

Ferroelectric and Magnetic Properties of BiFeO₃ Thin Films Deposited on SrTiO₃ Substrate

Eun Gu Lee[†], Sun Jae Kim*, and Jae Gab Lee**

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Department of Advanced Institute of Nano Technologies, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

**School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received May 15, 2008; Accepted June 11, 2008)

SrTiO₃ 기판 위에 증착한 BiFeO₃ 박막의 강유전 및 자기적 특성

이은구[†] · 김선재* · 이재갑**

조선대학교 신소재공학과

*세종대학교 나노공학과

**국민대학교 신소재공학부

(2008년 5월 15일 접수; 2008년 6월 11일 승인)

ABSTRACT

BiFeO₃ films were hetero-epitaxially grown on SrTiO₃ substrate with a various orientation by pulse laser deposition. BiFeO₃ films grown on (111) SrTiO₃ substrate have a rhombohedral structure, identical to that of single crystals. On the other hand, films grown on (110) or (001) SrTiO₃ substrate are monoclinically distorted from the rhombohedral structure due to the epitaxial constraint. The easy axis of spontaneous polarization is close to [111] for the variously oriented films. Dramatically enhanced polarization and magnetization have been found for BiFeO₃ thin films grown on SrTiO₃ substrate comparing to that of BiFeO₃ crystals. The results are explained in terms of an epitaxially-induced transition between cycloidal and homogeneous spin states, via magneto-electric interactions.

Key words : *Ferroelectric, Ferromagnetic, Magnetolectric effects*

1. 서 론

자기강유전체(ferromagnetoelectric)는 자발 분극과 자발 자화 특성을 동시에 갖고 있다. 따라서 자장을 인가하면 전장이 유도되고 반대로 전장을 인가하면 자장이 유도되는 자전효과(magnetolectric effect)를 나타내므로 기억소자, 전장에 의해 조절되는 강자성소자 및 자장에 의해 조절되는 압전 소자와 같은 특별한 소자에 응용가능성이 제시되어 관심이 집중되고 있다.¹⁾ 자발 분극은 페로브스카이트 구조에서 산소 팔면체의 중심에 있는 전이금속 양이온이 중심으로부터 이탈되어 나타난다. 그러나, 대부분의 강자성체는 벌크 상태에서 중심대칭 구조를 하고 있기 때문에 강유전체 특성을 갖지 않으나 BiFeO₃, BiMnO₃, YMnO₃와 같은 일부 재료에서만 상온에서 자기강유전 특성을 보이고 있다.^{2,3)} 따라서, 상온에서 우수한 특성을 갖는 자기강유전 재료를 얻기 위하여 다양한 노력이 있어 왔다. 특히, 페로브스카이트 구조를 갖는 반강자성(G-type)

BiFeO₃과 동일한 구조를 갖는 강유전체인 BaTiO₃, PbTiO₃, Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃의 고용체에 대해 많은 연구가 있었다.⁴⁻⁶⁾ 최근에는 강유전 소재를 미세 전자부품에 활용하기 위하여 스퍼터링, 졸-겔, pulsed laser deposition(PLD) 법 등으로 박막을 제조하여 그 특성을 연구하고 있다.⁷⁻⁹⁾

1960년대에 Astrov¹⁰⁾가 Cr₂O₃에서 자전효과를 발견한 이후로 강자성체에서 자기강유전 상호작용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 BiFeO₃는 가장 주목을 받고 있는 재료이다. 이 재료는 강유전체의 Curie 온도(T_C)가 1103 K로 높으며, 반강자성 Neel 온도(T_N)가 643 K로 알려져 있다.¹¹⁾ BiFeO₃ 결정의 평균 구조는 능면정(a_r=5.61 Å, α_r=59°40')으로 변형된 페로브스카이트 입방 구조(a_c=3.96 Å, α_{rc}=89°28')를 하고 있으며, 육방정계(a_H=5.5876 Å, c_H=13.867 Å)의 (001)_H과 동일 방향인 유사입방 (111)_C 방향으로 3-회 회전축이 있다. BiFeO₃ 결정의 자기모멘트는 Fe³⁺에 의해 이루어지며, Fe³⁺은 이웃하는 6개의 Fe³⁺과 반평행하므로 (001)_H 방향으로 반강자성 규칙성을 보이고 있다. BiFeO₃의 반강자성 구조는, G-형 규칙이 변형되어 있어 반강자성과 선형 자전효과가 원형 나선 변조 주기에서 (λ=620 Å) 영으로 소멸되고 2차적인

