다강성 비스무트 페라이트 박막 연구 동향 및 전망

DOI: 10.3938/PhiT.23.045

이진홍·양찬호

Multiferroic Bismuth-Ferrite Thin Films: Progress and Perspectives

Jin Hong LEE and Chan-Ho YANG

Bismuth ferrite (BiFeO_3 ; BFO) has attracted much attention during the last decade, establishing its firm position as one of the most studied multiferroics. In particular, studies of epitaxial BFO thin films, in conjunction with advances in the formation of oxide heterostructure and in various microscopic techniques, have created a variety of research topics from atomic-scale to macroscopic properties. Here, we give a brief review of progress in research on BFO thin films and provide a perspective for future research.

비스무트 페라이트(BiFeO_3 이하 BFO)는 지난 10여 년간 대표적인 다강체 물질로서 많은 관심과 활발한 연구의 중심에 서왔다. 특히 커쥔기 성장시킨 BFO 박막 연구는, 산화물 이중 구조 및 각종 현미경 기술들의 빠른 발전과 접목하여, 원자 수준에서부터 거시적 물성에 이르기까지 다양한 연구 주제의 지속적 창출을 이루어내었다. 이번 소개의 글에서는 BFO 박막 연구와 관련한 주목할 만한 연구 결과들을 살펴보고, 앞으로의 연구 주제에 대한 전망을 기술하도록 하겠다.

도 입

BFO는 상온에서 강유전성과 반강자성을 동시에 가지는 단

저자약력

이진홍은 카이스트 물리학과 학부를 졸업(2009)하고, 현재 동 대학원에서 석박사 통합과정 대학원생으로 다강체 산화물 박막 연구에 매진하고 있다. 양찬호 교수는 포스텍 물리학과에서 박사 졸업(2005) 후, 미국 버클리 소재 캘리포니아 대학에서 박사후 연구원(2006-2009)을 거쳐, 현재 카이스트 물리학과에서 부교수로 재직 중이다. 청암과학펠로(2010)와 이원조교수(2010)에 선정된 바 있다. (chyang@kaist.ac.kr, <http://oxide.kaist.ac.kr>)

Fig. 1. Schematic diagram of the perovskite BFO unitcell. (from Ref. [3])

일상 다강체(single-phase multiferroics)이다. 특히, 이 두 가지 강성이 격자의 뒤틀림을 매개로 결합(coupling)되어 있어, 상온 자기전기 소자(magnetoelectric devices) 개발을 위한 기반 물질로 여겨지고 있다.^[1,2] 덩어리(bulk) BFO는 $R3c$ 공간군에 속하며 페로브스카이트 단위 세포(perovskite unit cell)가 $\langle 111 \rangle$ 결정축 방향으로 늘어나 있는 구조다(그림 1).^[3] BFO의 강유전성은 Bi^{3+} 이온의 $6s$ 준위에 존재하는 두 개의 전자들이 인접한 산소 이온들과 결합하거나 고립 쌍(lone pair)을 생성함으로써 나타나며, 유전 분극 방향은 페로브스카이트 단위 세포의 찌그러짐 방향과 일치하는 $\langle 111 \rangle$ 방향이고, 퀴리 온도(Curie temperature)가 약 1103 K이다. 상온에서 약 $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에 육박하는 큰 유전 분극 값을 가지며, 이는 기존에 알려진 특이 강유전성(improper ferroelectric) 물질들의 유전 분극보다 1000배 이상의 큰 값으로 현재 압전소자로 상용화되고 있는 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)를 뛰어넘는 크기이다. Fe^{3+} 이온의 $3d$

REFERENCES

- [1] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nat. Mater. **6**, 21 (2007).
- [2] J. T. Heron, D. G. Scholom and R. Ramesh, Appl. Phys. Rev. **1**, 021303 (2014).
- [3] H. Naganuma, in *Ferroelectrics - Physical Effects*, edited by M. Lallart (InTech, 2011), Chap. 16, p. 373.

오비탈 준위에 존재하는 다섯 개의 전자들이 최인접한 또 다른 Fe^{3+} 이온의 전자들과의 초교환(superexchange) 상호작용을 통하여 G형(G-type) 반강자성 정렬을 이루며, 반강자성 네엘 온도(Néel temperature)는 약 640 K로 알려져 있다. 이때, 자성용이축(magnetic easy axis)은 유전 분극 방향인 $\langle 111 \rangle$ 결정축에 수직인 (111) 평면상에 놓인다. G형 반강자성 정렬을 이룰 경우 인접한 스핀들이 서로 완전히 반평행해야 하지만 실제 덩어리 BFO에서는 스핀들이 완전히 반평행하지 않다는 것이 보고되었으며, 이때 생기는 경사진 자기 모멘트(canted magnetic moment)가 엇맞는 스핀 싸이클로이드(incommensurate spin cycloid)를 형성하여 약 64 nm의 긴 주기를 가지고 반복되는 초구조(superstructure)가 발견되었다.^[4,5]

