수직으로 정렬된 산화물 이종접합 박막의 성장과 응용

DOI: 10.3938/PhiT.27.020

이신범·박성균

Growth and Applications of Vertically Aligned Oxide Heterostructure Films

Shinbuhm LEE and Sungkyun PARK

Oxide heterostructure films have given new opportunities for obtaining material properties that do not exist in individual oxide films. According to the stacking direction, we can classify oxide heterostructure films as laterally aligned or vertically aligned heterostructure films. In this review, we will focus on recent progress in research on vertically aligned oxide heterostructure (VAOH) films and discuss their future perspectives. In VAOH films, oxide nanocolumns with diameters smaller than 100 nm are self-assembled in an oxide matrix. This unique structure provides several knobs for tuning the properties of materials, even in micrometer-thick films. We will demonstrate the coexistence of two properties in one films: strain tuning of nanocolumns given by the matrix and interfacial coupling between nanocolumns and the matrix. We will discuss intriguing applications that will show enhanced performances via VAOH films.

수직으로 정렬된 산화물 이종접합 박막의 소개

지금까지 많은 연구가 이루어진 수평으로 정렬된 이종접합

저자약력

이신범 교수는 2011년 서울대학교 물리학과에서 박사학위를 취득하였다. 2012년부터 케임브리지 대학교 박사후 연구원, 2014년부터 오크리지 국립연구소 박사후 연구원 동안 산화물 박막의 성장과 물성을 연구하였다. 2016년 6월부터 현재까지 대구경북과학기술원의 신물질과학전공 교수로 재직하고 있다.(lee.shinbuhm@dgist.ac.kr)

박성균 교수는 2001년 미국 아리조나대학교 물리학과에서 박사학위를 취득하였다. 2001년부터 미국 로스알라모스 국립연구소 박사후 연구원, 2006년부터 한국기초과학지원연구원 선임연구원을 거쳐 2008년부터 현재까지 부산대학교 물리학과 교수로 재직하고 있다. 최근에는 X-선과 중성자를 이용하여 산화물 박막의 표면 및 계면 특성을 연구하고 있다.(psk@pusan.ac.kr)

Fig. 1. Schematics of LAOH (top) and VAOH (bottom) films.^[1]

(laterally-aligned heterostructure, LAH) 박막은 두 개의 서로 다른 물질을 박막 형태로 쌓아서 얻는다. 다른 물성을 가진 물질을 조합해서 LAH 박막을 제작하면 각각의 물성이 모두 나타나는 하나의 박막이 가능하고, 계면에서는 각 층의 물질에서는 존재하지 않는 새로운 물성이 발현되기도 한다. LAH 박막은 현대 기술의 발전에 많은 기여를 하였다. III-V 족 반도체의 이종 접합 구조로 이루어져 있는 광다이오드와 레이저 등이 대표적인 예이다. 2000년도 노벨물리학상은 반도체 이종접합 구조를 이용하여 초고속 광전소자를 개발한 과학자들에게 수여가 되었으며, 그들 중 Herbert Kroemer 교수는 노벨상을 수상한 직후 강연에서 “The interface is the device.”라며 이종접합 박막 계면의 중요성을 강조하였다. 이러한 관점에서 그림 1과 같이 산화물을 이용한 수평으로 정렬된 이종접합(laterally-aligned oxide heterostructure, LAOH) 박막의 개발과 물성에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 일례로, 2004년 미국 Bell 연구소에서는 부도체인

REFERENCES

- [1] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd and R. Ramesh, Science 303, 661 (2004).

Fig. 2. Observation of VAOH surface by conducting atomic force microscopy.^[4,5]

LaAlO₃와 SrTiO₃를 접합할 경우에 예상치 못하게 전도성을 가진 시스템이 구현되는 것을 발견하였다.^[2] 그 후에 다양한 연구를 통해서 여러 가지 종류의 LAOH 박막의 계면에서 초 전도성, 강자성, 오비탈 재배열(orbital reconstruction), 높은 이온 전도도가 발견되었다. 이러한 LAOH 박막은 새로운 물리에 대해서 논할 수 있는 흥미로운 시스템으로 많은 관심을 받고 있다.

