극 방향을 바꿀 수 있기 때문에 물성의 전기적인 조절이 가능하다. 이러

Fig. 1. Schematic diagram of laser molecular beam epitaxy.

한 상시적 유전 분극의 존재로 인해 강유전체 물질은 메모리 소자, 압전 소자, 에너지 변환 소자와 같은 다양한 분야에서 사용되고 있다. 또한 강유전체 물질에서 발현되는 물리적인 현상은 상시 유전 분극과 같은 전기적 성질과 스핀에 의해 결정되는 자성, 그리고 격자 구조 등이 복합적으로 작용하여 나타나기 때문에, 전기적 성질과 자기적 성질, 혹은 전기적 성질과 역학적 성질 등을 복합적으로 이용하는 새로운 형태의 기능성 소자로 사용될 수 있는 가능성을 내포하고 있어 많은 연구가 진행 중에 있다.

우리가 현재 사용하는 전자기기들은 집적화를 통하여, 소자의 크기가 나노 스케일로 매우 작다. 작은 크기의 강유전체 소자를 만들기 위해서는 사용되는 강유전체 박막의 두께를 줄이는 것이 필수적이다. 그러나 박막의 두께가 줄어들면서 계면이 물성에 주는 효과가 커질 수밖에 없다. 특히 강유전체의 양면에 전극 층을 접합하여 축전기(capacitor) 형태의 소자를 만드는 경우, 전극 내에 존재하는 자유전자들이 유전분극을 상쇄하는 가리기(screening) 현상이 나타난다. 다만 유한한 전기전도도 값 때문에 가리기 현상이 불완전하게 되고, 편극 소거장(depolarization field)이 유도된다. 강유전체 박막의 두께가 얇아지게 되면, 편극 소거장의 크기가 점점 커져서 유전분극을 불안정하게 만들어 강유전성이 사라지게 된다. 이렇게 강유전성이 사라지는 두께를 우리는 강유전체 박막의 임계두께(critical thickness)라고 일컫는다.

강유전체 박막의 임계두께에 대한 연구는 이미 1970년대부터 시작되어, 아직도 정립되지 않았다. 지금부터 약 10년 전에 제일원리계산(first-principles calculation)을 통한 정량적인 계산이 처음 시도되었다. 이러한 최근 계산에 의하면, BaTiO₃ (BTO) 강유전체와 SrRuO₃(SRO) 금속으로 이루어진 축전기를 만드는 경우 임계두께가 1.4 나노미터라는 예측이 나왔다.^[1]

REFERENCES

- [1] G. Gerra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 107603 (2006).

Fig. 2. (a) STEM image of the SRO/BTO/SRO heterostructure. (b) Magnified STEM image of the region inside the white box in (a). (c) Intensity line profile corresponding to the highlighted solid box in (b). This profile clearly shows the TiO_2 termination at the top and bottom of the BTO layer. (d) Magnified image of the area inside the white box in (b).

그러나 최근까지 이러한 임계두께를 확인한 실험결과가 없었다. 그동안 SRO/BTO/SRO 축전기를 활용한 실험 논문들은 임계두께는 4–30 나노미터라는 보고를 하였다. 우리는 이러한 편차가 넓은 영역의 실험값들이 SRO/BTO의 계면을 원자 단위 수준에서 완벽히 제어하지 못한 것에서 기인했다고 추정했다.

본 연구 그룹에서는 레이저 분자살 켜쌓기 방법을 통해 SRO/BTO/SRO 축전기 소자를 제조하여, 강유전체/금속 계면의 원자 구조를 제어하는 방법을 연구하였다. 특히 BTO 박막 제조 공정에서 사용되는 열역학적인 조건을 조직적으로 변화시켰으며, 열역학적인 계산을 통하여 TiO_2 원자층이 마지막 층으로 형성되는 조건을 찾아내었다. 그림 2에서 보는 바와 같이, 우리는 BTO 초박막이 참여하는 두 계면 모두가 완벽한 TiO_2 원자층으로 구성된 축전기를 만들 수 있었다. 또한 이러한 축전기의 임계두께를 측정한 결과, 이론에서 예측된 1.4 나노미터임을 확인할 수 있었다.^[2] 이러한 실험값은 전이금속산화물 계면을 형성할 때, 원자단위 수준으로 제어하여 표면의 결함을 제거하는 기술이 얼마나 중요한지를 잘 보여주고 있다.