[†]Corresponding author : Eun Gu Lee

E-mail : eglee@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7203 Fax : +82-62-232-2474

자전효과만 관찰되고 있다.¹²⁾ 또한, BiFeO₃ 단결정에서의 자발 분극 값은 [100]과 [111] 방향으로 각각 3.5과 6.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 보고되었다. 그러나 이 값은 BiFeO₃ 격자의 변형을 고려하여 계산한 값과 높은 Curie온도를 고려할 때 매우 낮은 값이다.

최근에 BiFeO₃ 단결정을 electron spin resonance (ESR)로 분석한 결과 높은 자장에서는 스핀규칙이 원형에서 균일한 형태로 변화된다는 결과가 있었고,¹³⁾ 이중에피 방법으로 (001) SrTiO₃ 기판 위에 성장한 박막에서 잔류 분극 값이 단결정보다 20배 정도 큰 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 얻은 보고가 있었다.¹⁴⁾ 이중에피층은 격자의 스트레스에 의해 구조적인 변형이 야기될 수 있으므로 특성의 변화를 가져올 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 다양한 (001), (110), 및 (111) 단결정 SrTiO₃ 기판 위에 BiFeO₃ 박막을 이중에피 방법으로 증착하여 구조 변화와 이에 따른 강유전특성과 강자성특성의 변화를 조사하고자 한다.

Engineered Materials Co.) 위에 전도성 산화물전극으로 SrRuO₃ (SRO)를 PLD 법으로 증착한 후 BiFeO₃ (BFO)를 증착하였다. BFO 용 target으로 Bi₂O₃가 10% 과잉으로 첨가된 Bi_{1.1}FeO₃를 사용하였다. PLD 증착조건에서 KrF (248nm) 레이저 펄스 주기는 5 Hz, 에너지밀도는 1-1.5 J/cm²이었으며 증착율은 7 nm/sec이었다. SRO는 600°C에서 100 mTorr 산소분압에서 증착하였으며 BFO는 670°C에서 20 mTorr 산소 분압에서 증착하였다. SRO와 BFO의 두께는 각각 50 nm과 200 nm이었다. 이중에피 박막의 구조를 분석하기 위하여 Phillips 사의 MPD를 사용하여 이차원 역격자 분석을 하였다. 강유전체의 분극-전장 이력곡선 (Polarization-Electric field hysteresis loop) 특성은 Radiant 사의 RT66A측정기를 사용하였다. 자화-자장 이력곡선(DC M-H hysteresis loop) 특성은 SQUID magnetometer (Quantum Design, 모델 XL7)를 이용하여 300 K에서 측정 분석하였다.