켜쌓기 성장시킨 비스무트 페라이트 박막 연구의 시작

BFO의 역사는 1950년대 후반에 러시아 레닌그라드의 Smolenskii와 그의 동료들이 출판한 논문에서부터 시작되었다.^[4] 현시점에 이르기까지 BFO의 역사가 50년이 넘었음에도 고품질의 BFO 박막을 처음 안정화시키는데 성공한 것은 상당히 최근의 일이다. 2003년에 미국 버클리 대학의 Ramesh 교수가 이끄는 연구팀은 50~500 nm의 두께를 가지는 단일상의 BFO 박막을 스트론튬 티타네이트(SrTiO_3 이하 STO) (001) 기판 위에서 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition)을 이용하여 켈쌓기 성장(epitaxial growth)시키는데 성공하였는데,^[6] 이 연구결과는 당시 그 존재 자체가 희박했던 상온 다강체의 좋은 예가 되어 다강체 연구를 폭발적으로 증가시켰으며, 큰 유전분극을 가지는 BFO를 기반으로 한 상온 자기전기 소자의 개발 가능성을 화두로 던졌다. 또한, 후에 BFO 박막 연구의 큰 흐름을 이루는 기판의 부적합 변형 효과(misfit strain effect)에 의한 새로운 다강성 BFO 상(phase) 연구에 대한 논점을 제시하였다는 점을 고려할 때, BFO의 역사에서 큰 의미를 가진다고 할 수 있다.

비스무트 페라이트의 반강자성과 자기전기 효과

다양한 페로브스카이트 산화물 기판 위에서 켈쌓기 성장을 통한 고품질 BFO 박막의 합성이 가능해지면서 자연스럽게 BFO 박막을 기반으로 한 자기전기 효과 구현에 대한 주제가 초점이 모아지게 되었다. 그렇다면 BFO의 반강자성으로부터 어떻게 자기전기 효과를 얻어낼 수 있을까? 이 문제에 대한 돌파구를 찾기 위해 BFO와 다른 자성 물질을 혼합한 나노복합소재(nanocomposite) 연구를 비롯하여 BFO와 강자성 금속

Fig. 2. (a) PEEM and (b) PFM images of an identical area. (c) PEEM and (d) PFM images of the selected area after inducing ferroelectric domain switching inside a yellow dotted box. Circle 1 and 2 indicate the regions where 109° domain switching occurred, and circle 3 and 4 indicate the regions where 71° and 180° domain switching occurred, respectively. By applying an external electric field along the [00-1] direction, a ferroelectric polarization along [111] direction (e) can be switched to a one of downward polarizations through 180° switching (f), 109° switching (g), and 71° switching (h). Antiferromagnetic easy axis which is perpendicular to each spontaneous polarization and within the growth plane can be switched to another axis only via the 109° domain switching. (from Ref. [11])

의 다층(multilayer) 박막에서의 계면(interface) 연구 등 다양한 해법들이 제시되었다.^[1,2,7-9] 그 중에서도 현재까지 심도 있게 연구되고 있는 방법은 BFO와 강자성 금속간의 계면을 이용한 자기전기 효과 구현법이다. 기존에 그 물성이 잘 알려져 있는 강자성 금속 층과 BFO 층으로 이루어진 다층 박막을 성장시키면 강자성 층과 반강자성 층 사이에 계면이 형성되는데, 이 계면에서 발생하는 층간 교환 결합력(interlayer exchange coupling)을 매개로 BFO 층에서 일어나는 자성용이축의 변화를 인접한 강자성체에 전달하여, 최종적으로 강자성체의 바닥 상태를 변화시키는 일련의 과정을 거쳐 자기전기 효과를 발현하게 된다.

그렇다면 우리는 어떻게 BFO 박막에서 자성용이축 스위칭을 제어할 수 있을까? 그림 2(a)-2(d)에서와 같이 강유전성 구역 스위칭(ferroelectric domain switching)이 일어나기 전후로 선편광 엑스선을 이용한 광전자 현미경(photoemission electron

REFERENCES

- [4] G. Catalan and J. F. Scott, Adv. Mater. **21**, 2463 (2009) and references therein.
- [5] D. Khomskii, Physics **2**, 20 (2009).
- [6] J. Wang *et al.*, Science **299**, 1719 (2003).
- [7] H. Zheng *et al.*, Adv. Mater. **18**, 2747 (2006).
- [8] Y. H. Chu *et al.*, Nat. Mater. **7**, 478 (2008).
- [9] P. Yu, Y. H. Chu and R. Ramesh, Phil. Trans. R. Soc. A **370**, 4856 (2012).