강유전체 물질 박막의 두께가 수 나노미터 이하인 경우, 강유전체 박막을 통하여 전자들이 양자 터널링을 할 수 있다. 강유전체를 활용한 강유전체 터널 접합의 경우, 강유전체의 유전 분극에 따라 터널링 전자의 양을 크게 조절할 수 있어 차세대 메모리 소자로 각광받고 있다. 우수한 강유전체 터널 접합 소자를 얻는 것은, 전자가 양자 터널링 시에 느끼는 퍼텐셜 장벽을 얼마나 잘 조절하는지에 따라 달려있다. 본 연구 그룹에서는 강유전체 박막(BTO)과 상유전체인 SrTiO_3 (STO) 박막을 이종구조물(Au/Ti/BTO/STO/SRO)로 제조하여 각 층의 두께에

Single Barrier (SB)-FTJ Composite Barrier (CB)-FTJ

Fig. 3. Schematic electrostatic potential profiles of (a) a SB-FTJ and (b) a CB-FTJ. For the CB-FTJ, a part of the ferroelectric (FE) barrier is replaced by a paraelectric (PE) layer.

따른 퍼텐셜 장벽의 변화를 이용하여 이 강유전체 터널접합의 성능을 향상시키는 방법을 연구했다. (그림 3)

연구결과 강유전체/상유전체 복합 이종구조물을 이용했을 때, 같은 두께의 강유전체 단일 터널 접합에 비해 전자 터널링 효과가 향상된다는 것을 발견하였다.^[3] 이는 강유전체와 상유전체의 박막층이 주는 전기적 장벽의 모양이 다르다는 점 때문에, 복합 이종구조물에서 강유전체의 두께 변화를 조절할 때가 단일 구조물에서 두께를 변화시켰을 때보다 터널링 전자의 양의 변화가 더 큰 것에서 기인한다. 복합 이종구조물을 이용한 터널링 효과 향상은 강유전체와 상유전체의 정밀한 계면 조절 없이는 할 수 없는 연구이기 때문에 원자단위 수준으로 제어하는 기술이 얼마나 중요한지 다시 한 번 보여주는 결과라 할 수 있다.

변형 기울기 조절을 통한 변전 효과

우리는 일상생활에서 압전 효과(piezoelectric effect)로 만들어진 소자들을 널리 활용하고 있다. 압전 효과는 물질 내부의 반전 대칭(inversion symmetry)이 깨진 유전체 물질에서 균일한 변형이 가해짐에 따라 물질 내부에 전기장이 유도되는 현상이다. 이러한 현상을 이용한 압전 소자들은 전기 모터, 카메라의 구동 등에 널리 활용되고 있다. 만일 균일한 변형을 가하는 대신, 유전체 물질을 구부리게 되면 어떤 일이 일어날까?

변전 효과(flexoelectric effect)란 물질의 휘어짐으로 인해 유도된 변형 기울기(strain gradient)로 인하여 물질 내부에 전기

REFERENCES

- [2] Y. J. Shin *et al.*, Adv. Mater. **10**, 1002 (2017).
- [3] L. Wang *et al.*, Nano Lett. **10**, 1021 (2016).

장이 형성되는 현상이다. 압전 효과는 반전 대칭이 깨진 일부 물질에서만 일어나지만, 변전 효과는 모든 유전체 물질에서 발현되는 보편적 현상이다. 그럼에도 불구하고 거시적인 우리의 일상생활에서 얻을 수 있는 변전 효과의 크기가 미미하여, 산업적 응용은 물론 과학적인 연구도 거의 이루어지지 않았다. 그러나 나노미터 크기의 영역에서는 가해지는 조그마한 변위에 의해서도 큰 휘어짐, 즉 큰 변형 기울기가 발생할 수 있다. 이에 따라 최근 나노미터 단위의 소자 연구와 함께 변전 효과에 관한 관심이 증대되고 있다.