2. 실험방법

다양한 방위를 갖는 단결정 SrTiO₃ (STO) 기판 (SCI

3. 결과 및 고찰

단결정 BFO와 (001), (110) 및 (111) BFO박막의 역격자

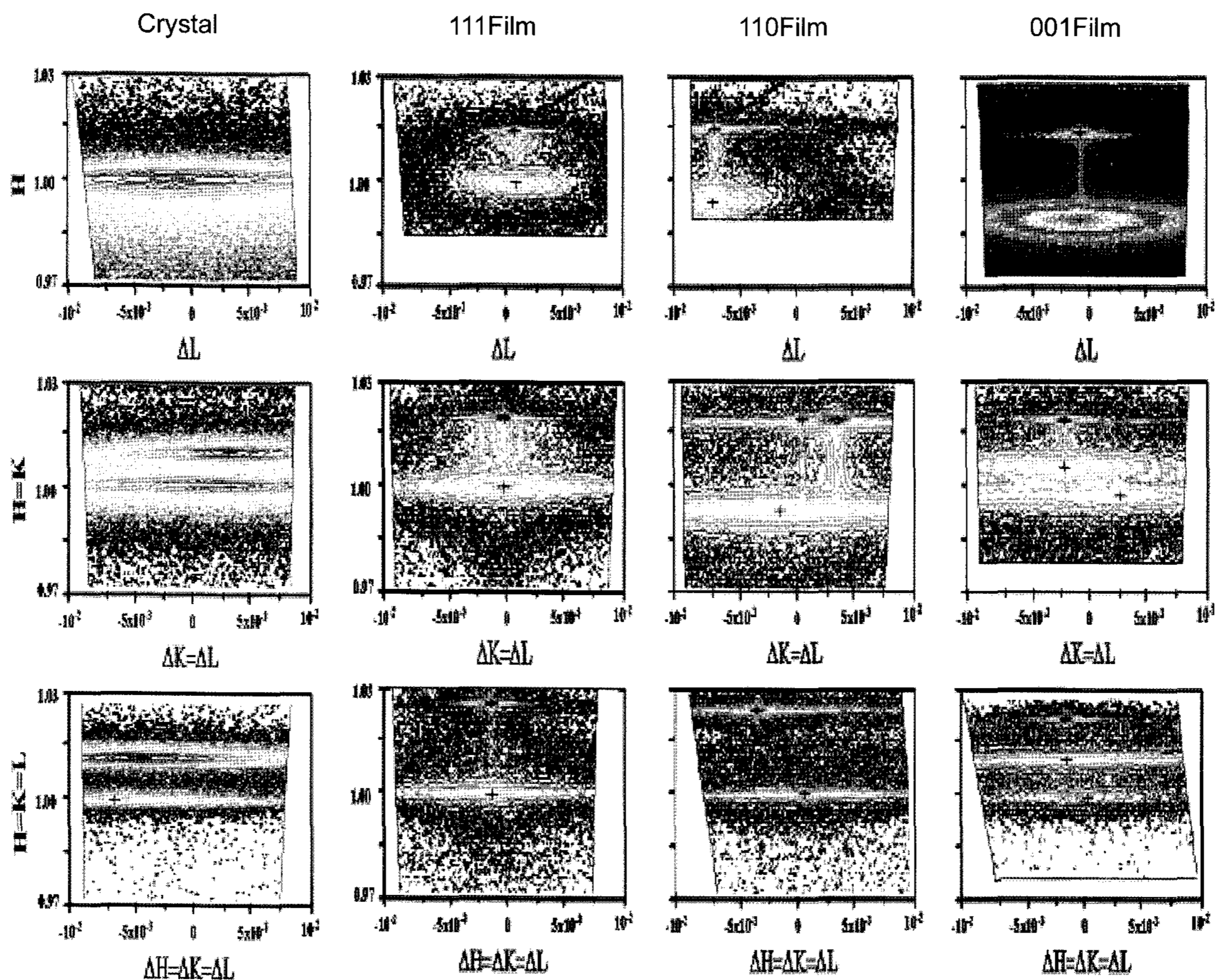


Fig. 1. Reciprocal space scans for single crystals and variously oriented BiFeO₃ films. The values of (HKL) are normalized to those of BiFeO₃ single crystals.