Fig. 3. Above-gap photovoltage in a BFO thin film on orthorhombic (110) DyScO₃ substrate. Schematics for a pair of coplanar electrodes parallel to stripe domain walls (a) or perpendicular to the domain walls (b). (c) and (d), The corresponding current (*I*) - voltage (*V*) curves at dark or light illumination cases. The current path perpendicular to the domain walls results in a large above-gap photovoltage. (from Ref. [13])

microscopy 이하 PEEM) 이미지를 측정하여 위치별 자성용이축 방향을 확인하고, 동일한 영역에 대한 압전감응 힘 현미경 (piezoresponse force microscopy 이하 PFM) 이미지를 얻어 강유전성 구역들을 대응시켜보면, 각각의 강유전성 구역에서 유전 분극 방향과 자성용이축 방향의 관계를 알 수 있다. 이와 같은 연구를 통하여 덩어리 BFO에서 유전 분극에 수직한 평면상에 놓여있는 자성용이축들의 겹친(degenerate) 에너지 준위가 기관의 부적합 변형 효과에 의해 추가적으로 분리되는 것이 밝혀졌고, 특히 압축 변형된 BFO 박막의 자성용이축은 압축 변형이 작용하는 결정축과 평행하게 선택된다는 사실이 확인되었다.^[2,10,11] 박막의 면내(in-plane) 결정축인 [100]와 [010] 방향으로 동등한 압축 변형을 받는 BFO/STO(001) 박막의 경우, 가능한 자성용이축 방향은 존재하는 모든 8가지의 <111> 강유전성 구역들에 대하여 [110]와 [-110] 방향만 가능하게 된다. 이때, 그림 2(e)-2(h)에서와 같이 존재하는 모든 강유전성 구역 스위칭과 그에 대한 자성용이면(magnetic easy plane)의 변화를 생각해보면, 유전 분극이 회전하는 정도에 따라 71°와 109° 그리고 180° 스위칭이 존재하고 이 중에서 71°와 109° 스위칭만이 면내 자성용이면 방향에 변화를 가져오게 된다. 일반적으로 구역의 변형 상태(strain state)를 바꾸지 않는 180° 관계의 강유전성 구역들은 스위칭 전후로 똑같은 자성용이축을 공유하기 때문에 자기전기 효과에 기여하지 못한다.^[12] 추가적으로 면내 압축 변형을 고려하면 자성용이면 내에서도 면내 방향에 평행한 자성용이축이 선택되므로 BFO/STO(001) 박막 내에서는 109° 스위칭을 유도하면 면내 자성용이축 방향을 제어할 수 있고, 이를 통해 BFO 박막과 교환 결합되어 있는 강자성 층의 면내 자기 모멘트를 제어할 수 있다.^[8]

Fig. 4. Electrically switchable photocurrent devices. PFM images after applying in-plane electric fields to (a) BFO/STO(110) and (b) BFO/STO(001) samples. (c) Hysteresis loops showing the relationship between the short-circuit current and poling voltage. A series of scanning short-circuit current images sequentially measured for an identical region after applying in-plane voltages across coplanar electrodes for (d) BFO/STO(110) and (e) BFO/STO(001) samples. (from Ref. [15])

비스무트 페라이트 박막의 광기전력 및 광전류 현상들

자기전기 스위칭이라는 큰 연구 흐름 이외에도 흥미로운 물리 현상들이 커썬기 성장시킨 BFO 박막에서 발견되었고 많은 연구들을 파생시켰다. 그 중에서 대표적인 현상들을 소개하겠다.

디스프로슘 스칸다이트(DyScO₃) 기관 위에 성장시킨 BFO 박막에서 나타나는 띠틈보다 큰 열린회로전압(open-circuit voltage) 및 새로운 광기전력 메커니즘의 발견을 들 수 있다. 박막에 빛이 조사되는 상황에서 정렬된 71° 강유전성 구역벽들을 가로지르는 방향으로 열린회로전압을 측정했을 때 약 16 V에 육박하는 전압이 측정되었고, 반면에 구역벽들에 평행한 방향으로 열린회로전압이 측정되지 않았지만 구역벽들을 통해 전류가 흐르는 것을 측정할 수 있었다. 열린회로전압은 측정단 사이에 있는 구역벽들의 개수에 비례하는 것이 실험적으로 밝혀졌고, 그에 대한 메커니즘이 소개되었다[그림 3 참조].^[13]

또한 유전 분극 스위칭을 이용한 광전류 제어 가능성에 대한 연구 결과도 흥미롭다. 유전 분극이 정렬되어 있는 영역 내

REFERENCES

- [10] C. Ederer and N. A. Spaldin, Phys. Rev. B **71**, 060401(R) (2005).
- [11] T. Zhao *et al.*, Nat. Mater. **5**, 823 (2006).
- [12] S. Baek *et al.*, Nat. Mater. **9**, 309 (2010).
- [13] S. Y. Yang *et al.*, Nat. Nanotechnol. **5**, 143 (2010).

