

# 박막형 차세대 메모리 및 소자 개발을 위한 신물질 개발 성공

전자현미경연구부 김영민 박사 · 미국 오크리지 국립연구소 공동연구  
Nano Letters / 2014. 4.

## 연구내용

인공 초격자(超格子, Superlattice) 산화물 내 산소 원자 결함(Oxygen Vacancy) 물질 구조 내 산소 원자의 빈자리)의 분포에 따라 유전분극(誘電分極)이 조절되는 메커니즘을 '수차보정 전자현미경'을 활용하여 원자단위에서 처음 규명함.

이번 연구는 먼저 자연상태에서 유전특성을 나타내지 않는 산화물 두 가지를 결합해 인공 초격자 재료를 만들고, 이 초격자 재료의 결정 구조 내 산소원자 결함을 조절하게 되면 전기장을 가하지 않아도 스스로 전기분극을 만들어 내는 강유전체(強誘電體) 물질로 변화된다는 사실을 전자현미경으로 처음 발견함.

연구에 사용된 인공 초격자 산화물은 자연상태에서 자성을 나타내지만 유전(誘電) 특성은 없는 물질인 란타늄페라이트(LaFeO<sub>3</sub>)/스트론튠펀페라이트(SrFeO<sub>3</sub>)의 두가지 물질들을 인위적으로 조합하여 만들었으며, 이 물질 안에 산소원자 결함이 존재하면 자성은 유지되면서 유전(誘電)성질이 새롭게 나타나는 현상을 최초로 밝힘.

또한 물질 안에 산소원자 결함을 형성하는 것은 실제 제조 공정상에서 산소 분압을 제어함으로 손쉽게 조절가능하기 때문에, 차세대 메모리 및 자장센서 소재로 각광 받고 있음에도 불구하고, 후보물질 발굴이 어려웠던 박막형 다중강성체(多重強性體) 개발에 새로운 전기를 마련함.

## 기대효과

전자현미경으로 규명된 새로운 물리 현상은 박막형 산화물 전자소자의 원천 연구에 중요한 정보를 제공할 것으로 전망됨.

박막형태로 전자소자에 사용되는 강유전 산화물의 유전특성을 간단한 산소원자 결함 조절만으로 구현할 수 있다는 것을 입증함에 따라 박막형 차세대 메모리 및 전자소자 개발에 새로운 가능성을 열게 됨.

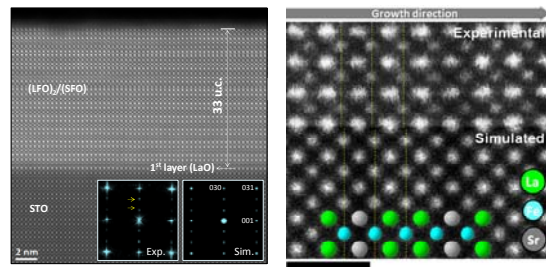


그림 1. (좌) 투과전자현미경으로 촬영된 란타늄페라이트/스트론튠펀페라이트((LFO)<sub>2</sub>/(SFO))의 인공초격자 원자 구조 (우) 구조 내 철(Fe) 원자의 위치가 약 20피코미터(pm; 1 조분의 1미터=10<sup>-12</sup>m) 변위하여 이온분극을 형성한 모습을 하단의 전산모사영상과 비교한 모습. 철 이온의 분극은 두 재료가 각기 따로 존재할 때는 일어나지 않는 현상인데 전자현미경 관찰에 의해 철 원자 주위에 산소 빈자리가 존재한다는 사실을 발견하였고, 이 산소 빈자리의 존재로 인해 유전특성이 나타나는 것으로 규명됨. 하단의 스케일 바는 1나노미터(nm; 10억분의 1미터 =10<sup>-9</sup>m)임.