하지만, LAOH에서는 계면이 물질 밖으로 노출되어 있지 않아서, 물성의 원인을 밝혀내기 위해서는 박막에 손상을 주면서 측정 샘플을 제작해야 하는 파괴 분석법을 이용하거나 긴 침투 깊이를 가지는 기술들을 사용해서 간접적으로 측정해야만 하는 단점이 있다. 예를 들어, 2008년에 LaAlO₃와 SrTiO₃의 LAOH 박막을 둘로 쪼갬 후에 전도성 원자힘 현미경(conducting atomic force microscopy)을 이용하여 계면을 관찰함으로써 전도성이 계면에 한정되어 있는 것을 확인하였다.^[3] 만일 이종접합 박막이 수직으로 정렬되어서 각각의 상과 계면이 박막의 표면에 노출되어 있다면 계면에 대한 연구를 더욱 쉽게 수행할 수 있을 것으로 기대한다. 2012년에 BiFeO₃-CoFe₂O₄의 수직으로 정렬된 산화물 이종접합(vertically-aligned oxide heterostructure, VAOH) 박막을 제작하고 표면에 노출되어 있는 계면을 전도성 원자힘 현미경을 이용하여 관찰하여 BiFeO₃와 CoFe₂O₄의 계면이 전도성인 것(그림 2)을 처음으로 관측하였다.^[4,5] 중요한 점은 LAOH 박막과는 다르게 VAOH 박막에서는 계면의 전도성을 관찰하기 위해서 샘플을 파괴하는 준비과정을 거치지 않았다는 것이다.

수직으로 정렬된 산화물 이종접합 박막의 제작

VAOH 박막은 자기조립(self-assembly) 현상을 통한 펄스 레이저 에피 증착법(pulsed laser epitaxy method)을 이용하여 제작한다. 타겟은 물질 A와 물질 B를 포함하고 있다. 1 ~ 100 mTorr 산소 분위기에서 엑시머 레이저의 강한 에너지에 의해 증발된 A와 B 입자들은 기판에 각각 도달한다. 600 °C 이상의 높은 온도의 기판 표면에서 운동 에너지를 얻은 입자들은 확산(diffusion)에 의해서 움직이다가 자리를 잡은 후에 핵형성(nucleation)을 한다. 타겟으로부터 계속해서 기판에 도달한 A, B 입자들은 자기조립에 의해서 각각 뭉쳐서 서로 분리된 채로 성장한다. 각각의 상은 수십 나노미터의 지름을 가지는 나노컬럼과 그것을 둘러싸고 있는 매트릭스로 분리되어 VAOH 박막을 형성한다.

VAOH를 효율적으로 제작하기 위해서는 A와 B 물질의 선정이 매우 중요하다. 하나의 박막에서 구현하고자 하는 물성을 가진 두 물질을 고른다. 이때 두 물질은 잘 섞이지 않도록 원자의 크기 차이가 커야 한다. 또한, 각각의 물질이 기판 위에서 에피 성장을 할 수 있으면 수직방향으로 성장하는데 큰 도움이 된다. 그림 3은 이러한 조건들을 만족하는 SrTiO₃와 Sm₂O₃ 물질들을 선택하여 SrTiO₃ 기판 위에 제작한 VAOH 박막의 예이다. SrTiO₃ 기판 위에서 SrTiO₃는 매트릭스로 Sm₂O₃는 나노컬럼으로 성장했다. 위에서 표면을 관찰했을 때 약 20 nm 지름의 나노컬럼들이 매트릭스 안에 점처럼 박혀 있는 것을 확인할 수 있다. 나비 날개의 무늬처럼 SrTiO₃와 Sm₂O₃가 서로 섞이는 것을 최소화하면서 분리되어 있다. 하지만 VAOH를 형성할 수 있는 이러한 조건을 동시에 만족하는 물질 조합은 매우 제한적이다. 물질 선택의 폭을 넓히는 방법으로 기판과 VAOH 박막 사이에 핵형성과 자기조립을 도와주는 중간층을 삽입하여 VAOH의 성장을 조절할 수 있음이 제안되었다. 예를 들어, YSZ는 SrTiO₃ 기판과의 격자상수 불일치가 7.5% 이상으로 매우 크기 때문에 YSZ-SrTiO₃의 VAOH 박막의 제작에 실패한다. YSZ와 SrTiO₃의 격자상수 불일치를 줄여줄 수