Fig. 5. (a) Phase diagram of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ films grown on STO(001) substrates. (b) Phase diagram of rare-earth-substituted BFO films. A black line indicates the structural phase boundary between the rhombohedral and orthorhombic BFO. (from Refs. [16] and [17], respectively)

에 빛을 조사하게 되면, 전류를 흘리는 방향이 유전 분극 방향에 평행한지 혹은 반평행한지에 따라 저항값이 달라지는 유사 다이오드(diode-like) 특성이 BFO 박막에서 보고되었다. 전기장을 인가하여 유전 분극 방향 및 광전류 특성을 제어할 수 있다는 점은 광전자 소자에 응용될 수 있겠다(그림 4 참조).^[14,15]

산소 결핍과 전자 전도성 제어

다강체 BFO에 화학적 치환(chemical substitution)을 하게 되면 첨가되는 도펀트(dopant)의 이온 특성 및 페로브스카이트 단위 세포 내 치환 위치에 따라 BFO의 전기성 및 자성 거동이 달라질 것이 예측되며, 현재까지 다양한 도펀트가 첨가된 BFO에 대한 상도표 연구가 이루어졌다(그림 5 참조).^[16]

BFO 박막에 칼슘 이온을 도핑하게 되면 전기장을 통하여 BFO의 전기 전도성을 제어할 수 있다는 흥미로운 결과가 2009년에 보고되었다.^[17] BFO에 칼슘을 도핑하면 자발적으로 산소 결핍(oxygen vacancy)이 형성된다. 산소 결핍은 철 이온의 원자가 상태를 Fe^{3+} 로 유지시키고 양공 운반자(hole carrier)를 상쇄시키는 효과를 주며, 전기장을 인가하여 공간적으로 그 농도 제어가 가능하다. 이를 통해 박막 내 특정 영역의 전기 전도성을 제어할 수 있음이 보고되었다(그림 6 참조). 또한, 대략 20% 이상의 칼슘을 박막에 도핑하게 되면 자발적으로 산소 결핍 정렬이 일어난다. 최근 산화물 연구에서 산소 결핍과 관련한 다양한 연구 주제가 파생되고 있는 것을 감안할 때, 칼슘 이온 도핑된 BFO 산화물은 복잡다단한 전기화학적 현상의 이해, 그리고 산소 결핍과 자성, 강유전성, 혹은 전자 전도를 비롯한 여타 기능성과의 연관성을 탐험할 수 있는 흥미로운 기반 물질로 여겨진다.

Fig. 6. A schematic for electrical tunability of electronic conduction of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ films. Oxygen vacancies are spontaneously created in as-grown Ca-doped BFO films to maintain the Fe^{3+} valence state. Oxygen vacancy donors cancel out the role of Ca acceptors keeping the insulating state in as-grown films. However, an inhomogeneous distribution of oxygen vacancies can be achieved by applying an electric field, thereby producing a p-n diode-like feature in electronic conduction. The oxygen-vacancy-accumulated region becomes a n-type semiconductor while the opposite region becomes a p-type semiconductor. (from Ref. [17])

유사 정방정계 비스무트 페라이트의 발견 및 동반 상전이 현상

BFO 박막 연구는 2009년에 이르러 큰 전환점을 맞이하게 된다. 강한 압축 변형이 작용하는 BFO 박막에서 기존에는 보고된 바가 없는 BFO의 새로운 다강성 상이 발견되었기 때문이다.^[18,19] 페로브스카이트 단위 세포를 기준으로 했을 때 격자 변수가 3.965 Å인 BFO를 격자 변수가 상대적으로 작은 3.789 Å인 란타넘 알루미늄에이트(LaAlO_3 이하 LAO) 기판 위에 켜쌓기 성장시키면 c축 격자 변수가 약 4.655 Å로 굉장히 늘어난 유사 정방정계 BFO(tetragonal-like BFO 이하 T-BFO)가 안정화 되는데, 이때 c축 격자 변수와 a축 격자 변수의 축비율(axial ratio) c/a 는 1.27이다. 이는 격자 변수가 3.905 Å인 STO 기판 위에 BFO 박막을 성장시켰을 때 나타나는 유사 마름모꼴 BFO(rhomboidal-like BFO 이하 R-BFO)의 축비율이 1.07라는 점을 고려하였을 때 굉장히 큰 값임을 알 수 있다(그림 7 참조).^[19] 놀랍게도 T-BFO가 c축에 가까운 방향으로 약 $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에 육박하는 유전 분극을 가질 것이라는 제일 원리 계