본 연구 그룹의 연구진들은 이미 2011년 전이금속산화물 박막에서 변전 효과가 매우 중요한 역할을 할 수 있음을 제안한 바 있다.^[4] 특히 BTO 또는 BiFeO₃와 같은 강유전체 박막의 경우, 변전 효과로 형성되는 전기장이 강유전체 유전분극에 직접적인 영향을 미칠 수 있다. 본 연구 그룹이 2012년 시작한 이후, 우리는 변전 효과가 강유전체 도메인의 형성,^[5] 시료 내부의 점결함 형성 과정^[6] 등에 큰 영향을 미칠 수 있음을 규명한 바 있다. 이 상관관계에 대한 이해는 유전체 도메인 사이의 계면에서 일어나는 현상을 이해하는 일이며, 표면 결함의 정밀한 제어 없이는 구현할 수 없는 재미있는 물리 현상이다.

최근 들어서 우리는 변전효과를 이용하여 산화물 물질 내의 산소 결함을 제어하는 연구를 진행 중에 있다. 원자힘현미경 (Atomic force microscopy)에서 사용되는 직경 수 나노미터의 탐침을 이용하여 유전체 물질인 SrTiO₃ 박막 표면에 힘을 가해지면 표면의 휘어짐과 이로 인한 변전효과로 인해 물질 내부에 강한 전기장이 발생하게 된다. 이때 물질 표면에 형성되는 전기장의 형태를 phase field 시뮬레이션이라는 이론적인 방법으로 유추하면 탐침 아래쪽 공간을 가두는 주머니 형태를 띠게 된다. (그림 4) 이러한 주머니 형태의 전기장 분포는 양전하를 띠는 물질 내 산소 결함을 가두어 탐침의 움직임을 통해 표면에서의 산소 결함을 인위적으로 움직이는 것이 가능해진다. 이는 마치 근래에 유행하는 인형 뽑기 오락을 나노미터 크기의 세계에서 구현한 것과 마찬가지이다. 이처럼 표면에서 나노미터 수준의 영역에서 산소 결함을 제어할 수 있는 기술은 기존의 전기 저항 변화 메모리 연구의 패러다임을 벗어나, 원자힘 현미경을 통한 새로운 나노미터 너비의 소자 개발 등의 신소재 개발에 기여할 것이다.

전이금속 산화물 박막의 위상 꼬임 바닥상태

최근 10여 년 동안, 응집물질 물리학계는 전자 구조의 위상 (topology)에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 스핀-궤도 결합이 큰 물질의 전자구조가 위상적으로 꼬인 상태로 존재할 수 있음이 여러 계산 및 실험 결과들을 통해 밝혀졌다.^[7] 최근

Fig. 4. Simulated flexoelectric polarization (a), vacancy redistribution (b), component-resolved distributions of the depolarization field (c-d) around the tip-SrTiO₃ contact region.

에는 5d 전이금속산화물^[8]과 같이 강한 상관관계 물질에서도 전자구조의 위상꼬임 상태가 관측될 가능성(“상관관계 위상물질(correlated topological phase)”이라고 일컬어짐)이 이론적으로 제안되었다. 전이금속산화물은 기본적으로 강한 전자 간 상호작용 에너지를 가지고 있기 때문에, 기존의 물질에서 연구된 위상절연체와는 다른 새로운 특성의 “위상학적으로 꼬여 있는 바닥상태”를 만들어 낼 수 있다.

