브라운밀러라이트 박막의 물성과 응용

DOI: 10.3938/PhiT.29.005

정창욱·진형진·최우석

Physical Properties and Application of Brownmillerite Thin Films

Chang-Uk JUNG, Hyungjeen JEEN and Woo Seok CHOI

Brownmillerite oxides have been attracting much recent attention owing to their ability to tune the physical and the chemical properties via topotactic oxygen intercalations. Topotactic insulator-metal transitions, coupled ferroelectricity and ferromagnetism, facile oxygen transport, electrochemical activities, and stable resistance switching behavior are some of the examples of the versatile characteristics of brownmillerite-oxide thin films. Here, we introduce some of examples of Brownmillerite-oxide thin films and present their physical and chemical properties. Particularly, the promising resistance-switching behavior for viable resistance random access memory applications is highlighted. The structural coherence of the brownmillerite oxide with conventional perovskite oxides makes them highly attractive in understanding and controlling strongly correlated oxide systems.

저자약력

정창욱 교수는 1999년 서울대학교 물리학과에서 고체물리 실험으로 박사학위를 받았다. 일본 생산기술연구소에서 에라토 펠로우 연구원을 지냈고 현재 한국외국어대학교 자연과학대학 전자물리학과 교수로 재직하면서 고체물리학을 연구하고 있으며 최근 브라운밀러라이트 산화물 두 가지에서 세계 최초로 저항스위칭 현상을 발견해서 학계에 보고했다. (cu-jung@hufs.ac.kr)

진형진 교수는 2011년 플로리다대학교 물리학과에서 망간산화물의 전기자 기호와 연구로 박사학위를 취득하고, 2011년부터 2014년까지 미국 오크리지 국립연구소에서 박사후 연구원 재직 후 2014년부터 현재까지 부산대학교 물리학과 교수로 재직 중이다. 전이금속 산화물 박막의 자성 및 전기 화학특성에 관한 연구를 수행하고 있다. (hjeen@pusan.ac.kr)

최우석 교수는 2010년 서울대학교 물리학과에서 전이금속 산화물 박막 및 이중구조의 광학 특성 연구로 박사학위를 취득하였다. 2010년부터 2013년까지 미국 오크리지 국립연구소에서 박사후 연구원으로 지낸 후 2013년부터 현재까지 성균관대학교 물리학과 교수로 재직하고 있다. 전이금속 산화물 박막 및 이중구조에 관한 연구를 수행하고 있다. (choiws@skku.edu)

들어가는 말

브라운밀러라이트(Brownmillerite) 구조는 역사적으로 포틀랜드 시멘트의 주원료인 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 연구하는 과정에서 발견되었고, 1932년부터 $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{O}_5$ 가 가지는 구조를 브라운 밀러라이트라고 지칭하기 시작했다.^[1] 이 구조를 갖는 산화물의 화학식은 $\text{ABO}_{2.5}$ (혹은 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$)이 되며, 널리 알려진 페로브스카이트(Perovskite) 산화물의 ABO_3 구조에 정렬된 산소 빈자리(oxygen vacancy)가 있는 구조로 볼 수 있다(그림 1). 대부분의 페로브스카이트 산화물에서와 마찬가지로 A-site에는 알칼리 혹은 알칼리 토금속의 원소가 들어가고 B-site에는 전이금속이 들어간다. 브라운밀러라이트 구조의 orthorhombic y-축 방향의 원자층을 고려하면 산소 팔면체(octahedra)로 이루어진 BO_4 원자층과 산소 사면체(tetrahedra)로 이루어진 BO_4 원자층이 교대로 적층된 구조를 가지며, 특히 사면체 층에서 사면체의 공간적 배열에 따라 다양한 공간군(space group)을 가진다. 많은 경우에는 산소 빈자리들이 1차원 채널 형태를 가진다. 브라운밀러라이트 산화물은 잘 정렬된 산소의 빈자리의 역할과 기존 페로브스카이트에서의 팔면체의 BO_6 단위뿐만 아니라 사면체의 BO_4 단위의 역할이 존재하기에 매우 다양한 물성과 응용가능성을 갖는다. (1) 정렬된 산소 빈자리가 만들어지거나 채워짐에 따라 브라운밀러라이트와 페로브스카이트 구조 사이에 토폠택틱 상변화(topotactic phase transformation)가 나타나며, 이는 브라운밀러라이트 구조를 얻는 대표적인 방법이다. 산소가 빠짐에 따라 금속-절연체 상전이(metal-insulator transition), 강자성-반강자성 상전이(antiferromagnetic-ferromagnetic transition)이 빈번하게 나타나며 사면체 BO_4 의 전자구조의 역할이 커짐에 따라 나타나는 물성의 변화와 이의 제어는 브라운밀러라이트 구조 연구에 가장 큰 부분을 차지하고 있다. (2) 잘 정렬된 산소 빈자리, 혹은 BO_4 사면체의 1차원 체인 구조는 물질의 반전대칭성(inversion symmetry)이 깨짐과 함께 복합적 뒤틀림에 의한 극성(combined polar distortion)을 나타내며, 나아가 Dzyaloshinski-Moriya(DM) 상호