## NANO LETTERS

### Oxygen-Vacancy-Induced Polar Behavior in (LaFeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrFeO<sub>3</sub>) Superlattices

Rohan Mishra,<sup>1,2,4,5,6,7</sup> Young-Min Kim,<sup>1,4,5,7</sup> Juan Salafraña,<sup>1,4,5</sup> Seong Keun Kim,<sup>1,4,5</sup> Seo Hyoung Chang,<sup>1</sup> Anand Bhattacharya,<sup>1,4,5,6,7</sup> Dillon D. Fong,<sup>1</sup> Stephen J. Pennycook,<sup>8</sup> Sokrates T. Pantelides,<sup>1,2</sup> and Albina Y. Borisevich<sup>8,9</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics and Astronomy, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, United States  
<sup>2</sup>Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, United States  
<sup>3</sup>Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-806, Republic of Korea  
<sup>4</sup>Materials Science Division and <sup>5</sup>Nano Science and Technology Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, United States  
<sup>6</sup>Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-701, Republic of Korea  
<sup>7</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996, United States  
<sup>8</sup>Grupo de Física de Materiales Complejos, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

#### Supporting Information

**ABSTRACT:** Complex oxides displaying ferroelectric and/or multiferroic behavior are of high fundamental and applied interest. In this work, we show that it is possible to achieve polar order in a superlattice made up of two nonpolar oxides by means of oxygen vacancy ordering. Using scanning transmission electron microscopy imaging, we show the polar displacement of magnetic Fe ions in a superlattice of (LaFeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrFeO<sub>3</sub>) grown on a SrTiO<sub>3</sub> substrate. Using density functional theory calculations, we systematically study the effect of epitaxial strain, octahedral rotations, and surface terminations in the superlattice and find them to have a negligible effect on the antipolar displacements of the Fe ions lying in between SrO and LaO layers of the superlattice (i.e., within La<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>FeO<sub>8</sub> unit cells). The introduction of oxygen vacancies, on the other hand, triggers a polar displacement of the Fe ions. We confirm this important result using electron energy loss spectroscopy, which shows partial oxygen vacancy ordering in the region where polar displacements are observed and an absence of vacancy ordering outside of that area.

**KEYWORDS:** Transition-metal oxides, multiferroics, polar oxides, DFT calculations, scanning transmission electron microscopy, oxygen vacancies

Multiferroics display simultaneous magnetic and ferroelectric ordering and thereby offer the prospect of controlling magnetism with an electric field or vice versa. Therefore, they hold promise for new technologies and improved devices for data storage and manipulation, magnetic-field sensing, and other applications. Multiferroics are rare,<sup>1</sup> however, because ferroelectricity generally requires a d<sup>0</sup> cation that undergoes off-centering,<sup>2</sup> while magnetism arises from partially filled d-orbitals. A decade of search has resulted in a handful of materials that overcome these conventions and display multiferroic behavior.<sup>3-7</sup> In such materials, which belong to the family of complex oxides, multiferroicity has been achieved predominantly by using two cations, one for each task. For instance, in BiFeO<sub>3</sub> the lone pair on Bi<sup>3+</sup> drives the ferroelectric ordering, while the 3d electrons of Fe<sup>3+</sup> provide the magnetic moment.<sup>3</sup> In EuTiO<sub>3</sub>, the highly localized 4f electrons of Eu<sup>2+</sup> provide the magnetic moment, while the 3d Ti<sup>3+</sup> cation undergoes polar distortion.<sup>4,5</sup>

Complex oxides, however, typically have finite concentrations of vacancies,<sup>8,9</sup> which together with the fine balance between the spin, charge, orbital, and lattice degrees-of-freedom, control many properties.<sup>10,11</sup> The question arises then whether it is possible to achieve multiferroic behavior by tuning the concentration and ordering of oxygen vacancies in an oxide. Such a strategy would open up an additional path for attaining multiferroic behavior, while leaving us the freedom to manipulate the cations. Recent studies have revealed the role of oxygen vacancies on the structural, magnetic, and electrical behavior of complex oxides.<sup>12,13</sup> Oxygen vacancies have also been reported to assist in the switching behavior of ferroelectric thin films by compensating for polarization induced interface or surface charges.<sup>11,14-16</sup> However, utilizing

Received: February 14, 2014  
Revised: April 7, 2014  
Published: April 15, 2014

그림 2. 논문