지금까지 상관관계 위상물질에 대한 이론적인 제안은 많이 이루어지고 있으나,^[9,10] 실험적인 증거를 보고한 바는 거의 없다. 따라서 상관관계 위상물질에 대한 연구 분야는 위험성이 매우 높고 장기적인 연구가 필요하다. 이러한 분야가 창의적이며 모험적인 발견과학(discovery science) 연구를 추구하는 기초과학연구원의 연구 주제라고 판단하여, 우리는 상관관계 위상물질의 이종구조에 대한 조직적인 연구를 수행하고 있다. 최근의 이론적인 예측에 따르면, BaBiO₃(BBO)를 전자로 도핑을 하거나 (111) 방향으로 성장시키는 경우 위상절연체가 형성될 수 있다고 한다. 또한 pyrochlore 구조를 갖는 R₂Ir₂O₇(R= 희토류계열 원소)들은 Weyl semimetal이 나타날 수 있다는 예측이 되어, 많은 주목을 받고 있다. 우리는 BBO와 R₂Ir₂O₇ 박막 형성을 위한 원자단위 수준의 제어 기술을 확보하고, 이를 통하여 상관관계 위상물질을 연구하기 위한 노력을 진행하고 있다.

수 년 전 BBO에 전자를 도핑함으로써 0.7 eV의 큰 에너지

REFERENCES

- [4] D. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 057602 (2011).
- [5] D. Lee *et al.*, Adv. Mat. **24**, 402 (2012).
- [6] B. C. Jeon *et al.*, Adv. Mat. **10**, 1002 (2014).
- [7] M. Z. Hasan *et al.*, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [8] W. Witczak-Krempa *et al.*, Ann. Rev. Cond. Mat. Phys. **5**, 57 (2014).
- [9] X. Wan *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 205101 (2011).
- [10] W. Witczak-Krempa *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 155101 (2013).

Fig. 5. (a) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of the double-layer buffer structure on the STO substrate. (b) and (c) Fourier-filtered images of the red squares in (a), using the (100) location. (d) Schematic diagram of 2-dimensional honeycomb lattice of BaBiO₃.

갭을 가지는 위상절연체 상태의 구현이 가능하다는 이론 예측이 있었다.^[11] 이러한 흥미 있는 예측을 실험적으로 구현하기 위하여, 우리는 레이저 분자살 켄썰기 시스템을 이용하여 BBO 박막의 두께를 원자단위로 변화시키고 산소의 양을 변화시켜 전자를 도핑하는 시도를 하였다. 불행히도 산소의 양에 따라 새로운 이차 상(secondary phase)이 나타나, 전자 도핑을 이용하여 BBO를 위상절연체로 만드는 것은 불가능하다는 것을 규명하였다. 그러나 이러한 연구 과정에서도 BBO 내에서 산소 이온들이 매우 전도도가 높다는 사실을 우연히 발견하여, 고체산소연료전지 물질의 가능성을 타진하고 있다. 또한 BBO 박막의 두께에 따라 전하밀도 파형(charge density wave)이 사라지는 현상을 Raman과 적외선 분광학을 통해 발견하여, 관련 분야의 관심을 끌었다.^[12] 이러한 현상을 규명하기 위하여, 계면에서 BBO의 원자층들이 어떻게 위치들을 재조정하는지에 대한 연구가 수행 중에 있다.

BBO에 존재하는 Bi는 스핀-궤도 결합이 매우 큰 물질이다. perovskite 구조를 갖는 BBO bi-layer를 (111) 방향으로 성장시키면, 그래핀과 비슷한 이차원 벌집 구조를 인공적으로 제작할 수 있다. 이때 강한 스핀-궤도 결합과 trigonal crystal field의 상호작용에 의하여 위상절연체 상태가 나타날 수 있다는 이론적인 예측이 있었다.^[13] BBO의 격자상수는 일반적으로 널리 활용되는 기판들의 격자상수보다 10% 이상 커서 (111) 방향의 에피 성장에 어려움이 많았다. 그림 5에서 보는 바와 같이, 우리 연구 그룹에서는 BBO 박막 아래에 격자상수가 다른 박막을 삽입하여 이중구조를 만드는 방식에 성공하였다.^[14] 이러한 결과를 기반으로 우리는 현재 고품질 BBO 박막을 (111) 방향으로 증착하는 연구를 수행하고 있다.