REFERENCES

- [1] W. C. Hansen, L. T. Brownmiller and R. H. Bogue, J. Am. Chem. Soc. **50**, 396 (1928).

Fig. 1. Topotactic phase transformation between the perovskite and brownmillerite structure.

작용에 의한 기울어진 강자성(canted ferromagnetism)이 나타난다. (3) 정렬된 산소 빈자리는 산소 혹은 수소와 같은 이온들의 채널 역할을 효과적으로 수행할 수 있다. 이로 인해 산소 수송막, 수소 이온 전도층 등의 성질을 확인할 수 있다. 나아가 이러한 브라운밀러라이트 구조의 이온 특성은 전기화학활동(electrochemical activity)에도 큰 영향을 주어 전기화학촉매로의 응용에도 그 가능성을 보이고 있다. (4) 브라운밀러라이트 구조는 2차원 BO_6 팔면체와 BO_4 사면체 층의 초격자로 볼 수 있으며, 이렇게 잘 정렬된 구조는, 이 물질의 저항스위칭(resistance switching) 성질의 향상에 크게 기여한다. 여기서는 위에서 정리한 브라운밀러라이트 산화물 박막 혹은 이중구조에서 나타나는 다양한 물성과 이를 발현 및 제어하는 방법을 소개한다.

브라운밀러라이트 구조와 토포택틱 상변화

토포택틱 상변화는 물질 구성원소의 입출입에 따라 결정 구조 및 물성이 변하는 상변화 현상을 지칭하며, 이 현상은 이원계 물질인 FeO_x 부터 본 기고문에서 기술하는 (삼원계) 브라운밀러라이트 물질까지 다양하게 일어난다.^[2,3] 특히, 삼원계 산화물에서 일어나는 토포택틱 상변화는 스트론튬 화합물, 즉 페로브스카이트 SrTMO_3 ($TM = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 등), 브라운밀러라이트 $\text{SrTMO}_{2.5}$, 2차원 무한 평면구조 SrTMO_2 간의 상변화가 대표적이다. 토포택틱 상변화는 온도, (주로 산소) 압력, 전기장 등 외부 요인에 의해 유도될 수 있으며, 전자기적 기저상태의 변화, 새로운 형태의 초전도상 형성, 반강자성의 전이온도 향상을 위한 연구가 진행되어 왔다. 이 물질들 중에서 SrCoO_x 와 SrFeO_x (x 는 2.5–3.0)에서는 최근 연구결과로부터 이 변화가 저온에서 가역적으로 일어날 수 있음이 밝혀졌다.^[4–6]

특히 SrCoO_x 에피 박막의 경우, 페로브스카이트 구조에서 브라운밀러라이트 구조로의 상전이가 섭씨 200도의 낮은 온도에서 가역적으로 가능함이 2013년 처음 발표됨으로써 박막에

Fig. 2. Reversible structural transformation in between perovskite and brownmillerite SrCoO_x . (Adapted with permission from [4].)