REFERENCES

- [2] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
- [3] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carrétero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, É. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil and A. Barthélémy, Nat. Mater. **7**, 621 (2008).
- [4] Ying-Hui Hsieh, Jia-Ming Liou, Bo-Chao Huang, Chen-Wei Liang, Qing He, Qian Zhan, Ya-Ping Chiu, Yi-Chun Chen and Ying-Hao Chu, Adv. Mater. **24**, 4564 (2012).
- [5] Y. H. Hsieh, E. Strelcov, J. M. Liou, C. Y. Shen, Y. C. Chen, S. V. Kalinin and Y. H. Chu, ACS Nano **10**, 8627 (2013).

Fig. 3. Cross-section view and plan-view of $\text{SrTiO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ VAOH films taken by transmission electron microscopy.^[12]

있는 $\text{Sm}:\text{CeO}_2$ 를 포함하는 $\text{Sm}:\text{CeO}_2\text{-SrTiO}_3$ 를 VAOH 형태로 먼저 증착해주면 YSZ-SrTiO_3 의 VAOH 박막 성장이 가능했다.^[6]

수직으로 정렬된 산화물 이중접합 박막의 응용

VAOH 박막을 이용하면 기존의 단일 박막과는 다른 새로운 물성을 얻고 다양한 응용에 적용할 수 있다. 예를 들어, 강유전성(ferroelectric)의 BaTiO_3 와 강자성(ferromagnetic)의 CoFe_2O_4 를 VAOH 박막으로 제작하면 분극의 조절과 스핀의 조절이 한 물질 안에 가능하다. 분극과 스핀의 강한 상관관계를 갖는 다강체(multiferroic) 물질을 개발하고자 하는 초창기 연구에서 이 구조를 통한 다강체 박막의 연구는 많은 관심을 받았다.^[1] 또한, 고온초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 를 BaZrO_3 와 함께 VAOH로 제작하면 $3\text{ }\mu\text{m}$ 길이의 YBCO 나노컬럼이 형성되는데, 임계전류(critical current)가 향상되고 자기장 하에서도 오랫동안 보존되는 것도 확인할 수 있었다.^[7] 다른 예로는 BiFeO_3 와 Sm_2O_3 의 VAOH 박막은 각각의 물질이 가지고 있는 유전손실(dielectric loss)을 감소시키는 효과를 얻을 수

있었다.^[8] BaTiO_3 는 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 강유전성을 잃어버린다. BaTiO_3 를 이용한 강유전성 메모리는 전자기기의 발열 현상에 매우 취약하다. BaTiO_3 를 Sm_2O_3 와 함께 VAOH 박막을 만들면 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서도 강유전성이 유지되는 것이 확인되었다.^[9] 최근 관심이 높은 에너지 관련 분야에서도 태양 빛에 의한 물분해(solar water-splitting)가 가능한 ZnFe_2O_4 를 SrTiO_3 와 수직방향 이중접합 구조를 형성할 경우에 광전류(photo-current)가 3배 정도 향상되는 것이 발견되었다. 이는 빛에 의해서 형성된 정공은 SrTiO_3 쪽으로, 전자는 ZnFe_2O_4 쪽으로 쉽게 분리되어 흘러가기 때문이다.^[10]

또 다른 응용으로 VAOH는 다른 상들을 수평 방향으로 적층할 때 계면에서의 저항을 줄이는 완충층으로 쓰일 수 있다. 고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell)에서 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 고체 전해질과 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 전극 사이에서 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2\text{-La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ VAOH 박막을 끼워 넣으면 계면에서 전자와 이온의 흐름이 원활해져서 연료전지의 성능이 향상되었다.^[11]

VAOH의 계면에서는 두 물질의 격자 불일치에 의해서 다량의 산소 빈자리(oxygen vacancy)가 생긴다. 예를 들어, $\text{SrTiO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 의 VAOH를 만들면 원자 평면 간격(interplanar spacing)이 각각 $3.9\text{ }\text{\AA}$ 과 $2.7\text{ }\text{\AA}$ 이므로 7개의 SrTiO_3 원자 평면과 10개의 Sm_2O_3 원자 평면이 맞춰진다. 이런 식으로 격자가 어긋나게 인위적으로 유도하면 계면에 다량의 산소 빈자리가 생긴다. 전기장을 걸어주면 산소 빈자리가 움직여서 금속 전극과

