Review of Single-Phase Magnetoelectric Multiferroic Thin Film and Process

Hong Goo Yeo[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Sun Moon University
Asan, Chungnam, South Korea, 31460

단일상 자기-전기 다강체 박막 및 공정에 대한 연구동향

여흥구[†]

선문대학교 신소재공학과

(Received August 30, 2021; Revised September 6, 2021; Accepted September 8, 2021)

Abstracts

Advance in the growth and characterization of multiferroic thin film promises new device application such as next generation memory, nanoelectronics and energy harvesting. In this review, we provide a brief overview of recent progress in the growth, characterization and understanding of thin-film multiferroics. Driven by the development of thin film growth techniques, the ability to produce high quality multiferroic thin films offers researchers access to new phase and understanding of these materials. We discuss that epitaxial strain and atomic-level engineering of chemistry determine the muliferroic thin film properties. We then discuss the new structures and properties of non-equilibrium phases which is stabilized by strain engineering.

Keywords: *Multiferroic, Magnetoelectric effect, Thin-film deposition, Epitaxial strain*

1. 서론

광범위한 결정구조와 다양한 특성을 가지고 있는 복합 산화물(complex oxides)계 중 강성(ferroic)을 두개

또는 그 이상이 동시에 존재하는 다강성(multiferroic)에 대한 연구가 지난 십 수년간 다강성 재료의 합성 및 물리적 현상을 바탕으로 많은 연구들이 진행되고 있다. 여기서 강성은 일반적으로 재료 내에 유전성, 자성 및

[†]Corresponding Author: hgyeo2021@sunmoon.ac.kr

Fig. 1. (a) Interaction among polarization, magnetization, and strain in multiferroic thin films under external stimuli: electric field (E), magnetic field(H), and stress (σ). Source from Jia, et al. Scientific reports 2016;6:1–9, [1]. (b) Multiferroics and magneto-electric control. Adapted from Tokura J. Magn. Magn. Mater. 2007;310:1145–1150, with permission of Elsevier [2].

탄성과 같은 변수가 외부 에너지(전기장, 자기장, 변형)에 의해 전환되어 안정된 상태로 존재하는 것을 의미하며, 이러한 특성을 강유전성, 강자성, 강탄성이라고 일컫는다. 그리고 일부 강성을 보여주는 재료들에서 강성들 간의 결합(magnetoelectricity, magnetoelasticity, ferroelasticity)들이 Fig. 1(a)과 같이 보여진다.¹⁾ 최근 들어 다강체 분야에서 $3d^5$ 오피탈 준위를 가지는 Fe^{3+} 간의 초교환(superexchange) 상호작용으로 보여지는 반강자성(antiferromagnetism)도 이 강자성 범주에 포함시키고 있으며 대표적으로 $BiFeO_3$ 물질이 있다.

이러한 다강성 재료 중에 전기적 특성과 자기적 특성 간의 상호 깊은 결합 관계를 보여주는 것을 자기-전기 효과(magnetoelectric effect (ME))라고 한다(Fig. 1(b)).³⁾ 기본적으로 자기-전기 효과를 보이는 다강체에 대한 분극과 자화에 대한 이해를 크게 네 가지 메커니즘(mechanism)으로 설명하고 있다. Lone-pair 메커니즘, 기하학적 원자의 배치에 따른 강유전성, 결정 격자 내에 규칙적인 초격자(superlattice)로 이루어진 결정 격자 내에 주이온의 가전자가 불균일하게 분포되어 있는 경우 그리고 반전 대칭성이 깨짐에 따른 스핀 성분에 의한 것으로 설명된다.⁴⁾ 스핀에 의해 발생하는 다강체인 경우 상온에서 두가지 강성이 다 보여진다고 알려져 왔으나, 재료 자체의 자연적인 특성보다는 다른 요인(화

학적 첨가물, 압력 및 변형 등의 효과)로 이러한 특성이 강화되는 현상도 보여지고 있다. 가장 활발하게 연구되고 있는 단일상 다강체 물질인 $BiFeO_3$ 인 경우 lone pair 메커니즘을 통해 자기-전기 결합을 특성을 설명하고 있다. Lone pair 메커니즘은 6s 준위에 두 개의 전자를 가진 Bi^{3+} 이온의 stereochemical activity에 의해 커다란 분극이 발생되며, Fe^{3+} 이온의 3d 준위의 전자로 인해 Fe^{3+} 이온간 초교환 상호작용이 일어나며, 이를 통해 반강자성이 보여진다. 하지만 이러한 강유전성과 자성이 동시에 존재한다고 하여도 이것이 강한 자기-전기 결합(magnetoelectric coupling)을 보장 하지 못하며, 이러한 독립적인 다강체를 type I 이라 정의한다. 이와 달리 강유전성과 자성의 변이가 긴밀히 연결되어 있는 다강체를 type II라 분류한다.⁵⁾

최근 들어 자기-전기 다강성 재료는 특히 메모리 분야로의 응용성에 관심을 가지고 많은 연구가 진행되고 있다. 이는 기존의 메모리 소자의 대체 되는 연구로서, 전기장에 방향에 따른 분극의 방향성을 변환시킬 수 있는 강유전성과 자기장의 방향에 따른 자성의 방향을 전환시킬 수 있는 강자성의 특징을 동시에 적용하여 디지털화가 가능하게 한다. 강유전체를 이용한 FeRAM(ferroelectric random access memories)에서 보여지는 빠른 처리 속도(5ns)와 높은 밀도(64MB)

장점과 결정 구조의 깨짐이 없는 MRAMs[magnetic random access memories]의 장점이 결합할 수 있게 된다.^{4,6)} 또한, 다강체인 경우 낮은 전류밀도를 가진 전압의 pulse 신호로 비트(bit)를 쓰고 자기적(magnetic)으로 비트를 읽기가 가능해진다. 이는 전류 발생에 따른 열적 손실과 상대적으로 긴 축적(buildup) 시간을 피할 수 있다. 이와 함께 분극과 자화 상태를 모두 이용한 4 비트 메모리 소자로서 활용 가능성도 함께 지니고 있다.⁷⁾ 따라서 이러한 다강체는 상대적으로 더 빠르고 더 효율적인 에너지 사용과 함께 집적도가 향상된 차세대 데이터 저장 메모리의 가능성을 보이고 있다.

이러한 응용 분야의 적용을 위해서는 다강체가 덩어리(bulk) 또는 단결정보다는 박막(thin film) 형태가 보다 적합하며, 2000년대 이후 다강체에 대한 많은 연구들이 박막 합성 및 증착하는 기술 개발 위주로 연구되어 오고 있다. 이는 대부분의 단일상 다강체가 자연계에서 거의 존재하지 않으며, 그에 따라 안정된 상으로 합성도 힘들기 때문이다. 하지만, 이러한 평형상태(equilibrium)에서 얻기 어려운 단일상 다강성을 다양한 박막 성장 기술의 적용 및 새로운 박막 합성 기술을 통해 극복해 나가는 연구가 많이 진행되고 있으며, 이러한 연구 중심에는 에피택시(epitaxy)하게 고품질 박막을 성장시키는 기술의 개발이 주요하게 적용되고 있다. 이와 함께 에피택시한 박막 증착 시 사용되는 기판(예, Si, GaN, sapphire, LaAlO₃, MgO 등) 및 증착 조건 등에 의해 피할 수 없이 발생하는 변형(strain)도 필수적으로 함께 고려해야 한다. 이는 결정 격자뿐만 아니라 오비탈(orbital) 그리고 스핀(spin)과 결합(coupling)을 통한 복잡하고 다양한 물리적 현상을 야기할 수 있다. 일반적으로 자기-전기 단일상 다강성 박막 재료인 경우 다양한 가전자를 가지는 금속 양이온들의 조합이 가능한 ABO₃의 화학적 조성을 바탕으로 왜곡된 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지고 있으며, 대표적으로 BiFeO₃, YMnO₃, TbMnO₃, 그리고 BiMnO₃ 등이 있다.