서의 브라운밀러라이트 구조와 토포택틱 상변화에 관한 연구가 새로이 주목을 받고 있다. 산소 입출입에 의한 가역적 구조 상전이는 그림 2에서처럼 in-situ X-ray diffraction을 통해 확인할 수 있다. 이 토포택틱 상변화는 나아가 전자구조를 근본적으로 변화시킴으로써 발현하는 물리적 성질, 즉 강자성-반강자성, 금속-비금속 전이를 동반하며, 이러한 내용이 실험적으로 검증이 되어 많은 주목을 받고 있으며 다양한 후속 연구가 활발하게 진행 중이다.^[4,7]

REFERENCES

- [2] J. D. Bernal, D. R. Dasgupta and A. L. Mackay, *Nature* **180**, 645 (1957).
- [3] H. Jeon, W. S. Choi, J. W. Freeland, H. Ohta, C. U. Jung *et al.*, *Adv. Mater.* **25**, 3651 (2013).
- [4] H. Jeon, W. S. Choi, M. D. Biegalski, C. M. Folkman, I.-C. Tung *et al.*, *Nature Mater.* **12**, 1057 (2013).
- [5] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama *et al.*, *Nature* **450**, 1062 (2007).
- [6] A. Khare, D. Shin, T. S. Yoo, M. Kim, T. D. Kang *et al.*, *Adv. Mater.* **29**, 1606566 (2017).
- [7] W. S. Choi, H. Jeon, J. H. Lee, S. S. A. Seo, V. R. Cooper *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 097401 (2013).

토평택틱 상변화는 기존의 온도, 압력, 전자기장, 빛 등의 변인 외에 산소의 화학포텐셜(chemical potential)을 효과적으로 활용하여 물질의 성질을 변화시킨다. 이는 브라운밀러라이트 구조와 전이금속 이온의 특징에 기인한 전이금속 산화물의 매우 큰 강점이다.

복합극성 뒤틀림과 상온에서 나타나는 강다강성

브라운밀러라이트 구조의 BO_4 사면체 층의 정렬된 1차원 산소 빈자리 채널은 1차원 BO_4 사면체 체인으로 볼 수 있다. 나아가 이 사면체 체인은 두 가지 방향으로 회전할 수 있고, 체인 사이의 회전 방향에 따라 전체 결정의 반전대칭성을 깨뜨릴 수 있다(그림 3). 이렇게 깨진 반전대칭성은 강유전성을 발현시키는데, 기존의 전이금속 산화물에서 알려진 강유전성과는 근본적으로 다른 메커니즘에 기인한다. 기존의 강유전성은 displacive와 geometric 강유전성으로 크게 분류할 수 있다. Displacive 강유전성은 BO_6 팔면체 내에 전이금속 B-이온이 중심대칭(centrosymmetric) 위치에서 벗어나며 따라 나타난다. 한편 geometric 강유전성은 보통 2차원 네트워크에서 BO_6 팔면체 혹은 BO_5 맞붙인 삼각뿔의 회전과 기울어짐에 따라 나타나는 대칭성 깨짐에 기인한다. 브라운밀러라이트 구조에서 나타나는 강유전성은 기본적으로는 1차원 BO_4 사면체 체인 내의 BO_4 사면체들의 집단적인 회전에 의해 나타나지만, 이에 의해 전이금속 이온 역시 기존 사면체의 중심 위치에서 벗어나게 된다. 이에 전이금속과 산소 이온 모두 강유전성에 기여하게 되며, 복합극성 뒤틀림(combined polar distortion, CPD)에 의한 극성을 새로운 메커니즘으로 갖는다.

브라운밀러라이트 구조에서는 BO_4 사면체의 일관적인 뒤틀림 때문에 B-O-B 네트워크의 틀어짐이 나타나며, 나아가 Dzyaloshinski-Moriya 상호작용을 야기한다. 이는 원래 반강자성 형태로 정렬되어 있던 스핀들을 기울여, 기울어진 강자성을 발현한다. 이러한 강자성은 1차원 사면체의 회전 방향, 즉 강유전 분극과 밀접하게 결합되어 있어, 강유전 분극을 스위칭함에 따라 강자성 방향을 스위칭할 수 있다. 다강성 물질은 강유전성과 (반)강자성이 동시에 나타나는 물질로 대부분의 다강성을 나타내는 물질은 강유전성과 반강자성이 동시에 발현하며 그 발현 온도가 매우 낮다. 브라운밀러라이트 구조에서 나타나는 강유전성 및 강자성은 상당히 높은 온도에서 구현할 수 있으며, 반강자성이 아닌 강자성을 발현한다는 점에서 매우 매력적이다.