Fig. 6. The resistivity ratio of trained (ρ_t) over untrained (ρ_{ut}) of Sm₂Ir₂O₇ and Nd₂Ir₂O₇ thin film as a function of temperature. Indication of insulating and metallic domain wall forming on Sm₂Ir₂O₇ and Nd₂Ir₂O₇ respectively.

Ir을 포함한 전이금속산화물은 매우 강한 스핀-궤도결합을 가진다. 따라서 스핀-궤도 결합과 띠 너비, 그리고 전자 간 상관효과 에너지 스케일들이 모두 비슷하여, 작은 외부 섭동만으로도 물질의 바닥상태를 변화시킬 수 있다. 특히 우리는 2008년 국내의 여러 연구진과 공동 연구를 통하여, Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1} 산화물들이 그 기저상태가 오비탈 각운동량이 아니라 전체 각운동량이라는 양자수로 표현되는 특이한 전자구조를 가진다는 것을 발견하였다.^[15,16] $J_{\text{eff}}=1/2$ 상태라고 불리는 이러한 기저상태는 강상관계 물질 분야에서 새로운 발현현상으로 널리 받아들여지고 있다.

이러한 발견을 기반으로 우리 연구 그룹은 위상 반금속 후보 물질인 pyrochlore 구조의 R₂Ir₂O₇ (R=란탄계열 원소)에 대한 조직적인 연구를 수행하고 있다. 특히 R₂Ir₂O₇에서 Ir sublattice의 전자들의 스핀의 방향이 정사면체의 대각선 방향을 향하는 특이한 자기 정렬을 선호하는 것으로 알려져 있다. 이러한 자기 정렬과 함께, 새로운 위상 상태가 나타날 수 있다는 이론적인 예측이 있다.^[10] 특히 Weyl semimetallic state에 가까운 상태에서는 특이한 위상상태에 의해 도메인이 금속성을 띠는 특성을 가질 수 있다는 것이 이론적으로 예측되었다.^[17] 최근 우리 연구 그룹에서는 Nd₂Ir₂O₇ Sm₂Ir₂O₇ 박막을 증착하는 것에 성공을 하였고, 두 종류의 다른 박막에서 서로 다른

REFERENCES

- [11] B. Yan *et al.*, Nat. Phys. **9**, 709 (2013).
- [12] G. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 226402 (2015).
- [13] D. Xiao *et al.*, Nat. Commun. **2**, 596 (2011).
- [14] H. G. Lee *et al.*, APL Mat. **4**, 126106 (2016).
- [15] B. J. Kim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 076402 (2008).
- [16] S. J. Moon *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 226402 (2008).
- [17] Y. Yamaji *et al.*, Phys. Rev. X **4**, 021035 (2014).

위상학적인 특성에 의한 도메인 전도성을 실험적으로 확인하였다. (그림 6)

인공초격자를 이용한 계면의 분광학적 특성 규명

본 연구 그룹에서는 산화물 박막과 이중구조를 직접 제작하는 연구 이외에도, IR, Raman, 타원분광학 등의 다양한 고체 분광학적 기법을 활용하여 계면에서 일어나는 물리현상을 연구하고 있다. 다만 원적외선에서 근자외선의 영역의 빛은 투과 깊이가 매우 깊어, 한 개의 계면을 가지고 연구를 수행하는 것은 거의 불가능하다. 따라서 인공초격자를 활용하여 유사한 계면들을 반복하여 만드는 경우, 고체분광학을 활용하여 다양한 물리 현상을 규명할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ 은 $J_{\text{eff}}=1/2$ 의 기저 상태를 가지고 있어 많은 연구가 진행되어 왔다. 이 물질군은 n 이 늘어남에 따라 준-이차원에서 삼차원에 가까워 가는데, 이를 이용하여 물질 내의 상호작용을 조절하는 것이 가능하다. 그러나 실제로 자연상태에서 $n=3$ 이상인 단결정은 불안정한데, 일본의 RIKEN 연구소에서 원자단위 수준의 제어를 통한 박막 제작을 통해 더 정밀하게 차원수를 조절할 수 있다는 것이 발표되었다. $n=1$ 인 경우의 초박막 구조를 그림 7(a)에서 볼 수 있다.^[18] 본 연구 그룹은 일본의 RIKEN 연구소와의 공동연구를 통해, 이처럼 인위적으로 격자구조를 변화시키는 것이 Ir 산화물의 전자구조에 어떠한 영향을 끼치는지 알아보았다.^[19]

