

강유전 산화물 계면의 전기화학적 현상 세계 최초 규명

전자현미경연구부 김영민 박사(주저자) / 미국 오크리지 국립연구소와 공동연구

Nature Materials (IF=35.749) / 2014. 8.

연구내용

차세대 메모리 및 정보 저장 소자로 주목받고 있는 강유전체 산화물의 자발적 분극(分極)이 계면에서 전기화학적으로 조절되는 현상을 '수차보정 전자현미경'을 활용하여 원자단위에서 직접 관찰하는데 세계 최초로 성공함.

본 연구는 대표적인 다중강성체(多重強性體)인 비스무스페라이트(BiFeO_3) 박막의 계면에서 분극의 방향에 따라 감극현상이 일어나는 이유가 다를 수 있음을 원자단위에서 처음으로 규명하였으며, 이를 위해 '수차보정 투과전자현미경'을 활용하여 원자의 위치 변화를 피코미터(pm; 1조분의 1미터= 10^{-12}m) 단위로 추적하였고, 계면에서 일어나는 화학적 변화를 직접 관찰하기 위해 '전자에너지손실분광기'를 활용하여 계면에서 바뀌는 금속원소의 산화상태를 직접 이미징 하는데 성공함.

이를 통해 양전하가 모인 계면에선 산소 공공이 재배열함으로써 감극이 이뤄지는 반면 음전하가 모인 계면에선 전자-정공의 재배열에 의해 감극이 제어된다는 사실을 발견함.

기대효과

지금까지 '수차보정 전자현미경'을 활용한 연구는 물질의 원자 구조와 구성 성분만 관찰하는데 주로 그쳤는데 이번에 개발된 분석법을 통해 산화물 계면에서 발생하는 전기화학적 현상을 동시에 관찰할 수 있게 됨에 따라 그 동안 베일에 가려졌던 물리 현상을 직접 보면서 이해할 수 있게 되어 기초 과학 뿐만 아니라 관련 신소재 개발 연구도 강력한 추진력을 얻게 될 전망이다.

특히 산소 공공은 전자보다 이동속도가 낮기 때문에 외부 전기장을 가해 분극 방향을 바꾸어 주는 분극 스위칭을 할 때 산소 공공의 전기화학적 요소가 스위칭 속도에 더 큰 영향을 미치게 되므로 산화물 유전체(誘電體)를 메모리 및 기억 소자로 응용할 때 소자의 성능을 예측하는데 중요한 정보를 줄 것으로 기대됨.

nature materials ARTICLES
PUBLISHED ONLINE 17 AUGUST 2014 | DOI: 10.1038/nmat3408

Direct observation of ferroelectric field effect and vacancy-controlled screening at the $\text{BiFeO}_3/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ interface

Young-Min Kim^{1,2}, Anna Morozovska³, Eugene Eliseev⁴, Mark P. Oxley^{1,5}, Rohan Mishra^{1,5}, Sverre M. Selbach⁶, Tor Grande⁶, S. T. Pantelides^{1,5}, Sergei V. Kalinin^{1,5} and Albina V. Borisovich^{1*}

The development of interface-based magnetoelectric devices necessitates an understanding of polarization-mediated electronic phenomena and atomistic polarization screening mechanisms. In this work, the LSMO/BFO interface is studied at a single unit-cell level through a combination of direct parameter mapping by scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy. We demonstrate an unexpected ~5% lattice expansion for regions with negative polarization charge, with a concurrent anomalous decrease of the Mn valence and change in oxygen K-edge intensity. We interpret this behaviour as direct evidence for screening by oxygen vacancies. The vacancies are predominantly accumulated at the second atomic layer of BFO, reflecting the difference of ionic conductivity between the components. This vacancy exclusion from the interface leads to the formation of a tail-to-tail domain wall. At the same time, purely electronic screening is realized for positive polarization charge, with insignificant changes in lattice and electronic properties. These results underline the non-trivial role of electrochemical phenomena in determining the functional properties of oxide interfaces. Furthermore, these behaviours suggest that vacancy dynamics and exclusion play major roles in determining interface functionality in oxide multilayers, providing clear implications for novel functionalities in potential electronic devices.