위의 현상들은 최근 브라운밀러라이트 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 에피박막에서 구현되었다.^[8] SrTiO_3 기판 위에 Pulsed Laser Epitaxy로 증착된 브라운밀러라이트 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 에피박막에서는 1차원 BO_4

Fig. 3. Ferroelectric-ferromagnetic behavior emerging from a collective rotation of one dimensional BO_4 tetrahedral chain network. (a) 1D BO_4 tetrahedral chain without rotation. (b,c) CPD stemming from BO_4 tetrahedral chains rotated toward opposite directions. r_{ij} is the 1D vector adjoining the transition metals. d_{ij} is the vector from r_{ij} toward the oxygen ion. $L_{ij} (= S_i - S_j)$ is the antiferromagnetic vector summing the neighboring spins. D_{ij} is the Dzyaloshinskii vector. $M_{ij} (= S_i + S_j)$ is the local magnetic moment. (Adapted with permission from [8]. Copyright 2019, Wiley-VCH.)

사면체 체인이 박막 표면 수직에서 45도 틀어진 방향으로 형성되며, 이들이 모두 같은 방향으로 뒤틀려 결정의 반전 대칭성이 깨져 있다. 결정의 대칭성 깨짐은 Second Harmonic Generation 방법을 통해, 이로 인한 스위칭 가능한 강유전성은 분극-전기장 이력곡선과 Piezoelectric Force Microscopy 등을 통해 확인할 수 있었다. 이러한 브라운밀러라이트 구조에서 발현하는 강유전성의 원인은 포논 계산을 통해 CPD 메커니즘으로 밝혀졌다. 나아가 자성 측정 및 분극-자성 측정을 통해 자성과 전기분극이 상온에서 동시에 존재하며 강하게 결합되어 있는 것을 확인하였는데, 이는 브라운밀러라이트 구조에서 상온 강유전-강자성 물질을 처음 구현한 것이다. 다강성 연구에 새로운 후보 물질군을 제시한 본 연구는 브라운밀러라이트 구조의 색다른 물성과 그 응용가능성을 단적으로 보여준다.

나아가 에피박막의 활용면에서도, 다양한 기판 위에서의 증착, 두께 변화, 서로 다른 브라운밀러라이트 구조의 적층으로 이중구조 구현 등, 매우 다양한 접근방법으로 연구의 확장이 가능하다. 특히 에피박막에서는 브라운밀러라이트의 구조를 고려하면 1차원 BO_4 사면체 체인의 방향이 전체 결정의 비등방

REFERENCES

- [8] Kyeong Tae Kang, Changjae Roh, Jinyoung Lim, Taewon Min, Jun Han Lee, Kyoungjun Lee, Tae Yoon Lee, Seunghun Kang, Daehee Seol, Jiwoong Kim, Hiromichi Ohta, Amit Khare, Sungkyun Park, Yunseok Kim, Seung Chul Chae, Yoon Seok Oh, Jaekwang Lee, Jaejun Yu, Jong Seok Lee and Woo Seok Choi, Adv. Mater. **31**, 1808104 (2019).

Fig. 4. Anisotropic catalytic activity in SrCoO_x on ionic conducting substrates (Adapted with permission from [12]. Copyright 2013, Wiley-VCH.)

성을 결정한다는 측면에서 에피박막에서의 비등방성의 확인과 제어는 향후 브라운밀러라이트 박막 연구에 중요한 참고가 될 것이다.^[9,10]