원자 단위로 인위적으로 제작된 $[(\text{SrIrO}_3)_m/(\text{SrTiO}_3)]$ 초격자 박막은 두 가지 물질이 켜켜이 쌓인 형태를 가진다. 금속성의 IrO_2 층 사이에 절연체인 TiO_2 층을 끼워 넣으면 Ir 간의 상호작용을 억누르는 효과를 준다. 초격자가 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ 물질보다 좀 더 효과적으로 IrO_2 층을 나누기 때문에 초격자의 광학전도도가 더 낮게 나올 것이라고 생각되었다. 그러나 적외선 분광학 실험을 수행한 결과, 예상과 달리 초격자의 광학전도도가 벌크 시료보다도 더 높다는 것이 밝혀졌다. 이러한 특성을 자세히 연구하기 위하여, 우리는 저온 적외선 및 타원 분광학 측정으로 바닥상태에서의 광학 전도도를 측정하였고, 제일원리계산의 결과와 비교 분석함으로써 인공초격자의 밴드구조에서 계면이 미치는 영향을 알 수 있었다.

종합적인 연구결과, 초격자 구조에서 나타난 전자구조 변화에 IrO_2 층 사이에 끼워 들어간 TiO_2 층이 깊이 관여할 수 있다는 것을 밝혀냈다. (그림 7의 (b)-(c)) SrTiO_3 층의 전자 갭이 3 eV나 되기 때문에, 0.5 eV 근처의 전자구조에는 영향을 끼치지 않을 것으로 생각되었으나, 두 물질의 계면을 통해 전자가 이동할 수 있는 새로운 통로가 형성됨을 발견하였다. 그 결과,

Fig. 7. (a) Schematic diagrams of the crystal structures for the $m=1$ SL and Sr_2IrO_4 (b) Calculated optical conductivity of the $m=1$ SL and Sr_2IrO_4 . The DFT+U band structure of (c) the $m=1$ SL and (d) Sr_2IrO_4 .

IrO_2 층 내에서 전자 이동을 증가시키고 전자 상관관계를 줄이는 효과를 주었다.^[19]

전자 갭이 큰 물질을 초격자에서 장벽층으로 사용하는 것은 초격자 설계에 자주 활용되어 왔다. 그중 SrTiO_3 는 층상의 용이함과 격자상수의 호환성 덕분에 초격자 물질을 제작할 때 활용도가 높은 물질이다. $[(\text{SrIrO}_3)_m/(\text{SrTiO}_3)]$ 에서의 분광학 연구는 SrTiO_3 가 계면 효과를 통하여 전자구조를 미세하게 조정하는 데에 활용될 수 있음을 보였다. 이러한 연구는 향후 다양한 발현현상이 일어날 전자구조를 가지는 초격자 구조를 설계하는 데에 적용할 수 있을 것이다.

초고속 분광학 장치의 개발

마지막으로 산화물의 계면 현상 연구와는 거리가 있지만, 본 연구진이 개발하고 있는 펨토초(femtosecond) 영역의 초고속 고체분광학 장비에 대하여 잠깐 설명하고자 한다. 적외선, Raman, 타원 분광학 등의 방법으로 평형 상태에서의 물성을 탐구하는 것은 발현현상의 근원을 탐구하는 데에 매우 중요하다. 그러나 이러한 실험 방법은 다양한 자유도(전하, 스핀, 오

REFERENCES

- [18] J. Matsuno *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 247209 (2015).
- [19] S. Y. Kim *et al.*, Phys. Rev. B. **97**, 245113 (2016).