이러한 자기-전기 효과를 보여주는 다강성 물질에 대한 연구는 오늘날 차세대 전자, 메모리뿐만 아니라 에너지 수확 기술과 같은 새로운 응용 분야로의 접근과 함께

가장 중심이 되어 연구가 진행되고 있다.⁸⁾

2. 본론

오늘날까지 복합 산화물 관련 새로운 상 형성 방법 및 기술들에 대한 연구들은 많은 연구자들에 의해 발전되어 오고 있다. 특히, 기존의 물질에 변형 엔지니어링(strain-engineering) 적용 및 비평형 상태에서 존재하는 새로운 상에 대한 박막 증착 기술의 발전을 통한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹⁾ 이렇게 발전된 박막 증착 기술은 에피택시한 복합 산화물 박막 성장을 용이하게 하며, 이는 새로운 단일상 다강체 물질의 개발에 기여할 뿐만 아니라, 벌크 형태의 단결정과 달리 좀 더 대량 생산 체계에도 적합하다. 기본적으로 박막 증착은 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD), 분자빔 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE), 스퍼터링(sputtering)과 같은 다양한 최첨단 물리적 증착 기술과 졸겔(sol-gel) 스핀 코팅(spin-coating) 및 금속 유기 화학 기상 증착(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)과 같은 화학적 합성 방법으로 분류된다.

지금까지 보고되어진 다강성 재료는 단결정과 박막 형태가 주를 이루고 있다. 대부분의 다강체는 단일상이 아닌 다성분계 산화물에서 보여지고 있다. 그 중 박막에 대한 연구는 최근 30~40년 사이 박막 증착 장비 발달로 인해 더욱더 활발히 연구가 되어 오고 있다. 예를 들어 대표적인 단일상 다강체인 BiFeO₃ (BFO)는 1960년대 단결정 형태로 광범위하게 조사되어 왔으나 낮은 결정 품질과 높은 누설 전류, 그리고 낮은 잔류 분극 값을 보여줘 왔다.¹⁰⁻¹²⁾

하지만 2003년 Ramesh 교수가 이끄는 연구팀에서 PLD 방법을 통해 $\sim 55\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 큰 잔류 분극을 가지는 고품질의 에피택시 BFO 박막을 Science 지에 보고된 이후 많은 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹³⁾ 이는 자연상에 희박하게 존재했던 상은 다강체에 대한 연구에 큰 발화점이 되었으며, 자기-전기 소자의 개발 가능성을 높였다. 이 후에는 BFO 박막을 증착을 위해 PLD

방법을 적용한 연구뿐만 아니라 MBE, 스퍼터링과 같은 다양한 최첨단 물리적 증착 기술과 CSD 및 MOCVD와 같은 화학적 증착 기술을 활용한 연구도 함께 진행되어 왔다. 기본적으로 이러한 박막 증착은 핵 생성 및 성장 과정으로 이루어졌다. 일반적으로 박막 물질의 핵 생성은 증착 입자(adatom)들이 기판 위에 안착한 후 이들 입자들이 모이거나 흩어지게 되는데, 이 중 모이는 입자들이 일정한 크기 즉 임계 크기 이상으로 형성 될 때를 핵이 생성되게 된다. 안정된 cluster 형태의 핵이 형성된 이후, 그 주변부로 입자들이 쌓여 나가면서 점점 성장을 하게 되며, 최종적으로 박막 형태로 만들어지게 된다. 이러한 과정에 대한 이해와 함께, 증착 장치의 변수(예, 증착 속도, 기판 온도, 내부 압력 등)를 제어가 이루어지게 되면, 원하고자하는 특성을 지닌 박막 물질을 성장시킬 가능성이 증대된다. 이러한 증착 기술을 이용하여 배향성(orientation)을 조절된 고품질 다강체 박막을 기판 위에 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 벌크(bulk) 형태로 존재가 힘든 비평형적(non-equilibrium)상을 변형 엔지니어링(strain-engineering)을 통해 새로운 형태의 다강체 박막 물질의 개발도 가능하게 된다. 벌크 형태의 단일상 산화물 다강체는 일반적으로 깨지기 쉬우며 소성 변형 전에 가할 수 있는 인장 변형이 0.1% 이하의 제한적인 고유의 기계적 특성을 가지고 있다. 그러나 같은 물질을 박막으로 성장시키는 경우, 기판 및 증착 조건에 따라 커다란 이축의 변형(biaxial strain)이 인가된 상태로 성장시킬 수 있다. 즉 박막에 큰 변형력이 가해진 상태에서 불규칙성(disorder)으로부터 자유로운 상으로 박막 성장이 가능하다. 이는 변형 엔지니어링을 통한 새로운 다강체 연구를 가능하게 한다. 예를 들어 EuTiO_3 물질인 경우 응력에 인가됨에 따라 상의 변화와 함께 특성이 바뀌는 현상을 보여주고 있다(Fig. 2). 응력이 인가되지 않은 평형 상태에서는 강유전성과 강자성이 보이지 않는 반면 커다란 biaxial 응력을 인가 시 강한 강자성과 강유전성을 가짐을 보고하였다.¹⁴⁾

Fig. 2. EuTiO_3 : Compressive epitaxial strain (η) phase diagram, Adapted from Fennie et al, Phys. Rev. Lett, 2006;97:267602, with permission of Elsevier [14].

2.1 다강체 박막의 물리적 증착 방법

Pulsed laser ablation (PLD)

PLD 방법은 레이저를 타겟에 주사하여 기화되는 종(species)들이 기판에 증착되는 간단한 형태의 물리적인 증착 방법으로 새로운 물질 또는 에피택시한 박막 성장시킬 때 많이 사용되는 방법이다. 특히 박막 성장 과정에서 준평형 또는 평형(equilibrium)으로부터 멀리 있는 물질의 성장이 가능한 증착 방법이며, 다성분으로 이루어진 복합물의 화학양론적비 조절 하는데 용이하다. 기본적으로 PLD 증착에 필요한 구성은 크게 펌프가 장착된 진공 용기(chamber), 타겟 홀더 및 기판 히터와 함께 광학 렌즈 등으로 구성되어 있으며, Fig. 3(a)에 개략적으로 나와 있다.¹⁵⁾ 일반적으로 PLD를 통한 산화물 박막 성장을 위해 산소, 오존 또는 산소 원자의 부분 압력을 통해 제어가 가능하며, 이와 함께 증착 될 기판의 온도를 제어함으로 넓은 범위의 열역학적 조건하에 박막 증착이 가능하다. 이러한 단순한 구조로 되어 있는 PLD 장치는 다른 증착 장치와 달리 조리개, 감쇠기, 거울 및 렌즈를 포함하는 광학 장치가 장착되어 있다. 주사된 레이저(laser) 빔이 렌즈를 통해 용기(chamber) 내에 적절한 에너지로 집중되어 타겟(target)을 절삭(ablation)하게 하며, 이렇게 증발된 아원자(adatom)들이 기판에 증착 하게 된다. PLD는 여러 대상의 증착 재료를 간단하게 교체가 가능하며, 이는 광범위한 재료를 탐색 및 원형(prototype) 박막을 얻기에 용이하다. 이러한 장치는 자연상에 잘 존재하지 않은 상을 개발하기 위한 연구로 시작하기에 적합하여, 대학교내 소규모의 연구 그룹

에서 단일상 다강체 박막을 위해 활용되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 최근에 PLD 하드웨어에 많은 발전이 있었으며, MBE에 필적한 기능으로 박막의 증착 층을 정밀하게 제어가 가능하게 되었다. 특히 실시간으로 증착되는 박막의 성장 과정을 모니터링 할 수 있는 RHEED(reflection high-energy electron diffraction)와 같은 시스템으로 인해 보다 더 고품질의 다강체 박막을 개발하는데 활용하고 있다.¹⁸⁾ 또한 이원소 이상의 산화물 재료를 순차적으로 그리고 layer-by-layer 성장을 가능하게 하였다. 일례로 $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ 와 같은 다강체를 만드는 데 여러 타겟에서 합금 형성을 가능하게 하는 자동화 시스템이 사용되었다.¹⁹⁻²¹⁾

분자 빔 에피택시 (molecular beam epitaxy, MBE)