산소 빈자리 정렬과 이온 수송 및 전기화학작용

브라운밀러라이트 구조를 가지는 삼원계 산화물에서 공통적으로 발견되는 1차원 채널 형태의 산소 빈자리 정렬은 이 물질이 가진 독특한 구조이다. 산화물 측매에서 산소 빈자리는 외부의 분자체(예: 산소 분자)들이 접할 수 있는 공간을 제공한다. 또한, 분자체의 접합이 이루어지면 전이금속이 가진 다양한 원자가 상태에 의해 전하 이동(charge transfer)이 일어날 수 있는 장소이기도 하다. 브라운밀러라이트 구조의 산소 빈자리 1차원 정렬은 환원된 산소 이온이 빠르게 확산될 수 있는 채널로 활용될 수 있을 것으로 예상이 되었다. 제1원리 기반 연구 결과에서 산소 빈자리 정렬 방향으로 산소 이온의 확산(diffusion)이 더 잘 일어날 수 있음을 확인하였다.^[11] 이러한 브라운밀러라이트 구조의 산소 빈자리와 1차원 정렬이 활용될 수 있는 시스템으로 산화물 연료전지 양극을 들 수 있다. 산화물 기반 양극 소재의 요구사항은 산소분자의 산소이온으로의 분해 기능과 산소 이온을 빠르게 수송할 수 있는 것이다. 브라운밀러라이트 구조는 산소 빈자리의 존재, 전이금속의 다양한 원자가 상태, 빈자리의 1차원 채널 정렬로 인한 빠른 전하이동과 확산이 용이해서 요구 조건을 만족할 수 있는 소재 시스템이다. 이 현상을 확인할 수 있는 실험 결과로 펄스레이저 증착법을 활용하여 1차원 산소 빈자리 채널의 방향을 조절하고,^[9] 채널 방향에 따른 산화환원반응 연구를 임피던스 측정을 통해 확인하였다. 확인 결과 박막 표면 방향으로 채널이 열려 있는 경우, 1차원 산소 빈자리 채널이 박막면에 갇혀 있어서 기관인 이온 전도체로 산소 이동이 원활하지 않은 경우에 비해, 약

Fig. 5. (a) Conducting filaments forming randomly in polycrystalline-based resistive switching memory devices. (b) Typical current-voltage curves of polycrystalline-based resistive switching memory devices. (c) Distribution of the set and reset voltages in 100 successive cycles. (d) Resistance of the device at high resistance state and low resistance state at different switching cycles. (Adapted with permission from [13]).

100배 이상의 측매 반응 차이를 보임을 확인할 수 있었다(그림 4).^[12]

브라운밀러라이트 구조에서의 전기저항 스위칭현상

저항스위칭 기억소자(resistance-switching random access memory, RRAM)는 하부전극, 절연체, 상부전극이라는 간단한 축전기 형태의 구조를 가진다. 이 소자는 초고속동작, 고집적, 비휘발성을 모두 만족할 가능성을 갖고 있다. 그림 5(a)는 일반적인 이 소자의 모식도, (b)는 인가된 전압에 따른 전류의 변화를 보여준다. 전압의 부호나 크기에 따라 절연체상 내부에

REFERENCES

- [9] Amit Khare, Jaekwang Lee, Jaesoung Park, Gi-Yeop Kim, Si-Young Choi, Takayoshi Katase, Seulki Roh, Tae Sup Yoo, Jungseek Hwang, Hiromichi Ohta, Junwoo Son and Woo Seok Choi, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 4831 (2018).
- [10] Seulki Roh, Seokbae Lee, Myoungsoon Lee, Yu-Seong Seo, Amit Khare, Taesup Yoo, Sungmin Woo, Woo Seok Choi, Jungseek Hwang, A. Glamazda and K.-Y. Choi, Phys. Rev. B **97**, 075104 (2018).
- [11] C. Mitra, T. Meyer, H. N. Lee and F. Reboledo, J. Chem. Phys. **141**, 084710 (2014).
- [12] H. Jeon, Z. Bi, W. S. Choi, M. F. Chisholm, C. A. Bridges *et al.*, Adv. Mater. **25**, 6459 (2013).
- [13] Yi-Jen Huang, Shih-Chun Chao, Der-Hsien Lien, Cheng-Yen Wen, Jr-Hau He and Si-Chen Lee, Scientific Reports **6**, 23945 (2016).

Fig. 6. (a) Cross section TEM of as-grown SFO (001) device with atomically smooth interfaces and current-voltage switching curves of the device, SFO (001) device with uniform and vertical filament structure due to atomically smooth interfaces.^[15] (b) Vertical conducting filament inside SrFeO_x (001) device.

전도성필라멘트가 생겨나면 이 소자는 저저항상태(low resistance state)가 되며, 다시 다른 부호나 다른 크기의 전압을 가하면 전도성 필라멘트가 끊어지거나 사라져서 고저항상태(high resistance state)가 된다. TiO_2 , NiO , SiO_x , TaO_x , HfO_x , ABO_3 등 많은 물질들에서 저항스위칭 현상이 발견되었 다.