REFERENCES

- [14] W.-M. Lee *et al.*, Adv. Opt. Mater. **24**, 49 (2012).
- [15] J. H. Sung *et al.*, NPG Asia Mater. **5**, e38 (2013).
- [16] C.-H. Yang *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 15953 (2012).
- [17] C.-H. Yang *et al.*, Nat. Mater. **8**, 485 (2009).
- [18] H. Béa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 217603 (2009).
- [19] R. J. Zeches *et al.*, Science **326**, 977 (2009).

Fig. 7. Stabilization of the super-tetragonal-like BFO phase called T-BFO. (a) X-ray diffraction 002 peaks of BFO/STO(001), BFO/LAO(001), and BFO/YAlO₃(110) samples. The T-BFO with a highly-elongated *c*-axis lattice parameter can be synthesized by growing BFO on LAO and YAlO₃ substrates. High resolution scanning transmission electron microscopy images for (b) T-BFO and (c) R-like BFO regions. (d) The areal and volumic fractions of R-like BFO regions nucleated with increasing film thickness in BFO/LAO and BFO/YAlO₃ samples. (from Ref. [19])

산 결과가 보고되었으며,^[20] 덩어리 BFO와 마찬가지로 G형 반강자성이 존재함이 입증되어 새로운 상온 다강성 상으로서 많은 관심을 받게 되었다.^[18]

거대 축비율을 가지는 다강성 T-BFO 박막에 대한 기초적 물성 연구의 일환으로서, 본 연구실과 국내외 공동연구팀은 T-BFO 박막의 구조 상전이 온도도와 유전 분극 전환 상전이 온도 그리고 반강자성 네엘 온도를 조사하였다(그림 8 참조). 구조 상전이 온도의 경우 엑스선 회절 기법으로 *c*축 격자 변수의 온도 의존성을 조사하여 약 380 K에서 일차(first-order) 구조 상전이가 일어남을 확인하였다. 또한, 이 상전이 온도를 전후로 하는 상온(303 K)과 고온(473 K)에서 엑스선 역격자 공간 지도(reciprocal space map) 분석을 통하여 T-BFO의 페로브스카이트 단위 세포 구조가 상온과 고온에서 모두 단사 결정계(monoclinic system)에 속하며 그 거울 대칭면(mirror plane)이 상온에서는 [100] 결정축과 평행하게 놓이지만 고온에서는 45° 회전하여 [110] 결정축과 평행하게 놓인다는 사실을 알아냈다. 온도별 전기 용량(capacitance) 측정에서도 약 380 K에서 유전 비정상(dielectric anomaly)을 관찰하였고, 압전감응 힘 현미경을 이용한 강유전성 구역 측정을 한 결과 T-BFO의 유전 분극 방향은 상온과 고온에서 측정된 거울 대칭면 내에 놓인다는 것을 확인하였다. 이는 구조 상전이와 함께 유전 분극 전환 상전이가 일어남을 의미한다. T-BFO 박막

Fig. 8. Concurrent transition of antiferromagnetic order and reorientation of ferroelectric polarization in T-BFO. (a) First-order structural transition observed in the temperature-dependent *c*-axis lattice parameter measurement. (Inset) Dielectric anomaly occurs at the same temperature. (b) Temperature-dependent integrated intensities of magnetic linear dichroism indicating that a Néel temperature (*T_N*) is near room temperature for T-BFO. It is much suppressed as compared with that of R-BFO. The crystalline structure of T-BFO is *M_C*-type monoclinic below *T_N* (c) and *M_A*-type monoclinic above *T_N* (d). (from Ref. [21])

의 반강자성 상전이 온도를 조사하기 위해서 엑스선 흡수 분광법으로 철의 엘 흡수궤(Fe *L*-absorption edge)에 대한 자기 선편광 이색성(magnetic linear dichroism)을 온도별로 조사하였고, T-BFO의 반강자성 네엘 온도도 다른 상전이 온도와 마찬가지로 약 380 K임을 확인하였다. 덩어리 BFO의 네엘 온도가 약 640 K인 것을 고려하면, T-BFO의 네엘 온도가 상당히 많이 낮아진 것을 알 수 있다. 우리는 산소의 케이 흡수궤(O *K*-absorption edge)에 대한 엑스선 흡수 스펙트럼 조사를 통하여 T-BFO의 산소 팔면체(octahedron) 내 Fe³⁺의 위치가 중심에서 *c*축 방향으로 치우침과 동시에 *ab*면의 Fe-O-Fe 결합 각이 180°에서 많이 벗어나게 되어 철 이온간의 초교환 세기가 감소할 것을 추측할 수 있었고, 이로 인하여 T-BFO의 네엘 온도가 낮아짐을 설명하였다. 종합해보면, 약 380 K에서 T-BFO의 유전 분극 전환 상전이가 반강자성 상전이와 동시에 일어남을 관측한 것이고, 이와 같은 강유전성과 반강자성의 동