원자층 단위에 초정밀 박막 성장의 제어가 가능한 분자 빔 에피택시 증착 기술은 1980년대 고온초전도체에 대한 연구와 함께 고품질 복합 산화물 박막을 중심으로 연구가 진행되어 온 이 후 십 수년간 수많은 물질의 성장에 대한 장치로 발전되어 왔다.²²⁾ PLD와 달리 MBE는 낮은 에너지(1eV)를 가지고 증착하고자 하는 조성의 열적 원자 또는 분자 빔(molecular beam)들을 주사하여 이들을 증착하는 방식으로 단층 수준(monolayer level)의 박막 두께 조절이 가능하며 초고진공 ($\sim 10^{-6}$ Torr 이하) 용기 내에서 에피택시한 박막 성장에 용이한 증착 방법이다. 이러한 고품질의 에피택시 박막 증착과 함께 단위 격자 크기 박막 두께를 정밀하게 제어하기 위해서는 실시간으로 성장층에 대한 관찰이 필수적이며, 이를 위해 일반적으로 RHEED이 장착하여 사용된다. 다성분계의 복합 산화물 증착 시 금속 양이온들은 각각의 금속 원료(source)를 열적으로 활성화 시킨 분자 빔과 산소 또는 질소와 같은 기체 분자와의 반응을 통해 산화물 또는 질화물 성장시킬 수 있으며, 이를 반응성(reactive) MBE라고 한다. 이러한 증착 기술 뿐만 아니라 휘발성 금속 유기 원료를 이용한 금속-유기(metal-organic) MBE 증착법 개발되어 점점 다양한 복합 산화물 성장에 적용되고 있다.^{23,24)} 비록 PLD와 MBE는 결합이 없는 고품질의 산화물 박막이 증착이 가능하지만 초

기 장비 구축 비용이 비싸, 이로 인한 연구 접근성 제한과 함께 대면적의 기판에 증착에 상대적으로 어려움을 가지고 있다. 하지만 이러한 제한된 요소에도 불구하고 초고진공 용기 내에서 이루어지는 원자 단위의 두께로 제어가 되는 시스템은 차세대 재료 분야에 큰 영향력을 미칠 것이다.

마그네트론 스퍼터링(magnetron-sputtering)

1970년대 기본적인 형태의 마그네트론 스퍼터링이 개발된 이후 멀티(multi) 타겟을 이용한 스퍼터링과 같은 다양한 형태의 스퍼터링이 오늘날까지 개발되고 있다. 마그네트론 스퍼터링은 일반적으로 플라즈마(glow discharge plasma) 내 방전된 활동성(energetic)이 있는 이온들이 타겟(또는 음극)을 가격하여 방출된 운동성을 가지는 물질들이 기판에 증착되는 공정을 이야기한다. 그리고 이러한 공정을 통해 반도체, 유전체, 절연체 자기 및 초전도 산화물과 같은 다양한 재료들을 증착하기 위해 사용될 뿐만 아니라 촉매, 보호용 코팅 등의 목적으로도 이용되고 있다.²⁵⁾ 비록 PLD 및 MBE와 같은 증착법에 비해 상대적으로 고품질의 복합 산화물 박막을 증착하기는 어려우나, 대면적의 기판과 빠른 증착 속도로 인한 대규모 생산에 이용되는 증착 기술이다.

기본적으로 산화물 또는 절연체 박막 성장을 위해 산화물 타겟을 이용한 rf-magnetron 방식과 금속 타겟에 반응성 기체(예. 산소, 질소)를 이용한 DC 스퍼터링 방식으로 박막 성장이 가능하다.²⁶⁻²⁹⁾

rf 방식을 통한 산화물 박막 증착 시 용기 내에 산소 또는 산소/아르곤(O_2/Ar) 반응성 기체의 분압을 통해 타겟에서 튀어나온 타겟 입자의 물리적 에너지를 조절을 하게 된다. 이와 함께 기판 온도 및 바이어스 전압 그리고 기판과 타겟 간의 거리 등의 조정을 통해 표면 구조 및 결합 밀도에 영향을 받게 되며, 따라서 이들 변수의 최적화 과정을 거쳐야만 고품질 박막을 얻을 수 있다.³⁰⁾ 여기서 산소 또는 Ar/O_2 혼합 기체와 같은 반응성 기체는 종종 산화물 박막의 화학양론적 조성을 조절하기 위한 중요한 변수가 된다. 복합 산화물인 경우 각각의 원소들마다 기판에 가해지는 운동성 및 반응성의 차

Fig. 3. (a) Experimental set-up for Pulsed Laser Deposition (PLD) experiments in vacuum or in gas pressure. Source from Bonis et al. *Coatings* 2021;10:501 [15]. (b) Chamber setup for molecular beam epitaxy. Reproduced from Krockenberger et al. *J. Appl. Phys.* 2018;124:073905 [34]. (c) Schematic view of high temperature *rf*-sputtering system. Adapted from Yeo et al. *Adv. Fuct. Mat.* 2018;28:1801327, with permission of Wiley [35].

이로 인해 증착하는 상의 화학양론성을 제어하는데 어려움에 직면 할 가능성이 많다.³¹⁾ 다강자체 또는 강유전 복합 산화물 박막 성장을 위해 멀티 금속 타겟을 활용한 (multi-ion-beam reactive sputtering) 방법도 연구되어 오고 있다. 이러한 멀티 타겟을 활용한 반응성 스퍼터법은 박막 기판 전 영역에 균일한 상으로 증착이 중요하며, 일반적으로 이를 위해 기판을 회전시켜 개선해 나가고 있으나, 여전히 기판 전 영역에 화학양론성을 균일하게 성장시키는 것은 스퍼터링 증착에서 어려운 과제로 남겨져 있다. 오늘날까지 스퍼터링을 통해 다양한 다강성 박막 재료들이 증착되어 왔으며 대표적인 예로 YMnO_3 와 BiFeO_3 등이 있다.^{32,33)}

화학 증착법 (Chemical deposition methods)

복합 산화물 다강체 박막 증착에 관한 접근 방법으로 물리적인 증착 방법과 함께 다양한 화학적 증착 방법을 통한 연구들도 활발히 진행되고 있다. 그 중 금속-

유기 화학 기상 증착(MOCVD) 기술은 기본적으로 균일한 두께의 박막 증착과 함께, 기체상의 조성을 통한 박막 화학양론성 제어와 재현성이 좋으며, 비교적 높은 증착 속도를 가지고 있다. MOCVD의 기본 원리는 원하는 증착하고자 하는 원소가 포함된 기체 상의 유기 분자 전구체(organic molecular precursor)들 간의 화학 반응을 이용하여 박막을 성장시키는 방법이다. 이를 위해 불활성 기체를 액체 전구체를 통과 시켜 기체와 같이 증발되는 분자를 반응 용기에 흘려 보내어 이렇게 날아간 기체 분자들이 고온에 기판에 도달하여 끊어지면서 원하는 물질만 표면에 증착되는 방식이다. 이러한 증착 방법은 산화물 재료 특히 높은 원자 번호(상온에서 제한된 증기압을 가짐)가 포함된 재료인 경우 제한적이나, 근래에 새로운 금속-유기물 전구체(metal-organic precursor)의 출현으로 산화물 다강성 물질에 대한 큰 가능성을 제공하였다. 대표적인 예로 BiFeO_3 의 개발에서 특히 중요하다.³⁶⁾ 이러한 MOCVD 증착법은

Fig. 4. (a) ALD processing steps and (b) Effect of the precursor pulsing ratio on the actual Mn content (●) and the growth-per-cycle (GPC) value (▲) of $R_x\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($R = \text{Yb}$) films at deposition temperature of 275°C. Adapted from Uusi-Esko et al. Chem. Mater. 2011;23:1835–1840, with permission of American Chemical Society [39].

공정 조건, 반응 용기 구성, 전구체의 전달 방법 등에 따라 저압(low-pressure) MOCVD, 대기압(atmospheric pressure) MOCVD, 수평/수직 MOVCD 및 플라즈마 강화(plasma-enhanced) MOCVD 등이 있다.³⁷⁾

또 다른 증착법으로는 화학적 용액 증착법 (chemical solution deposition, CSD)이 있으며, 졸-겔(sol-gel)을 이용한 증착 방법이 있다. 이들 방법의 증착 과정은 크게 증착하고자 물질의 전구체 용액을 합성 후 스핀 코팅 및 dip-coating 방법으로 기판에 증착 후 저온 열처리를 통해 비정질 박막을 형성한 후 원하는 두께가 될 때까지 앞의 코팅 공정을 반복을 하게 된다. 이 후 고온의 열처리 과정을 통해 고밀도화 및 결정화를 이루어지게 한다. 이러한 CSD 증착법은 매우 다양하며, 초기 장치 구축에 비용이 저렴하고, 균일한 두께와 화학양론성의 손쉬운 제어 등의 장점을 가지고 있다. 하지만 이러한 용액을 통한 증착 방법은 에피택시한 박막 및 아주 얇은 두께를 가진 초박막(ultra-thin film)을 얻는데 한계를 가지고 있다. 또한, 화학 기상 증착법과는 달리 연속적인 성장이 일어나지 않기에 박막 표면과 박막 내부간의 조성의 차이가 발생할 수 있다.