그림 5(a)를 보면, 다결정의 소자에서는 그 구조의 특성상 부분적으로 아주 조금이라도 전도성이 더 큰 국부적인 지역이 있으면 필라멘트가 이 부분을 통과해서 구불구불하게 지나가게 된다. 따라서 필라멘트가 생겼다가 사라지는 현상의 재현성이 매우 낮아진다. 그림 5(c), (d)에서 보듯이 저저항상태를 만들어 주는 set 전압과 고저항상태로 만들어주는 reset 전압, 그리고 두 상태에서의 저항값이 스위칭을 할 때마다 폭넓게 변화한다. 이렇게 되면 신뢰성 있는 기억소자를 만드는 것이 불가능하다.

이를 극복하기 위해 토평택틱 상변화를 가지는 브라운밀러라이트 구조의 SrCoO_x , SrFeO_x 에서의 가역적 금속-절연체 변화를 활용한다. 여기서는 SrFeO_x 에 관한 연구에 집중해서 소개 하지만, SrCoO_x 에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있다.^[13] SrFeO_x 박막은 펄스레이저 증착법으로 원자층 단위로 박막 성장이 가능하다. 그림 6은 Au와 SrRuO_3 를 각각 상부 및 하부 전극으로 사용한 SrFeO_x 박막소자에서의 저항스위칭 현상을 보여준다.^[15] 이 소자는 다른 저항스위칭 소자와 비교해 여러 번의 저항스위칭에서도 스위칭 곡선의 재현성이 매우 좋았음을 확인 하였다. 그림 6(a)의 좌측은 투과전자현미경을 이용해 촬영한, 소자의 단면을 보여준다. 각 계면이 매우 평평함을 보여준다. 이를 모식도로 보여준 것이 그림 6(b)이다. 원자층 수준의 균 일한 두께를 가지는 이 소자에서는 스위칭의 재현성이 높을 가능성이 높고, 이는 그림 6(a)의 우측에 나오는 전류-전압곡선 에서 보이는 것처럼 잘 확인되었다.

브라운밀러라이트 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 내부에 국부적인 전도성 결함들이 존재하기는 하지만 전반적으로 SrFeO_3 상은 도체이고 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 상은 절연체이다. 이에 분석적으로 보았을 때 SrFeO_3 상을 구

Fig. 7. (a) PEEM image of SFO (111) device in low resistance state after top electrode delamination. The filament is indicated by a white arrow. (b) XAS O K-edge spectra of a SFO (111) device in LRS extracted from the XPEEM image stack for a region inside the bright filament structure with PV- $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ phase (red line) and for the surrounding device area with BM- $\text{SrFeO}_{2.5}$ (blue line). (c) False-color map of the PV- $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ contribution for the SFO (111) LRS device. (d) PEEM image of SFO (111) device in high resistance state. (e) XAS O K-edge spectra of a SFO (111) device in HRS. (f) False-color map of the PV- $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ contribution for the SFO (111) HRS device.^[17]

성하는 FeO_6 팔면체가 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 상을 구성하는 FeO_4 사면체보다 전도성이 높다고 생각할 수 있다. 이에 브라운밀러라이트 소자의 전도성 필라멘트는 소자의 상하부에 전압이 걸리면서 FeO_4 사면체가 FeO_6 팔면체로 차례로 변화하는 것으로 생각 할 수 있다. 이는 전압을 활용한 국소적인 산화(local oxidation)에 의한 토평택틱 상변화를 활용한 소자의 구현이다.

이러한 국소적인 산화과정은 나노스케일에서 확인할 수 있다.^[17] 그림 7은 가속기에서 Fe 전자를 수 마이크로 크기의 빛으로 조사해서 상부전극 아래에서 전도성 필라멘트가 어떻게 생성되는지를 연구한 내용이다. 브라운밀러라이트 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 저항스위칭 소자에서 100마이크론 치수의 상부전극 아래에서 저 저항 상태를 만들어 주니, 아주 작은 국소적인 면적에서만 전도도를 갖는 SrFeO_3 상이 만들어졌음을 분명히 확인할 수 있었다.