REFERENCES

- [6] Shinbuhm Lee, Wenrui Zhang, Fauzia Khatkhatay, Haiyan Wang, Quanxi Jia and Judith L. MacManus-Driscoll, *Nano Lett.* **15**, 7362 (2015).
- [7] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman and D. F. Lee, *Science* **311**, 1911 (2006).
- [8] Judith L. MacManus-Driscoll, Patrick Zerrer, Haiyan Wang, Hao Yang, Jongsik Yoon, Arnaud Fouchet, Rong Yu, Mark G. Blamire and Quanxi Jia, *Nat. Mater.* **7**, 314 (2008).
- [9] Sophie A. Harrington, Junyi Zhai, Sava Denev, Venkatraman Gopalan, Haiyan Wang, Zhenxing Bi, Simon A. T. Redfern, Seung-Hyub Baek, Chung W. Bark, Chang-Beom Eom, Quanxi Jia, Mary E. Vickers and Judith L. MacManus-Driscoll, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 491 (2011).
- [10] Seungho Cho, Ji-Wook Jang, Leigang Li, Jie Jian, Haiyan Wang and Judith L. MacManus-Driscoll, *Chem. Mater.* **28**, 3017 (2016).
- [11] Jongsik Yoon, Sungmee Cho, Jung-Hyun Kim, JoonHwan Lee, Zhenxing Bi, Adriana Serquis, Xinghang Zhang, Arumugam Manthiram and Haiyan Wang, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3868 (2009).
- [12] Shinbuhm Lee, Abhijeet Sangle, Ping Lu, Aiping Chen, Wenrui Zhang, Jae Sung Lee, Haiyan Wang, Quanxi Jia and Judith L. MacManus-Driscoll, *Adv. Mater.* **26**, 6284 (2014).

산화물 박막의 계면에서 형성되는 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 변화시켜서 소자의 저항이 달라진다. 이러한 현상을 이용하면 저항변화 메모리를 만들 수 있었다.^[12,13] 기존의 저항변화 메모리는 10 V 이상의 높은 전압에 의한 유전체 깨짐(dielectric breakdown) 현상을 이용하여 부족한 산소 빈자리의 양을 보충했다. 하지만 이 과정에서 많은 양의 전류가 급격하게 흐르기 때문에 소자에 손상이 가고 성능이 불균일해졌다. 반면에, VAOH 박막에서는 계면에 충분한 산소 빈자리가 존재하기 때문에 유전체 깨짐 현상이 필요하지 않다. 전류가 수 나노미터의 국소적 계면으로 흐를 때 발생하는 줄열에 의해서 산소 빈자리가 더욱 쉽게 이동할 수 있어서 소자의 메모리 동작이 원활했다.

수직으로 정렬된 산화물 이중접합 박막의 잠재력

VAOH는 나노컬럼, 매트릭스, 계면이 표면에 노출되어 있기 때문에 다음과 같이 이중접합 구조의 계면 연구에 수월성을 높일 수 있다. (1) 박막에 손상을 가하는 준비 과정 없이도 나노컬럼, 매트릭스, 계면을 관찰하고 물성을 연구할 수 있다. 나노스케일의 해상도를 가지는 전도성 원자힘 현미경을 통해서 각 부위에 전기적인 자극을 포함한 다양한 접근을 할 수 있다. (2) 수많은 계면들이 수직 방향으로 정렬되어 있어서 계면 전체의 표면적이 매우 넓다. LAOH에서 계면의 수를 늘리기 위해서는 각각의 층을 하나씩 차곡차곡 쌓아야 하기 때문에 증착 시간이 매우 오래 걸린다. 반면에 VAOH는 자기조립 현상을 이용하기 때문에 한 번의 증착으로도 많은 수의 계면을 얻을 수 있다. (3) LAOH에서는 각 층이 수평 방향으로 정렬되어 있어서 전자나 이온이 수평 방향으로 흐르기 때문에 전극을 기판의 양 옆 끝에 붙여야 해서 집적도가 좋지 않다. 반면에 VAOH에서는 전자나 이온이 수직 방향으로 흐르기 때문에 전극을 박막의 위아래에 위치할 수가 있고 집적도가 좋은 소자를 개발할 수 있다. 다른 박막을 VAOH 위에 쌓으면 전자, 이온을 위아래로 움직여서 상호작용에 의한 물성의 조절을 편하게 할 수 있을 것으로 기대된다.