원자층 증착법 (atomic layer deposition, ALD)을 활용한 산화물 박막에 관한 연구는 최근 들어 가장 활발히 연구되고 있다. 기상(vapor)의 전구체 분자와 기판 표면간의 제한된 반응으로 증착되는 방법인 ALD 경우 이

들 전구체의 기판 도달 순서를 제어 할 수 있어 보다 더 정확하게 원하는 상을 성장이 가능하게 한다. 최근 몇몇 문헌에서 ALD 을 통한 산화물 다강체 박막 개발에 대해 보고된 바가 있다.³⁸⁾ 예를 들어 2011년에 Kusi-Esko 와 M. Karppine에 의해 $R(\text{td})_3$, $\text{Mn}(\text{thd})_3$ 및 오존을 전구체로 이용하여 사방정계 및 육방정계 희토류 망간염 (rare-earth manganite, RMnO_3)을 ALD 증착법을 통해 LaAlO_3 기판 위에 성장시켰다.³⁹⁾ 특히 각각의 RMnO_3 ($R = \text{La to Lu}$) 박막을 275°C에서 전구체의 펄스(pulse)와 퍼지(purging) 시간 조절을 통해 R/Mn 화학양론비가 우수하게 조절된 연구 결과를 보고하였다(Fig. 4).³⁹⁾

2.2 단일상 다강체 박막

다강성을 보여주는 재료에 대한 알고리즘이 많이 있음에도 불구하고 현재까지 합성된 대부분의 단일상 다강체는 육방정계 망간염(hexagonal manganites)과 Bi 및 Pb 기판으로한 페로브스카이트 구조를 가진 재료가 대부분이다. 하지만 증착 기술은 발전과 함께 새로운 단일상 다강성 박막 연구 개발은 계속 될 것으로 사료된다. 본 원고에서는 지금까지 보고되어진 단일상 박막 다강체를 우선 알아보고자 한다. 다강체 망간염 중 가장 먼저 보고된 육방정계 YMnO_3 (YMO) 물질은 1960년대 반강자성과 강유전적 특성이 서로 독립적으로 작용하는 type-I 형태로 보고되어 왔다. 1996

Fig. 5. (a) Polyhedral representation of the structure of the hexagonal form of YMnO_3 . The spheres represents the Y^{3+} cation while the Mn^{3+} cations reside near the center of the 5-coordination polyhedral and O^{2-} anions at the apexes of the polyhedral. (b) Polyhedral representation of the structure of the hexagonal form of YMnO_3 . The spheres represents the Y^{3+} cation while the Mn^{3+} cations reside near the center of the 6-coordination polyhedral and O^{2-} anions at the apexes of the polyhedral. Adapted from Salvador et al. Chem. Mater. 1998;23:1835–1840, with permission of American Chemical Society [40].

년 rf 스퍼터링을 통해 처음으로 (0001) $\text{ZnO}/(0001)$ sapphire 기판위에 (0001) 배향된 에피택시(epitaxial) 박막을 얻을 수 있었다.³²⁾ 스퍼터링을 통한 화학양론적 YMO 박막을 얻기 위해 다양한 Y/Mn 조성 비를 가진 타겟을 통해 최적화 시켰으며, (111) $\text{Pt}/(111)\text{MgO}$ 기판에서 다결정(polycrystalline) 박막을 성장됨을 보여주었다. hexagonal YMO 재료는 고온($\sim 900^\circ\text{C}$)에서 강유전상 변이 온도를 가지는 반면, 낮은 온도 반강자성 변

이 온도를 가진다. 이 후 다양한 기판 (i.e. (001) SrTiO_3 , NdGaO_3)을 이용하여 준안정화한 사방정계 페로브스카이트 상을 얻을 수 있었다.⁴⁰⁾

이러한 연구는 에피택시 변형(epitaxy strain)을 통해 사방정계와 육방정계 YMO 상 간의 구조적 특성 및 성질 조절이 가능함을 시사한다(Fig. 5). 이 후 PLD 방법을 통해 (111) $\text{Pt}/(0001)\text{sapphire}$ 기판 위에 증착된 YMnO_3 박막에서는 비록 단결정에서 볼 수 있는 강유전 분극 특성에 비해 낮은 잔류 분극 ($P_r = 1.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 값을 보였으나, 강유전성 게이트 전계 효과 트랜지스터로서 가능성은 보였다(Fig. 6).⁴¹⁾ 또한 (111) SrTiO_3 기판 위에 증착된 (0001) 에피택시 YMnO_3 박막에서는 반강자성과 전기 분극의 공존과 함께 Fig. 7에서 보여지는 것처럼 낮은 온도에서 exchange bias가 관찰되었다.⁴²⁾

이외에도 (001) Si ,^{32,43)} Y-안정화된 (111) ZrO_2 를⁴⁴⁾ 포함한 여러 산화물 기판 위에 YMO 박막이 증착되었다. 이뿐만 아니라 off-axis magnetron sputtering 방법을 통해 격자상수가 YMnO_3 물질의 절반인 육방정계 구조를 가진 GaN 기판 위에 성장이 되었다.⁴⁵⁾ 분자 빔 에피택시(MBE) 증착법을 통해서서는 n-type (111) Si 기판 위에 Y_2O_3 버퍼층(buffer layer)을 MBE로 증착 후 YMO 박막을 (0001) 방향으로 에피택시하게 성장 시켰으며, 이를 통해 강유전성만을 확인하였다.⁴⁶⁾

그 밖에 화학적 증착 방법을 통한 다상체 박막 연구들도 함께 진행되고 있으며, 알콕시기(alkoxy group) 바탕의 전구체를 이용한 CSD 방법을 통해 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 기판 위에 c축으로 배향된 150~200nm 두께의 YMO 박막을 성장 시켰으며, 이를 통해 강유전성을 확인하였다.⁴³⁾ 금속-유기 화학 기상 증착을 통해 실리콘 기판 위에 성장시킨 YMO 박막에서도 스퍼터링으로 증착한 YMO 박막과 유사한 잔류 분극($P_r \sim 2\mu\text{C}/\text{cm}^2$)과 유전상수($\epsilon \sim 20$)을 보여 주었다.⁴⁷⁾

Bi 계를 바탕으로 한 페로브스카이트 구조를 가지는 다상성 재료 중 BiFeO_3 (BFO)는 가장 많이 연구되고 있는 물질로서 지금까지 보고된 바에 따르면 BFO는 실온에서 높은 분극을 지닌 강유전성과 반강자성을 지닌 유일한 물질이다. 또한 높은 Curie 온도 (1143K)와 높은

Fig. 6. (a) XRD patterns of (i) the epi-YMO/Pt and (ii) the oriented-YMO/Pt, and RHEED patterns of the epi-YMO/Pt. (b) P-E hysteresis of the epi-YMO/Pt and the oriented-YMO/Pt. Adapted from Ito et al. J. Appl. Phys. 2003;93:5563–5567 with permission of American Institute of Physics [41].

Fig. 7. Magnetization loops vs applied magnetic field, measured at 100K (open symbols) and 2K (close symbols), after cooling the sample from 150K in a field of 3kOe. Two consecutive loops recorded at 2K are displayed. Inset: Temperature dependence of the exchange bias (closed squares) and the coercivity (open circles) fields. Adapted from Marti et al. Appl. Phys. Lett. 2006;89:032510 with permission of American Institute of Physics [42].

Fig. 8. Schematic view of the R3c structure built up from two cubic perovskite BiFeO₃ unit cells. The cations are displaced along the [111] axis relative to the anions, and the oxygen octahedral rotate with alternating sense around the [111] axis. Source from DOI: 10.5772/54908.

Néel 온도(643K)을 가지고 있다.⁴⁸⁾ BFO 결정 구조는 두개의 왜곡된 페로브스카이트가 pseudocubic의 [111] 방향 즉 대각선으로 연결되어 있는 구조를 가지고 있다. 강유전성 분극은 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 FeO₆ 팔면체에 비해 Bi 이온이 크게 변위된 결과로서 이러한 BFO

는 [111] 방향으로 자발 분극 나타내는 것으로 측정되며 space group은 능면체 R3c에 속한다.

초기에 보고된 벌크 형태의 BFO 시편에서는 자발 분극에서는 상대적으로 작은 값($\sim 6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 값을 가졌으나, 이 후 flux 방법으로 성장시킨 단결정 BFO에서는

Fig. 9. (a) X-ray diffraction of the pseudocubic 002-diffraction peak of BFO/STO (001), BFO/LAO(001), and BFO/YAO(110) shows the presence of a long-axis T phase on both LAO and YAO substrates. Substrate peaks are marked with a star. (b and c) Atomic resolution STEM images of the T phase and the R phase, respectively. Insets show schematic illustration of the unit cell. (d) The evolution of the structure with thickness, including the area fraction (left axis) and the volume fraction of the R phase. Adapted from Zeches et al. Science 2009;326:977–980 with permission of The American Association for the Advancement of Science [54].