그림 7(a)는 소자를 저저항상태(low resistance state)로 만든 다음 상부전극을 없앤 다음 PEEM 이미지를 SFO(111) 소자에 대해서 얻은 그림이다. 점선 안에 밝은 흰 점이 필라멘트의 국부적인 형성이 일어남을 보여준다. 그림 7(b)의 적색선은 이 흰점 부분에서 얻은 스펙트럼으로 SrFeO_3 의 상임을 증명하는 것이고 청색선은 주위의 검은 부분에서 얻은 스펙트럼으로

REFERENCES

- [14] Octolia T. Tambunan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 063507 (2014).
- [15] Susant K. Acharya *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 7902 (2016).
- [16] Susant K. Acharya *et al.*, Nanoscale **9**, 10502 (2017).
- [17] Nallagatla V. Raveendra *et al.*, Adv. Mat. **31**, 1903391 (2019).

Fig. 8. SFO (111) device showing ultra fast switching operation of 10 ns and 2 million switching cycles.^[16]

SrFeO_{2.5} 상임을 증명한다. 그림 7(c)는 전극면 아래에서 상의 분포도를 보여준다. 그림 7(d-f)는 고저항상태(high resistance state)에서 7(a-c)의 과정을 반복한 것으로 전극 아래 모든 영역에서 SrFeO_{2.5} 상만 존재함을 보여준다.

앞서 브라운밀러라이트 촉매 연구에 활용했던 방향성 제어를 통해 브라운밀러라이트 소자의 저항스위칭 현상은 더욱 향상시킬 수 있다. SrFeO_x 박막을 (001) 대신 (111) SrTiO₃ 기판 위에 성장시키면 산소빈자리 체인이 하부와 상부전극을 모두 직접 연결한다. 이러한 구조는 소자 내로 산소가 훨씬 쉽게 이동할 수 있도록 해 준다. 반대로 (001) SrTiO₃ 기판 위에서는, 산소가 모두 채워진 팔면체층을 통해서 사면체층으로 산소를 넣어 주어야 하기 때문에, 산소이동을 통해서 이루어지는 저항스위칭이 일어나기가 더 어렵다.

SrFeO_{2.5}(111) 소자의 경우에는 10 ns의 초고속 전기펄스로 200만 번의 스위칭을 통해서도 두 스위칭 변수가 거의 변하지 않는 매우 안정적인 저항스위칭 특성이 발견되었다(그림 8). 상부전극으로는 100 마이크로미터 × 100 마이크로미터의 넓이를 가지는 금 박막을 사용하였다. 이러한 저항스위칭 특성은 지난 20년간 발표된 수천 편의 논문의 스위칭 성능 중에 가장

좋은 성능과 필적한다. 이는 기업체 연구소의 수십~수백 나노미터 단위의 공정을 통해 제작한 소자와도 같이 비교한 것이다. 이러한 점에서 이 물질과 이 물질의 스위칭 메커니즘이 상용화에 절대적으로 중요한 힌트를 준다는 것을 알 수 있다.

결론 및 전망

본 글에서는 브라운밀러라이트 구조의 박막에서 나타나는 매우 다양한 물리적 성질과 이를 제어 및 활용하는 연구를 소개하였다. 페로브스카이트 못지않게 금속-절연체 상전이, 강유전성, (반)강자성 등의 다양한 물리적 성질을 지니는 브라운밀러라이트 산화물 구조는, 응용적인 측면에서도 이온 전도체, 전기화학 촉매 등으로의 사용에 유망하며, 특히 저항 스위칭 소자로써의 이용 가능성이 매우 높다. 위의 연구들을 기반으로 최근 브라운밀러라이트 박막의 연구는 in-situ TEM 등을 활용하여 산소 이온의 움직임을 직접 관찰하고자 시도하고 있으며, 나아가 토평택트 상변화를 활용하여 Nickelate 물질을 (Nd,Sr)NiO₂의 infinite layer 상을 만들어 초전도를 관찰한 연구도 최근 주목을 받고 있다.^[18] 이렇듯 브라운밀러라이트 박막의 연구는 그 확장성이 무궁무진하기에 앞으로 더욱 활발해질 것으로 기대한다. 이 물질들에서 저항스위칭 현상이 한국에서 처음으로 발견되었고, 관련 지식재산권들이 등록되었으며, 이후 MIT, CAS, NUS, 칭화대학교 등의 연구실들이 이 물질의 연구에 적극적으로 참가하기 시작했다.

REFERENCES

- [18] Danfeng Li, Kyuho Lee, Bai Yang Wang, Motoki Osada, Samuel Crossley, Hye Ryoung Lee, Yi Cui, Yasuyuki Hikita and Harold Y. Hwang, *Nature* **572**, 624 (2019).