REFERENCES

- [20] A. J. Hatt, N. A. Spaldin and C. Ederer, Phys. Rev. B **81**, 054109 (2010).
- [21] K.-T. Ko *et al.*, Nat. Commun. **2**, 567 (2011).

Fig. 9. Thickness-dependent AFM images and height-distribution histograms of BFO/LAO (001) thin films. It shows expansion of the mixed-phase area with increasing film thickness. (from Ref. [22])

반 상전이 현상은 지금까지 고유 강유전체(proper ferroelectrics)에서는 보고된 바가 없는 독특한 현상이다. 이 현상은 T-BFO가 강한 스핀-격자 결합(spin-lattice coupling)을 나타내는 물질이라는 사실을 의미하며 T-BFO를 기반으로 한 상온 자기전기 소자의 구현 가능성을 제시한다는 점에서 중요한 발견이라 할 수 있다.^[21]

압축 변형 구동된 조성상경계의 발견 및 그 물성 연구

R. J. Zeches의 논문에서는 T-BFO의 발견과 더불어 압축 변형 구동된 조성상경계(compressive-strain-driven morphotropic phase boundary 이하 MPB)의 발견 또한 보고하였는데,^[19] 이 MPB 영역의 물성과 제어에 관한 많은 후속 연구가 이어졌다. T-BFO는 준안정상(metastable phase)으로 BFO/LAO 박막에서와 같이 큰 압축 변형이 작용하는 상황에서만 안정화될 수 있는데, 일반적으로 박막의 두께가 두꺼워지면서 기판의 부적합 변형 효과의 세기가 감소하므로, 약 40 nm보다 두꺼운 BFO/LAO 박막 시료에서는 단일상으로 존재하기 힘들어진다. 결과적으로 박막이 두꺼워지면 변형 풀림(strain relaxation)이 일어나게 되고, 원자 힘 현미경(atomic force microscopy, 이하 AFM)을 이용하여 박막 표면 이미지를 얻을 경우에 그림 9와 같이 넓은 T-BFO 영역의 군데군데에 혼합상(mixed phase) 영역이 나타나는 것을 확인할 수 있다.^[22] 이 혼합상 영역에는 두 가지 BFO 상이 추가적으로 나타나는데, 하나는 c 축 격자 변수가 덩어리 BFO에 가까운 유사 마름모꼴 R-BFO이고, 다른 하나는 c 축 격자 변수가 T-BFO와 R-BFO의 중간 정도 되는 S-BFO이다.^[23] 이처럼 c 축 격자 변수의 차이가 굉장히 큰 상들이 공존하는 MPB 영역에서는 강한 변전 효과(flexoelectric effect)가 예상되며 박막에 전기장을 인가하여 순수 T-BFO 영역에 MPB 영역을 쓰고 지울 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 추가적으로 MPB 영역의 세부적인 연구를 통하여 거대 전기역

Fig. 10. Deterministic control of straight stripe mixed-phase nanostructures. (a) Phase boundaries between T-BFO and R-like BFO phases can be aligned by scanning a rectangular region using a biased conductive AFM tip. The resultant alignment can be determined by an effective in-plane electric field corresponding to the slow scan direction of tip. (b) The surface areal fractions of competing phase boundary regions were investigated as a function of tip scanning direction. (c) Possible mixed-phase nanostructures with in-plane polarizations of constituent phases. (from Ref. [27])

학 반응(colossal electromechanical response) 및 강화된 자기 모멘트 등과 같은 흥미로운 현상들이 보고되었다.^[24-26] MPB 영역의 특성을 제어하기 위한 연구의 일환으로, T-BFO 박막에 란타넘을 5% 도핑하게 되면 MPB의 길이가 100배 이

REFERENCES

- [22] C.-S. Woo *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 054417 (2012).
- [23] C. Beekman *et al.*, Adv. Mater. **25**, 5561 (2013).
- [24] J. X. Zhang *et al.*, Nat. Nanotechnol. **6**, 98 (2011).
- [25] A. R. Damodaran *et al.*, Adv. Mater. **23**, 3170 (2011).
- [26] Q. He *et al.*, Nat. Commun. **2**, 225 (2011).