VAOH는 특이한 구조 덕분에 단일 박막이나 LAOH 박막에서 기대할 수 없는 다양한 장점들을 다음과 같이 더할 수 있다. (4) VAOH 박막에 작용하는 변형(strain)은 수 마이크로미터의 두꺼운 박막에서도 유지된다. 단일 박막이나 LAOH 박막에 작용하는 변형은 기판에 의한 변형력(stress)에 의해서 작용되는데 보통 수십 나노미터 두께에서 변형(strain)이 사라진다.

VAOH 박막에서는 나노컬럼에 작용하는 변형력이 기판이 아니라 주위에 있는 매트릭스에 의해서 발생한다. 그러므로 나노미터의 얇은 박막에서부터 아주 두꺼운 박막까지도 변형력이 잘 유지된다. LAOH에서 변형력을 조절하기 위해서 격자 상수가 다른 기판을 사용하는 반면에 VAOH에서는 나노컬럼이나 매트릭스를 격자상수가 다른 물질을 사용하면 변형력을 조절할 수 있다. 예를 들어, $\text{SrZrO}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE= 희토류 금속)의 VAOH 박막을 제작할 때 Sm_2O_3 (격자 상수 10.92 Å), Eu_2O_3 (10.85 Å), Gd_2O_3 (10.80 Å), Dy_2O_3 (10.67 Å), Er_2O_3 (10.55 Å)를 사용하면 SrZrO_3 의 변형력을 조절할 수 있었다.^[14] (5) 기판의 방향을 바꾸거나 기판 표면에 씨결정(seed) 처리를 하여 나노컬럼의 성장을 유도하면 나노컬럼의 모양과 배열을 조절하여 물성의 변화를 유도할 수 있다.^[15]

맺음말

VAOH에 대한 새로운 물성과 조절인자에 대한 탐색은 기존의 단일박막이나 LAOH에서는 구현하지 못했던 다양한 물성과 응용을 가능하게 할 것이다. 나노컬럼과 매트릭스 사이의 상호작용에 의해서 주요 성질이 발현되기 때문에 두꺼운 박막에서도 변형을 포함한 다양한 인자들을 유지하고 조절할 수 있다. 매트릭스와 나노컬럼, 그리고 그들 사이의 계면이 박막의 표면에 노출되어 있기 때문에 비파괴 검사를 통해서 매트릭스, 나노컬럼, 계면에서의 물리적 현상을 연구하는 것이 가능하다. VAOH는 현재까지 다양한 전자 소자, 자기 소자와 에너지 소자에 응용할 수 있는 것으로 알려져 있다. VAOH의 제작 기술이 발전하면서 더욱 다양한 산화물 조합이 가능하다. 기존의 응용 분야에서 성능을 향상시킬 대안을 제시할 수 있고, 새로운 응용에 대한 가능성이 기대된다.

REFERENCES

- [13] Seungho Cho, Chao Yun, Stefan Tappertzhofen, Ahmed Kursumovic, Shinbuhm Lee, Ping Lu, Quanxi Jia, Meng Fan, Jie Jian, Haiyan Wang, Stephan Hofmann and Judith L. MacManus-Driscoll, *Nat. Commun.* **7**, 12373 (2016).
- [14] Shinbuhm Lee, Wenrui Zhang, Fauzia Khatkhatay, Quanxi Jia, Haiyan Wang and Judith L. MacManus-Driscoll, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 4328 (2015).
- [15] Sheng-Chieh Liao, Pei-Yu Tsai, Chen-Wei Liang, Heng-Jui Liu, Jan-Chi Yang, Su-Jien Lin, Chih-Huang Lai and Ying-Hao Chu, *ACS Nano* **5**, 4118 (2011).