[111] 방향에 따라 훨씬 큰 자발 분극 값($\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 보여주었다.⁴⁹⁾ 이는 이전 시료가 벌크 형태의 시료로서 불순물 존재로 인한 것으로 사료된다.

박막 형태로 이루어진 연구에서는, 2003년에 PLD 방법으로 증착된 에피택시한 BFO 박막의 성장과 특성에 대한 연구¹³⁾ 발표 이후 십수년간 걸쳐 에피택시하게 성장시킨 박막의 상 안정성과 전자적 특성을 제어하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이와 함께, 큰 자발 분극과 변형된 BFO 간의 관련 특성 연구들도 많이 보고되고 있다. 특히 변형된 에피택시 BiFeO₃의 박막은 3.71Å 부터 4.01Å 범위의 격자 상수를 가지는 다양한 페로브스카이트 산화물 기판 뿐만 아니라 Si 및 GaN 반도체 기판에서도 증착된 연구가 보고되고 있다. 이로 인해 발생한 박막의 변형을 변화는 BFO의 domain 구조를 제

어할 수 있게 할 뿐만 아니라, 자화의 방향을 변화시킬 수 있었다.⁵⁰⁾ 예를 들어 상대적으로 격자 길이가 (111) SrTiO₃ 기판에 증착 시 BFO 박막에 압축 변형이 발생하게 되면 이로 인해 열역학적으로 평형한 8개의 분극이 4개의 분극 방향만을 선호하게 된다.⁵¹⁾ 또한, 박막 증착 공정 요소 중 증착 속도에 따라 BFO 박막의 도메인 구조(예. stripe-like, mosaic-like) 변화를 가져왔으며, 이에 따라 domain wall의 밀도의 변화도 함께 보여주었다. 이러한 특정 형태의 domain wall로 인해서 강자성 금속과 BFO간의 교환 바이어스(exchange bias)와 전체 자기 모멘트(moment)에 영향을 받게 된다.⁵²⁾ 또한, (001) 방향으로 배향된 능면정(rhombohedral) 박막에서는 {100} 또는 {101} domain boundary가 가지는 도메인 패턴이 존재하게 되면, 이러한 경우에는 stripe

Fig. 10. X-ray diffraction θ - 2θ scans for 60 and 600 nm BiFeO₃ thin films on (001) SrTiO₃. (b) Off-axis azimuthal ϕ scan of 210R rhombohedral BiFeO₃ reflections. (c) P-E hysteresis loops of 200 nm BiFeO₃ films on 0.8° and 4° miscut (001) SrTiO₃. (d) Hysteresis loops of 600 nm thick (001), (101), and (111) oriented BiFeO₃ films. The hysteresis loops were measured on capacitors with top electrode diameter of 200 μ m. Adapted from Das et al. Appl. Phys. Lett., 2006;88:242904 with permission of American Institute of Physics [33].

형태의 패턴이 이론적으로 예측된다.⁵³⁾ 2009년도에는 MBE 방법으로 증착한 BFO 박막에서 에피택시 변형을 통해 격자 구조를 점진적으로 왜곡시켜 유사-정방정계 및 유사 능명정계(rhombohedral-like) 상이 혼합된 박막을 발견하였다. 또한 BFO 박막에 변형을 유도한 구조적 변화를 이론적으로 계산으로 보여줌과 동시에 이를 투과전자현미경을 통해 원자 분해능의 이미지를 통해 결정 구조의 차이를 명확하게 보여주었다(Fig. 9).⁵⁴⁾

이러한 연구들은 BFO 박막 합성 기술과 함께 변형 엔지니어링을 통해 정밀한 특성 제어 및 박막의 미세 구조 변화와의 관계에 대한 이해를 가능하게 하였다. 고 품질 에피택시 BFO 박막을 얻기 위해 PLD^{13,55,56)}, rf 스퍼터링^{33,57)} MOCVD^{36,58)} 및 CSD⁵⁹⁾ 증착 기술을 통해 SrTiO₃, DyScO₃ 및 LaAlO₃를 포함한 다양한 기판에 증착되었다. 대부분의 연구에서 이러한 박막의 결정도와

전반적인 품질은 X선 회절(XRD)을 통해 확인되었다. (001), (101), (111) SrTiO₃ 기판위에 스퍼터링 사용하여 에피택시한 BFO를 증착하였으며, 이를 통해 향상된 분극 특성을 보고하였다.³³⁾ Fig. 10에 보여지듯이 XRD θ - 2θ 및 P-E hysteresis loop 측정을 통해 BFO의 고 품질 에피택시 박막을 확인할 수 있었다.

지금까지 에피택시 BFO 박막의 구조, 강유전성, 자기 및 자기-전기적 특성 및 성장을 연구하기 위해 많은 실험이 수행이 되었으며, 이를 바탕으로 BFO 다강체에 대한 이해에도 큰 진전이 있었다.

BiMnO₃ (BMO) 박막

BFO와 유사한 다강체 재료인 BMO는 Bi 6s² long pair의 의한 강유전성과 Mn³⁺ 이온 사이의 superexchange 상호 작용에 의한 강자성을 지니고 있

Fig. 11. XTEM images and SAED patterns along the [010] zone axis of the (100)SrTiO₃ substrate of the same BiMnO₃ film (a) Low magnification image, (b) SAED pattern film BiMnO₃ film, (c) SAED pattern from SrTiO₃ substrate, and (d) HRTEM image of the film/substrate interface. (e) Magnetization curve of the BiMnO₃ film on (100)SrTiO₃ cooled under no applied magnetic field. The inset shows the ferromagnetic hysteresis loop at T=5 K. Adapted from dos Santos et al. Appl. Phys. Lett, 2004;84:91 with permission of American Institute of Physics [62] (f) Temperature dependence of magnetization of the epitaxial (100) BiMnO₃ film and the preferentially (111) oriented BiMnO₃ film. Adapted from Son et al. Appl. Phys. Lett, 2004;84:4971 with permission of American Institute of Physics [63]

다. 이러한 BMO 다강체는 벌크 시편 성장은 일반적으로 대기압에서 안정되지 않는 반면 안정적인 성장을 위해 높은 온도($\sim 1000\text{K}$)와 압력($\sim 6\text{ GPa}$)이 필요하다.^{60,61)} 이러한 BMO 상은 에피택시한 변형, 격자 부응 변형(lattice misfit strain) 그리고 계면 에너지를 통해 대기압의 상온에서 안정화 된 박막 성장의 가능성을 보여주고 있다.

비록 성공적인 박막 성장의 증착 조건은 매우 제한적이거나, 처음으로 보고되어진 BMO 박막은 PLD를 이용하여 $\sim 968\text{K}$ 온도의 (001)SrTiO₃ 기판에서 이루어졌다.⁶²⁾ X-선 회절 및 투과 전자 현미경(TEM)을 통한 구조 분석을 통해 단사정 BMO 박막이 성장을 확인하였으며, 강자성 전이 온도(T_c)인 경우 97K로 기존의 벌크에서 보여진 $T_c=105\text{K}$ 보다 살짝 낮았다(Fig. 11(e)). 이는 박막의 변형 또는 조성비가 벗어나는 등의 가능성을 언급하였다. 이러한 BMO 박막의 강자성 전이 온도가 기판에 따라 다르며 이론적으로 격자 상수가 $3.962\text{\AA}$ 인 벌크 BMO와 $\sim 4.3\%$ 가 격자 불일치를 가진 LaAlO₃ 기판 위에 PLD 방법으로 증착된 100 nm BMO 박막인 경우

50K에서 강자성 전이를 보였다(Fig. 11(f)).⁶³⁾

그 밖에 단일상 다강체 박막

Bi 기반의 페로브스카이트 및 육방정계(hexagonal) 망간염(manganite) 외에도 다강성 특성을 나타내는 orthoferrites ($h\text{-RFeO}_3$, $R=\text{Y, Sc, and Ho-Lu}$)에 대한 관심이 증가하고 있다. DyFeO₃와 LuFeO₃가 그와 같은 구조를 가진 전형적인 재료이다.⁶⁴⁻⁶⁶⁾ LuFeO₃ 박막인 경우 새로운 형태의 상온 다강성을 가지고 있으나 아직까지 다강체의 특성 및 여러 변수에 대한 상호간의 관계에 대한 충분한 연구가 부족한 실정이다.