Fig. 8. Schematic diagram of orbital and spin orderings-dependent coherent phonon oscillations in Ca_2RuO_4 .

비탈, 격자 등)가 서로 상호작용하는 현상들이 동시에 감지하기 때문에, 강상관계 물질과 같이 복잡한 시스템에서는 각 자유도의 기여분을 구분하는 것이 굉장히 어렵다. 이러한 정역학 연구의 한계는 최근 각광을 받고 있는 들뜸-탐침 분광학과 같은 동역학 연구로 극복할 수 있다.

본 연구 그룹은 충북대의 김경완 교수와 공동으로 THz 및 적외선 영역에서 들뜸-탐침 연구를 수행할 수 있는 초고속 분광학 실험 장치를 개발하여 왔다. 이 장비를 활용하면, 펨토초 빛을 사용하여 순간적인 빛 자극에 의한 물질의 반응을 탐구할 수 있다. 물질의 전자구조 섭동의 효과는 물질의 반사율의 변화를 통해 모니터링이 가능하다. 즉, 섭동 이전과 이후의 반사율 변화에서 여러 가지 정보를 얻어낼 수 있다.

우리는 이러한 초고속 분광학 장비를 활용하여, 대표적인 모트(Mott) 절연체로 알려진 Ca_2RuO_4 에 관한 연구를 수행하였다. $4d$ 전이금속산화물인 Ca_2RuO_4 은 스핀 정렬, 오비탈 정렬, 금속-비금속 전이에 격자구조의 변화까지 다양한 현상이 공존

하는 흥미롭지만 또 복잡한 시스템이다. 그림 8에서 보여주는 바와 같이, 우리는 펨토초의 빛을 시료에 입사시켜, 포논 진동에 따라 변화하는 양을 측정하였다. 결맞음 포논 진동이라고 불리는 이러한 물리량을 푸리에 변환하면, 해당 물질의 라만 활성 포논모드와 그 섭동에 따른 변화를 알 수 있다. 우리는 스핀과 오비탈 정렬이 결맞음 A_g 포논 진동의 위상을 크게 바꾸며, 오비탈 정렬이 뒀에 따라 반전되기까지 한다는 것을 실험적으로 증명했다. (그림 8) 더 나아가 Ca_2RuO_4 시스템의 제일원리 계산을 통해 이러한 현상에 격자구조의 뒀틀림이 중요한 영향을 끼친다는 것을 밝혀냈다.

이러한 실시간 격자 진동의 물리적 변화는 이 연구에서 최초로 보고되는 것이고, 이에 대한 분석을 통해 구조 변화가 발현 현상에 미치는 영향에 대한 심도 깊은 탐구가 가능할 것으로 전망하고 있다. 더 나아가 박막과 같은 원자단위로 제어된 물질의 계면에서 일어나는 스핀 그리고 오비탈 정렬과 같은 다양한 발현 현상이 공존하는 복잡한 시스템의 연구에 최적의 실험 방법이기에도 도전적인 탐구를 이어가고 있다.

맺는 말

전이금속산화물의 계면과 같은 저차원계에서는 양자역학적 속박효과, 다른 물질과의 화학적 결합 등이 복합적으로 작용하여 다양한 발현현상과 덩치 시료에서는 나타나지 않는 새로운 물성이 나타날 수 있다. 원자단위 제어 기술을 통한 다양한 기능성 계면과 이종구조의 제작, 그에 대한 전기적, 역학적 조작성은 발현현상을 이해하는 데에 크게 기여할 것이고, 새로운 물성의 발견과 제어로 이어지며, 신소재의 개발에 응용될 것이다. 이러한 연구를 발판으로 미래 신산업으로 창출될 수 있는 독자적 핵심원천기술의 확보를 기대한다.