Fig. 11. Phase separation of R-BFO and O-BFO in a tensile strained BFO (110) film on a GdScO_3 substrate. (a) X-ray absorption spectra of R-BFO and O-BFO when the light polarization of a σ -polarized incident light is parallel to the [001] crystal-line axis. (b) Out-of-plane and (c) in-plane PFM images of a selected region. Needle-shaped O-BFO regions appear between R-BFO matrices. (d-g) PEEM contrasts representing an x-ray linear dichroism for various light polarizations. The determined relationship between the magnetic easy axis and electric polarization of (h) R-BFO and (i) O-BFO. (from Ref. [29])

상 길어지며 전기장으로 그 방향을 제어할 수 있다는 결과가 보고되었다(그림 10 참조).^[27]

직방정계 비스무트 페라이트 및 인장 변형 구동된 조성상경계의 발견

강한 압축 변형의 반대편 영역인 강한 인장 변형된 박막에서는 직방정계 BFO(orthorhombic BFO 이하 O-BFO)가 안정화됨이 2012년에 보고되었다. 페로브스카이트 단위 세포의 격자 변수가 4.01 Å인 네오디뮴 스칸다이트(NdScO_3) 기판 위에 BFO를 켜쌓기 성장시키면 인장 변형에 의하여 면내 방향으로 단위 세포가 늘어나 있는 O-BFO가 안정화되는데, O-BFO는 T-BFO와는 다르게 박막의 면내 <110> 결정축 방향으로 유전 분극이 놓이며 자성용이축 또한 박막의 면외(out-of-plane) 방향으로 돌아가 있는 다강성 상이라는 것이 알려졌다.^[28] 그렇다면 T-BFO 박막에서 나타나는 MPB 영역에 대응되는 O-BFO 박막의 MPB 영역도 존재할까? 이에 대한 해답으로 페로브스카이트 단위 세포의 (110)면 방향의 평균 격자 변수가 4.014 Å인 가돌리늄 스칸다이트(GdScO_3 이하 GSO) (110) 기판 위에서 BFO 박막을 켜쌓기 성장시키면, R-BFO와 O-BFO가 한 박막 내에 공존하는 상분리(phase separation)가 일어나고 전기적으로 상호간의 스위칭이 가능하다는 사실이 밝혀졌다. 이 시료를 압전감응 힘 현미경으로 분석한 결과, 넓은 R-BFO 사이에 바늘모양의 O-BFO 영역이 나타났고 전기장을 가하면 이 바늘모양의 O-BFO 영역이 확장하다가 더 강한 전기장을 가하면 다시 R-BFO로 스위칭되는 것이 보고되었다. 선풍광 엑스선 입사 방향에 따른 철의 엘 흡수 끝에 대한 자기 선풍광 이

색성 광전자 현미경 이미지들을 분석한 결과 R-BFO와 O-BFO의 면내 자성용이축이 서로 90° 차이를 보였다(그림 11 참조). 결과적으로 강한 인장 변형된 BFO (110) 박막에서 일어나는 R-BFO와 O-BFO의 상 경쟁(phase competition)을 토대로 자기전기 스위칭을 얻어낼 수 있음이 밝혀진 셈이다.^[29]

전 망

지금까지 BFO 박막 연구를 통해 연구자들은 다양한 상태들을 발견했고, 그들의 혼합상 영역이 존재함을 확인하였으며, 덩어리 BFO 혹은 더 나아가 현존하는 다른 산화물들과 차별되는 흥미로운 현상들을 연구해왔다. 이와 같이 축적된 지식을 토대로 앞으로의 BFO 박막 연구 방향에 대하여 전망해본다.

우선 박막에서 새롭게 발견된 T-BFO의 동반 상전이 현상은 이 물질에서 스핀-격자 상호작용이 중요하게 발현되고 있음을 시사한다. 이러한 배경에도 불구하고, 의미 있는 자기전기 스위칭에 관한 연구는 더딘 상태이다. 이를 위한 유망한 접근방법으로 BFO의 강유전성 혹은 반강자성 상전이에 독립적으로 영향을 줄 수 있는 화학적 조절 방법을 고안하여, 도핑된 T-BFO 박막의 상도표를 체계적으로 연구하는 것이다. 동반 상전이 온도가 상온 근처에 있고, 다수의 질서 매개변수가 존재하는 상황에서, 흥미로운 열역학적 특이점의 발현을 기대할 수 있다. 이는 새로운 개념의 상온 자기전기 소자의 실현을 위한 바탕이 될 것으로 믿는다. 또한 동반 상전이 온도 아래에서도 다양한 포논 및 중성자 자성 피크의 변화가 보고된 바 있지만,^[30] 그 근원에 대해서는 밝혀지지 못하였다. 철이온이 산소 팔면체의 중심에서 크게 벗어나 큰 Fe-O-Fe 결합각 구부러짐을 보이고 있기에,^[21] 강한 전자 상호작용 효과(U/t)와 큰 Dzyaloshinskii-Moriya 상호작용이 공존하는 시스템이며, 저온에서는 흥미로운 자성상태의 발현이 예상된다.