앞서 언급한 다강체 물질 외에도 A 양이온 자리에 lone pairs이 있고 B 자리에 자기 전이 금속이 있는 다양한 다강성 박막이 연구되고 있다. BiCrO₃는 2002년 예측⁶⁷⁾ 이후 (001)LaAlO₃, (001)SrTiO₃ 및 (110)NdGaO₃와 다양한 기판에 PLD를 통해 BiCrO₃ 박막을 성장시켰으며, 기판의 격자 불일치(lattice mismatch)로 인해 격자 길이가 다른 BiCrO₃ 박막이 각각 성장되었다. 이러한 BiCrO₃ 박막은 120K의 Curie 온도에서 약

Fig. 12. (Color online) Electron microscopy of PVO films on LAO(001) substrates. (a) Cross-section HRTEM image of the PVO/LAO interface. The inset shows the SAED confirming the in-plane registry of film and substrate. Highly magnified HRTEM image and illustration also illustrate the highly distorted PVO structure. (b) STEM image of PVO down the [010] zone axis. (c) Experimental EELS spectra for PVO along with simulated EELS spectra for V-L edge in PVO assuming possible V^{4+} and V^{3+} oxidation states. Adapted from Martin et al. Appl. Phys. Lett., 2007;90:062903 with permission of American Institute of Physics [69]. Temperature dependent magnetization curves (d) and a magnetic hysteresis curve (5K) (e) of a BiCrO_3 thin film fabricated on a LaAlO_3 (001) substrate. Adapted from Murakami et al. Appl. Phys. Lett., 2006;88:152902 with permission of American Institute of Physics [68].

한 강유전성과 반강자성/약강자성을 나타내는 것으로 보고되었으며,⁶⁸⁾ 이러한 초기 BiCrO_3 박막 연구에서 실온에서 상온에서 압전성 및 tunable 유전 상수를 보여 주었다.

또 다른 단일상 다강성 재료로 PbVO_3 (PVO)가 있다.⁶⁹⁾ 2007년 미국의 버클리 대학의 연구 그룹에서 PbVO_3 박막을 PLD 증착법을 통해 (001) LaAlO_3 (LAO), LaAlO_3 /(100)Si, (110) NdGaO_3 , (001)($\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82}$)($\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41}$) O_3 , (001) SrTiO_3 와 같은 다양한 기판들 위에 성장 시켰다. (001) LaAlO_3 기판 위에 $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 타겟을 이용하여 고온이 가해지고 있는 기판에(450~650℃) 증착한 결과 PbVO_3 박막에서는 c/a 격자 비가 1.32인 정방정계 페로브스카이트 상을 가짐을 보였다(Fig.12). 이 후 연구를 통해 PbVO_3 다강체 박막의 압전성과 반강자성을 130 K에서 보여짐을 확인하였다.⁷⁰⁾

2006년도에는 Fennie와 Rabe는 강유전성 강자성체

에 대한 새로운 연구를 시작 하였다.⁷¹⁾ 강유전성도 강자성도 아닌 자기적으로 정렬된 열역학적으로 안정된 절연체를 에피택시 변형(epitaxy strain)을 사용하여 강유전성 강자성체로 변화됨을 보고하였다. 특히 변형된 EuTiO_3 에서 강한 강자성($M_s \sim 7\mu_B/\text{Eu}$)과 강한 강유전성($P_s \sim 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 동시에 나타낼 것으로 예측하였다. 특히 이러한 예측 값은 기존에 그 어떤 강유전성과 강자성의 동시에 지닌 단일상 다강체보다 수십 배 높았다. 하지만 이러한 이론적 결과와 부합된 연구 결과에 대한 보고가 한동안 없는 가운데, 2010년 반응성 MBE 방법으로 (110) DyScO_3 기판 위에 증착된 +1.1% 쌍축 인장력이 가해진 EuTiO_3 에서 $\sim 29\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 자발 분극(P_s)을 가짐을 보고하였다.⁷²⁾

이외에 관심 가질만한 단일상 다강체 물질로는 BiCoO_3 가 있다. 실험과 함께 이론적 접근과 통해 벌크 BiCoO_3 에서 $150\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 거대한 분극에 가질 수

Fig. 13. Reversing the magnetization and polarization of the $\text{BiFeO}_3/\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ heterostructure by an electric field pulse. P and M_C denote the polarization and the canted magnetization of the BiFeO_3 film in relation to the (111) plane of the respective ferroelectric domain. M denotes the magnetization of the corresponding $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ domain. $P_{\text{net},||}$ and $M_{\text{net},||}$ indicate the in-plane component of the net polarization and magnetization of the heterostructure when averaging across the domains. The reversal between the structures in (a) and (b) is achieved by applying the electric field pulse E as shown. Adapted from Heron et al. Phys. Rev. Lett. 2011;107:217202 with permission of American Physical Society [76].

있음을 예측 하였으며, 이는 연구자들에게 안정된 단일 상의 BiCoO_3 박막을 합성하고자 하는 동기를 부여하였다.^{73,74)}

3. 다강성 박막의 응용분야 및 결론

오늘날 다강체 연구에서 가장 큰 화두는 상온에서 다강성의 특성을 이용하여 작동 가능한 디바이스로 개발이 가능한가 여부이다. 이는 상온에서 작동하는 센서, 공진기, 필터, 위상 천이기, 비휘발성 메모리, 트랜지스터 등 다양한 기술로 이어질 수 있다. 하지만 잘 알려진 강유전-강자성을 동시에 지니는 다강체의 직접 결합(direct-coupling)은 실제로 응용분야에 적용하기에는 여전히 충분치 않기에 또 다른 접근 방법으로 다강체 복합소재를 활용하는 연구들이 진행되고 있다. 그 중 하나가 반강자성과 강유전성과 간접 결합(indirect-coupling)을 통해 전기적으로 제어가 가능한

exchange bias를 이용하는 방식이다. 실질적으로 이를 위해서는 다강체층 아래의 강자성층이 결합된 bilayer heterostructure 형태가 제안된다. Wu와 그의 동료들의 연구에서 강자성체인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 와 다강체 BFO 박막을 이용하여 전기적 제어를 통한 exchange bias를 보여주었다.⁷⁵⁾ 이러한 반강자성과 강유전성과의 결합에서는 반강자성 방향은 영구적이며 비휘발적인 반면, 반강자성체와 인접한 강자성체의 결합에서는 외부 전기장을 통해 강자성의 변화가 가능하다.⁷⁶⁾

이러한 특성을 이용하여 기본적으로 자기 기록 헤드 등에 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 낮은 전력이 소모되는 메모리(memory) 및 로직 장치(logic device)에 적용 가능성을 보여주고 있다. 그 밖에도 물리적으로 결합된 강유전성-강자성 또는 강자성-다강체 복합물에서 고주파수 자기-전기 응답이 가능한 장치의 가능성도 고려된다. 이는 전기장으로 조절이 가능한 무선 주파수(RF)/마이크로파 신호 처리 장치 및 자기장 센서, 자기-전기

랜덤 액세스 메모리(magnetoelectric random access memory)등의 분야 적용 가능성을 열어주었다.⁷⁷⁾

여러가지 흥미로운 특성을 보여주는 자기-전기 다강성 박막은 오늘날까지 많은 연구자들의 의해 재료의 합성, 특성 및 이론적 측면에 많은 진전이 있었다. 하지만 다강성 재료가 지닌 고유의 복잡성 및 구조적 한계로 인해 실제 응용 제품으로 적용하기에는 여전히 많은 어려움이 있다, 비록 몇 가지 흥미로운 연구 결과도 보고되어 오고 있으나 상온에서 강한 자기-전기 효과를 가진 재료 개발이 여전히 요구되고 있다. 그리고 이러한 목표를 성취 하기 위해 지속적이고 도전적인 연구들이 학교, 연구소 및 기업과 같은 다양한 기관에서 진행된다면, 미래에는 박막 성장 기술의 발전과 함께 새로운 박막 다강체 개발의 기회가 확대 될 것으로 전망된다.