Ferroelectric polarization control of the magnetic properties and metal-insulator transitions in strongly correlated oxides has been an active research goal for the past two decades^{1–3}. This interest stems from applications including new classes of magnetoelectric and spintronic devices. At the same time, these systems offer a platform for exploring the charge-controlled physics of transition metal oxides⁴. These considerations have stimulated extensive efforts in the development of novel materials and heterostructures^{5–7}. The development of interface-based magnetoelectric devices requires an understanding of the atomistic mechanisms responsible for the coupling between polarization, electronic and spin structures^{8–10}. Given the important role of charge screening phenomena on the non-local thermodynamics of ferroelectrics, such studies must also address long-standing issues such as the stability of the ferroelectric state in nanoscale systems and the ferroelectric size effect. In addition to purely physical mechanisms, a number of recent studies have suggested that the redistribution of oxygen vacancies can play a significant role at oxide interfaces, moderating the electrochemical degree of freedom to be taken into account^{11–14}. Despite much effort, direct observations of screening phenomena at ferroelectric-metal interfaces remain elusive, and the localization and state of vacancies remain unresolved. Notably, vacancy energies and the interplay between vacancy and electronic behaviours¹⁵ are strongly affected by the nature of the material. Hence non-trivial behaviours can be expected depending on vacancy versus polarization localization, with the simplest examples of such an effect being the dipole moment density, band offsets and work functions at the interfaces. The recent emergence of aberration-corrected (scanning) transmission electron microscopy¹⁶ has enabled atomic-level observation of polarization dynamics at ferroelectric domain walls¹⁷ and interfaces¹⁸, as well as structural¹⁹ and topological defects²⁰. Here, we report observations of the electronic and electrochemical effects induced by ferroelectric polarization using combined polarization mapping and electron energy-loss spectroscopy. Direct observation of the valence state change of a marker atom provides evidence for the ferroelectric field effect in oxide heterostructures. This behaviour is further correlated with lattice strains, providing a comprehensive picture of the polarization-dependent properties of ferroic materials and clearly differentiating the non-trivial effects induced by vacancy exclusion. As a model system, we have chosen the $\text{BiFeO}_3/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ interface (BFO/LSMO). Previously, it was shown that the atomistic structure of BFO can change markedly depending on the sample thickness and polarization direction²¹. Phenomenological microscopy^{22–24} (PFM) imaging of the as-prepared film revealed the presence of multiple antiparallel domains, and therefore multiple domain boundaries. Atomic-resolution studies of such boundaries in a cross-section geometry can distinguish contributions to interface structure related to polarization orientation and polarization charge from those related to strain, octahedral tilt and other polarization-independent factors.

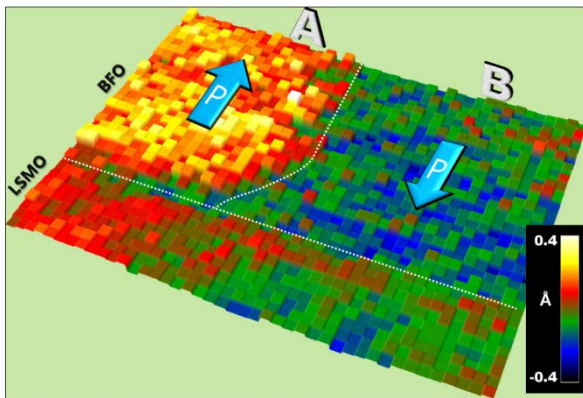


그림 1. 수차보정 전자현미경으로 분석한 비스무스산화철 (BFO 혹은 BiFeO_3)의 유전 분극 맵으로 두 개의 서로 다른 전기 분극 방향을 가진 영역 A와 B가 서로 만나고 있는 모습을 보여준다. 이러한 도메인 배열과 분극의 방향은 전극으로 쓰이는 란타넘스트론튬망간산화물 (LSMO 혹은 $\text{La}_0.3\text{Sr}_0.7\text{MnO}_3$)과 비스무스산화철이 붙어있는 계면에서 산소 원자가 빠진 빈 자리가 존재하느냐에 따라 달라진다는 사실을 실험적으로 처음 증명함.

* 그림에서 하나의 사각형은 비스무스 (Bi) 원자 4개를 꼭지점으로 하는 원자 격자를 의미하며, 한 번의 길이는 약 0.4 나노미터 (nm; 10억분의 1미터= 10^{-9}m)에 해당함.

그림 2. 관련 논문