강한 변전 효과(flexoelectric effect)가 존재하는 MPB 영역에서의 강유전성 및 전기 역학적 현상의 이해, 전자의 거동, 광학적으로 여기된 전자-양공 쌍의 분리에 대한 이해는 초보적인 단계이다. 변형 구배(strain gradient)가 극한 상황(10^7 m^{-1})에 놓여있는 MPB 영역은 대칭성 파괴로 인하여 단위 세포를 정의할 수 없으며, 강한 불박이 전기장(built-in electric field)의

REFERENCES

- [27] K.-E. Kim *et al.*, NPG Asia Mater. **6**, e81 (2014).
- [28] J. C. Yang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 247606 (2012).
- [29] J. H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 140101(R) (2014).
- [30] K.-Y. Choi *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 132408 (2011).

존재, 오비탈 각 운동량의 비소멸, 이와 관련한 흥미로운 스핀-격자 상호작용의 결과들이 기대된다.^[31] 광학적 응용측면에 있어서도 이온 간의 오비탈 겹침 세기의 증대와 구조의 비등방성으로 인하여 광학적 흡수율의 현격한 증가와 빛 편광 의존성이 예상된다. 이는 응용적인 측면에서 마이크로미터 크기의 전기적으로 작동하는 빛 편광 측정 센서의 구현을 상상케 한다.

특정한 나노 스케일 도메인 구역에서의 전기 전도 현상은 최근 주목받고 있는 강성 물질에서의 위상학적 구조의 한 예로서 도핑, 변형 등의 조정을 통한 새로운 기능성 연구의 시발점이 될 것이다. 특히 칼슘 이온 도핑된 BFO 박막에서 산소 결핍과 관련한 이온 및 전자 수송현상과 그 제어 가능성에 대한 연구는 아직 개념 전달 수준에 머물러 있다. 양공 도핑된 BFO의 전자 전도성에 관한 보다 체계적이고 정량적인 연구가 요구되며, 하나의 강상관 전자계로서 새롭고 기발한 전기 전도성의 발현이 기대된다.

BFO는 여타 다강체에 비해서 탁월한 강유전성을 보이고 있어, 비납계 FRAM 소자의 기반물질로도 연구되고 있다. 비교적 낮은 띠틈(~ 2.8 eV)과 비스무트 휘발성 등에 기인한 누설 전류는 여전히 풀어야 할 현실적 문제이며, 다양한 도핑 연구를 통하여 극복을 위한 노력이 지속되고 있다. 기능성 산화물 박

막의 실제 응용을 위해서는 실리콘 기반 소자와의 융합이 요구되며, 실리콘 기판 위에 고품질 BFO 에피박막 증착 연구도 진행되고 있다.

이처럼 BFO 박막은 기초 및 응용 연구를 아울러 지금까지 존재하지 않았던 새로운 물리적 환경을 제공하는 본보기 물질로서 그 연구가치가 높다. 자성, 강유전성, 강탄성, 산소 결핍, 전자 전도성 등이 복잡하게 얹혀 있고, 다양한 준안정한 상태들의 출현과 상 분할(phase separation)이 빈번하게 나타나는 흥미로운 시스템이다. 이러한 많은 BFO 관련 연구가 최근 몇 년 내에 이루어진 것으로, 앞으로 BFO 박막 연구는 더욱 활발히 지속될 것으로 전망한다. 이번 소개의 글에서는 BFO와 다른 물질과의 이종접합을 통한 다양한 계면 연구를 미미하게 다루었으나, 이 또한 대단히 유망한 연구 분야이다. 현재 연간 600여 편의 새로운 논문이 출판되고 있는 상황에서 저자들이 익숙한 몇 가지 발견들에 초점을 맞추었을 뿐임을 밝힌다. 앞으로도 많은 연구자들이 BFO 박막 연구를 통해 상온 다강체 및 산화물 관련한 인류의 지적 호기심 해결과 가치 창출에 이바지할 수 있기를 기원하며 글을 마친다.

REFERENCES

- [31] S. R. Park *et al.* Phys. Rev. Lett. **107**, 156803 (2011).