Acknowledgement

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education (2019R111A1A01058974)

REFERENCES

1. T. Jia, H. Kimura, Z. Cheng, & H. Zhao, "Switching of both local ferroelectric and magnetic domains in multiferroic $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ thin film by mechanical force," *Scientific reports*, **6** [1] 1-9 (2016).
2. Y. Tokura, "Multiferroics—toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** [2] 1145-1150 (2007).
3. N. A. Spaldin, & R. Ramesh, "Advances in magnetoelectric multiferroics," *Nature materials*, **18** [3] 203-212 (2019).
4. L. W. Martin, Y. H. Chu, & R. J. M. S. Ramesh, "Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **68** [4-6], 89-133 (2010).
5. Y. Tokura, "Multiferroics—toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310** [2] 1145-1150 (2007).
6. W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, & N. D. Mathur, "Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures," *Nature materials*, **6** [5] 348-351 (2007).
7. M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, & A. Fert, "Tunnel junctions with multiferroic barriers," *Nature materials*, **6** [4] 296-302 (2007).
8. G. T. Hwang, H. Song, J. Jang, J. Ryu, & W. H. Yoon, "Sensing of ultra-low magnetic field by magnetoelectric (ME) composites(in Korean)," *Ceramist*, **23** [1] 38-53 (2020).
9. D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, W. Tian, J. C. Jiang, & X. Q. Pan, "Oxide nano-engineering using MBE," *Materials Science and Engineering: B*, **87** [3] 282-291 (2001).
10. C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, & W. J. James, "The atomic structure of BiFeO_3 ," *Solid State Communications*, **7** [9] 701-704 (1969).
11. J. D. Bucci, B. K. Robertson, & W. J. James, "The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3 ," *Journal of Applied Crystallography*, **5** [3] 187-191 (1972).
12. J. R. Teague, R. Gerson, & W. J. James, "Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 ," *Solid State Communications*, **8** [13] 1073-1074 (1970).
13. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures," *Science*, **299** [5613] 1719-1722 (2003).
14. C. J. Fennie, and M. R. Karim, "Magnetic and electric phase control in epitaxial EuTiO_3 from first principles," *Physical review letters* **97** [26] 267602 (2006).
15. A. De Bonis, & R. Teghil, "Ultra-short pulsed laser

- deposition of oxides, borides and carbides of transition elements,” *Coatings*, **10** [5] 501 (2020).
16. G. Z. Yang, H. B. Lu, F. Chen, T. Zhao, & Z. H. Chen, “Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films,” *Journal of crystal growth*, **227** 929-935 (2001).
 17. S. B. Ogale, (Ed.). “*Thin films and heterostructures for oxide electronics*; Chapter 12.” Springer Science & Business Media 2006.
 18. M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh, “Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films,” *Phys. Rev. B* **78** [9] 094413 (2008).
 19. D. H. Kim, H. N. Lee, M. D. Biegalski, & H. M. Christen, “Large ferroelectric polarization in antiferromagnetic $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ epitaxial films,” *Applied physics letters*, **91** [4] 042906 (2007).
 20. H. Koinuma, M. Kawasaki, S. Ohashi, M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Iwasaki, & X. G. Qiu, “Nucleation and growth control in pulsed laser epitaxy of oxide thin films,” (pp. 153-160) in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering III* Vol. 3481, International Society for Optics and Photonics, (1998).
 21. P. Chen, S. Y. Xu, J. Lin, C. K. Ong, & D. F. Cui, “Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of topmost surface for LaNiO_3 thin film grown on SrTiO_3 substrate by laser molecular beam epitaxy,” *Applied surface science*, **137** [1-4] 98-102 (1999).
 22. C. Webb, S.-L. Weng, J. N. Eckstein, N. Missert, K. Char, D. G. Schlom, E. S. Hellman, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, and J. S. Harris Jr. “Growth of high T_c superconducting thin films using molecular beam epitaxy techniques,” *Applied physics letters*, **51** [15] 1191-1193 (1987).
 23. K. Endo, S. Saya, S. Misawa, & S. Yoshida, “Preparation of yttrium barium copper oxide superconducting films by metalorganic molecular beam epitaxy,” *Thin Solid Films*, **206** [1-2] 143-145 (1991).
 24. B. Jalan, R. Engel-Herbert, N. J. Wright, S. Stemmer, “Growth of high-quality SrTiO_3 films using a hybrid molecular beam epitaxy approach,” *J Vac Sci Technol A* **27** 461-4 (2009).
 25. K. Wasa, M. Kitabatake, H. Abachi, *Thin Film Materials Technology—Sputtering of Compound Materials*; William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2004.
 26. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, K. Wasa, “Ferroelectric $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.* **60** 736 (1986).
 27. H. Ishiwara, M. Okuyama, & Y. Arimoto, *Ferroelectric random access memories: fundamentals and applications*; Vol. 93, Springer Science & Business Media 2004.
 28. J. Im, O. Auciello, P. K. Baumann, S. K. i, D. Y. Kaufman, A. R. Krauss, “Composition-control of magnetron-sputter-deposited $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films for voltage tunable devices,” *Appl. Phys. Lett.* **76** 625 (2000).
 29. S. E. Moon, T. K. Song, S. B. Back, S.-I. Kwun, J.-G. Yoon, J. S. Lee, “Controlled growth of a-/b-and c-axis oriented epitaxial $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films,” *Appl. Phys. Lett.* **75** [18] 2827-2829 (1999).
 30. T. K. Song, J. K. Lee, & H. J. Jung, “Structural and ferroelectric properties of the c-axis oriented $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited by the radio-frequency magnetron sputtering,” *Applied physics letters*, **69** [25] 3839-3841 (1996).
 31. J. Schwarzkopf, & R. Fornari, “Epitaxial growth of ferroelectric oxide films,” *Progress in crystal growth and characterization of materials*, **52** [3] 159-212 (2006).
 32. N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, & T. Ito, “Epitaxially grown YMnO_3 film: New candidate for nonvolatile memory devices,” *Applied physics letters*, **69** [7] 1011-1013 (1996).
 33. R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, F. Zavaliche, S. Y. Yang, R. Ramesh, Y. B. Chem, X. Q. Pen, X. Ke, M. S. Rzchowski, and S. KStreiffer, “Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO_3 thin films grown by sputtering,” *Applied physics letters*, **88** [24] 242904 (2006).
 34. Y. Krockenberger, A. Ikeda, K. Kumakura, & H. Yamamoto, “Infinite-layer phase formation in the $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ system by reactive molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, **124** [7] 073905 (2018).
 35. H. G. Yeo, T. Xue, S. Roundy, X. Ma, C. Rahn, & S.

- Trolier-McKinstry, "Strongly (001) oriented bimorph PZT film on metal foils grown by *rf*-sputtering for wrist-worn piezoelectric energy harvesters," *Advanced Functional Materials*, **28** [36] 1801327 (2018).
36. S. Y. Yang, F. Zavaliche, L. Mohaddes-Ardabili, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, Y. J. Lee, Y. H. Chu, M. P. Cruz, Q. Zhan, T. Zhao, and R. Ramesh, "Metalorganic chemical vapor deposition of lead-free ferroelectric BiFeO₃ films for memory applications," *Applied physics letters*, **87** [10] 102903 (2005).
 37. M. K. Singh, Y. Yang, & C. G. Takoudis, "Synthesis of multifunctional multiferroic materials from metalorganics," *Coordination Chemistry Reviews*, **253** [23-24] 2920-2934 (2009).
 38. J. H. Choi, C. D. Pham, J. P. Chang, "Engineered multiferroic PZT-CFO and BFO-CFO thin films for large magnetoelectric coefficient by atomic layer deposition," Presented at 2011 AIChE annual meeting, Minneapolis, MN; Wednesday October 19, 2011.
 39. K. Uusi-Esko K, M. Karppinen "Extensive series of hexagonal and orthorhombic RMnO₃ (R = Y, La, Sm, Tb, Yb, Lu) thin films by atomic layer deposition," *Chem. Mater.* **23** 1835-40 (2011).
 40. P. A. Salvador, T. D. Doan, B. Mercey, & B. Raveau, "Stabilization of YMnO₃ in a perovskite structure as a thin film," *Chemistry of materials*, **10** [10] 2592-2595 (1998).
 41. D. Ito, N. Fujimura, T. Yoshimura, & T. Ito, "Ferroelectric properties of YMnO₃ epitaxial films for ferroelectric-gate field-effect transistors," *Journal of Applied Physics*, **93** [9] 5563-5567 (2003).
 42. X. Martí, F. Sánchez, D. Hrabovsky, L. Fàbrega, A. Ruyter, J. Fontcuberta, V. Laukhin, V. Shkumryev, M. V. Garcia-Cuencas, C. Ferrater, M. Vareia, A. Vilià, U. Lüders, & J. F. Bobo, "Exchange biasing and electric polarization with YMnO₃," *Applied physics letters*, **89** [3] 032510 (2006).
 43. K. Suzuki, D. Fu, K. Nishizawa, T. Miki, K. Kato, "Ferroelectric property of alkoxy-derived YMnO₃ argon," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 5692 (2003).
 44. J. Dho, C. W. Leung, J. L. MacManus-Driscoll, & M. G. Blamire, "Epitaxial and oriented YMnO₃ film growth by pulsed laser deposition," *Journal of crystal growth*, **267**[3-4] 548-553 (2004).
 45. A. Posadas, J.-B. Yau, and C. H. Ahn, J. Han, S. Gariglio, K. Johnston and K. M. Rabe, & J. B. Neaton, "Epitaxial growth of multiferroic YMnO₃ on GaN," *Applied physics letters*, **87** [17] 171915 (2005).
 46. S. Imada, S. Shouriki, E. Tokumitsu, & H. Ishiwara, "Epitaxial growth of ferroelectric YMnO₃ thin films on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy," *Jpn. J. Appl. phys.*, **37** [12R] 6497 (1998).
 47. D. Kim, D. Klingensmith, D. Dalton, V. Olariu, F. Gnadinger, M. Rahman, A. Mahmud, T. S. Kalkur, "C-axis oriented MOCVD YMnO₃ thin film and its electrical characteristics in FeTRAM," *Integr. Ferroelectr.* **68** 75 (2004).
 48. J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, & W. J. James, "Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32** [6] 1315-1320 (1971).
 49. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, & M. Viret, "Very Large Spontaneous Electric Polarization in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature and its Evolution Under Cycling Fields," *Appl. Phys. Lett.* **91** [2] 022907 (2007).
 50. M. B. Holcomb, L. W. Martin, A. Scholl, Q. He, P. Yu, C.-H. Yang, S. Y. Yang, P.-A. Glans, M. Valvidares, M. Huijben, J. B. Kortright, J. Guo, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, "Probing the evolution of antiferromagnetism in multiferroics," *Physical Review B*, **81** [13] 134406 (2010).
 51. Y. H. Chu, M. P. Cruz, C. H. Yang, L. W. Martin, P. L. Yang, J. X. Zhang, K. Lee, P. Yu, L.-Q. Chen, & R. Ramesh, "Domain control in multiferroic BiFeO₃ through substrate vicinality," *Advanced materials*, **19** [18] 2662-2666 (2007).
 52. L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Huijben, P. Yu, S.-J. Han, D. Lee, S. X. Wang, and R. Ramesh, "Nanoscale control of exchange bias with BiFeO₃ thin films," *Nano letters*, **8** [7] 2050-2055 (2008).
 53. S. K. Streiffer, C. B. Parker, A. E. Romanov, M. J. Lefevre, L. Zhao, J. S. Speck, W. Pompe, C. M. Foster, and G. R. Bai, "Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. I. Geometry and experiments," *J. Appl. Phys.* **83** 2742 (1998).
 54. R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C. H. Yang, & R. Ramesh, "A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO₃," *Science*, **326** [5955] 977-980 (2009).

55. G. W. Pabst, L. W. Martin, Y. H. Chu, & R. Ramesh, "Leakage mechanisms in BiFeO₃ thin films. Applied physics letters, **90** [7] 072902 (2007)..
56. V. R. Palkar, J. John, & R. Pinto, "Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films," Applied physics letters, **80** [9] 1628-1630 (2002).
57. Y. H. Lee, C. S. Liang, & J. M. Wu, "Crystal growth and characterizations of highly oriented BiFeO₃ thin films," Electrochemical and Solid State Letters, **8** [11] F55 (2005).
58. R. Ueno, S. Okaura, H. Funakubo, & K. Saito, "Crystal structure and electrical properties of epitaxial BiFeO₃ thin films grown by metal organic chemical vapor deposition," Jpn. J. Appl. phys., **44** [9L] L1231 (2005).
59. S. K. Singh, Y. K. Kim, H. Funakubo, & H. Ishiware, "Epitaxial BiFeO₃ thin films fabricated by chemical solution deposition," Applied physics letters, **88** [16] 162904 (2006).
60. F. Sugawara, S. Iida, "New magnetic perovskites BiMnO₃ and BiCrO₃," J. Phys. Soc. Jpn. **20** [8] 1529 (1965).
61. T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono, "Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO₃," J Solid State Chem. **145** [2] 639-42 (1999).
62. A. F. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, W. Tian, X. Pan, Y. Jia, N. J. Murphy, J. Lettieri, & D. G. Schlom, "Epitaxial growth and properties of metastable BiMnO₃ thin films," Applied physics letters, **84** [1] 91-93 (2004).
63. J. Y. Son, B. G. Kim, C. H. Kim, & J. H. Cho, "Writing polarization bits on the multiferroic BiMnO₃ thin film using Kelvin probe force microscope," Applied physics letters, **84** [24] 4971-4973 (2004).
64. Z. Y. Zhao, X. Zhao, H. D. Zhou, F. B. Zhang, Q. J. Li, C. Fan, X. F. Sun, and X. G. Li, "Ground state and magnetic phase transitions of orthoferrite DyFeO₃," Physical Review B, **89** [22] 224405 (2014).
65. Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, & Y. Tokura, "Magnetic biasing of a ferroelectric hysteresis loop in a multiferroic orthoferrite," Physical review letters, **112** [3] 037203 (2014).
66. W. Wang, J. Zhao, W. Wang, Z. Gai, N. Balke, M. Chi, H. N. Lee, W. Tian, L. Zhu, X. Cheng, D. J. Keavney, J. Yi, T. Z. Ward, P. C. Snijders, H. M. Christen, W. Wu, J. Shen, and X. Xu, "Room-temperature multiferroic hexagonal LuFeO₃ films," Physical review letters, **110** [23] 237601 (2013).
67. N. A. Hill, P. Bättig, & C. Daul, "First principles search for multiferroism in BiCrO₃," The Journal of Physical Chemistry B, **106** [13] 3383-3388 (2002).
68. M. Murakami, S. Fujino, S.-H. Lim, C. J. Long, L. G. Salamanca-Riba, M. Wuttig, and I. Takeuchi V. Nagarajan & A. Varatharajan, "Fabrication of multiferroic epitaxial BiCrO₃ thin films," Applied physics letters, **88** [15] 152902 (2006).
69. L. W. Martin, Q. Zhan, Y. Suzuki, R. Ramesh, M. Chi, N. Browning, T. Mizoguchi, & J. Kreisel, "Growth and structure of PbVO₃ thin films," Applied physics letters, **90** [6] 062903 (2007).
70. A. Kumar, L. W. Martin, S. Denev, J. B. Kortright, Y. Suzuki, R. Ramesh, & V. Gopalan, "Polar and magnetic properties of PbVO₃ thin films," Physical Review B, **75** [6] 060101 (2007).
71. C. J. Fennie, & K. M. Rabe, "Magnetic and electric phase control in epitaxial EuTiO₃ from first principles," Physical review letters, **97** [26] 267602 (2006).
72. J. H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y. W. Jung, L. F. Kourkoutis, J.-W. Kim, P. J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckerath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P. C. Hammel, K. M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J. W. Freeland, D. A. Muller, C. J. Fennie, P. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin & D. G. Schlom, "A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling," Nature, **466** [7309] 954-958 (2010).
73. A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamota, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, "Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of BiCoO₃," Chem. Mater. **18** [3] 798-803 (2006).
74. Y. Urantani, T. Shishidou, F. Ishii, T. Oguchi, "First-principles predictions of giant electric polarization," Jpn. J. Appl. Phys. **44** [9S] 7130 (2005).
75. S. M. Wu, S. A. Cybart, P. Yu, M. D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh, & R. C. Dynes, "Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device," Nature materials, **9** [9] 756-761(2010).

76. J. T. Heron, M. Trassin, K. Ashraf, M. Gajek, Q. He, S. Y. Yang, D. E. Nikonov, Y-H. Chu, S. Salahuddin, and R. Ramesh, "Electric-field-induced magnetization reversal in a ferromagnet-multiferroic heterostructure,"

Physical review letters, **107** [21] 217202 (2011).

77. N. A. Spaldin, & R. Ramesh, "Advances in magnetoelectric multiferroics," Nature materials, **18** [3] 203-212 (2019).

●● 여 홍 구

- 2011~2017년 Pennsylvania State Uni.
재료공학 박사
- 2018~2019년 DGIST 박사 후 연구원
- 2019~2021년 DGIST 연구교수
- 2021년~현재 선문대학교 조교수