Table 1. Summary of Interplanar Spacings Obtained from Small area Reciprocal Lattice Scans for the Variously Oriented BiFeO₃ thin Films and Single Crystal. Peak Splitting was Observed Along the (110) and (111). The Relative Intensities are Designated by Brackets

	Crystal	(111) Film	(110) Film	(001) Film
d_{001}	3.958 Å	3.959 Å	3.984 Å	4.001 Å
d_{110}	2.783 Å (62%)	2.810 Å	2.828 Å	2.792 Å (72%)
	2.809 Å (38%)			2.816 Å (28%)
d_{111}	2.277 Å (87%)	2.306 Å	2.278 Å (2%)	2.278 Å (90%)
	2.306 Å (13%)		2.307 Å (98%)	2.304 Å (10%)

스캔을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 보면 단결정 (001)은 단일 피크가 관찰 되었으며 이 피크로부터 계산한 (001)의 면간거리, d_{001} 는 3.958 Å이었으며 능면정상의 보고 결과와 잘 일치하였다.¹⁵⁻¹⁸⁾ (110)과 (111) 단결정에 대한 역격자 스캔의 경우 피크 분리가 관찰되었으며 분리된 피크로부터 계산한 면간거리 d_{110} 는 2.783 Å과 2.809 Å이었고, d_{111} 는 2.277 Å과 2.306 Å이었다.

STO ($a_c=3.905$ Å) 기판 위에 증착한 BFO박막의 역격자 스캔을 보면 STO 기판에 의한 강한 피크와 BFO 박막에 의한 약한 피크를 관찰할 수 있다. (111) 박막에서는 단일 피크만 발견되었으며 그 피크 값으로부터 계산한 면간거리 d_{001} , d_{110} , d_{111} 는 각각 3.959 Å, 2.810 Å, 2.306 Å이었다. (110) 박막은 (111) 면에서 피크분리가 관찰되었으며 주요 d_{110} , d_{111} 값은 각각 2.828 Å과 2.307 Å이었다. (001) 박막은 (111)과 (110) 면에서 피크의 분리가 관찰되었으며 주요 d_{110} , d_{111} 값이 2.792 Å과 2.278 Å으로 계산되었다.

박막의 (hkl)면을 단결정의 값과 비교하여 Table 1에 정리하였다. Table 1의 박막과 단결정의 d_{001} 값을 비교하여 보면 (111) 박막은 단결정과 유사한 3.959 Å으로 0.03% 팽창하였으나, (110) 박막은 3.984 Å으로 0.66% 팽창하였고 (001) 박막의 경우 4.001 Å으로 가장 많은 1.09% 팽창하였다. 이러한 결과로부터 (111) 박막은 단결정과 동일한 능면정상으로 성장한 반면에 (110)과 (001) 박막은 능면정에서 (001) 단사정 방향으로 변형된 것을 알 수 있었다. 또한, 모든 박막의 면간거리가 단결정에 비해 증가한 것으로 보아 기판과 박막의 격자상수 차이에 의해 격자가 팽창되어 박막에 큰 압축응력이 인가되고 있음을 알 수 있다.

이중에피층으로 성장한 박막의 강유전특성의 변화를 조사하기 위해 분극-전장 이력곡선 특성을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2-(a)를 보면 (001), (110), 및 (111) 박막의 잔류 분극 값은 각각 55, 80, 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이고 항전계 값은 각각 100, 200, 120 V/cm이었다. Fig. 2-(b)에 (001)과 (110) 박막의 분극 값을 [111] 방향으로 투사시킨 $3^{1/2}P(001)$, $(3/2)^{1/2}P(110)$ 값은 (111) 박막의 분극값 $P(111)$

과 유사한 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다. 이러한 결과로 보아 자발분극의 방향이 단결정과 같은 [111] 방향이나, 단결정에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있다.

단결정과 박막의 자화 특성(M-H hysteresis loop)을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면 반강자성 특성을 갖는 단결정의 경우 매우 낮은 자기감수율을 값을 보이고 있으나 (001) 박막의 경우 매우 큰

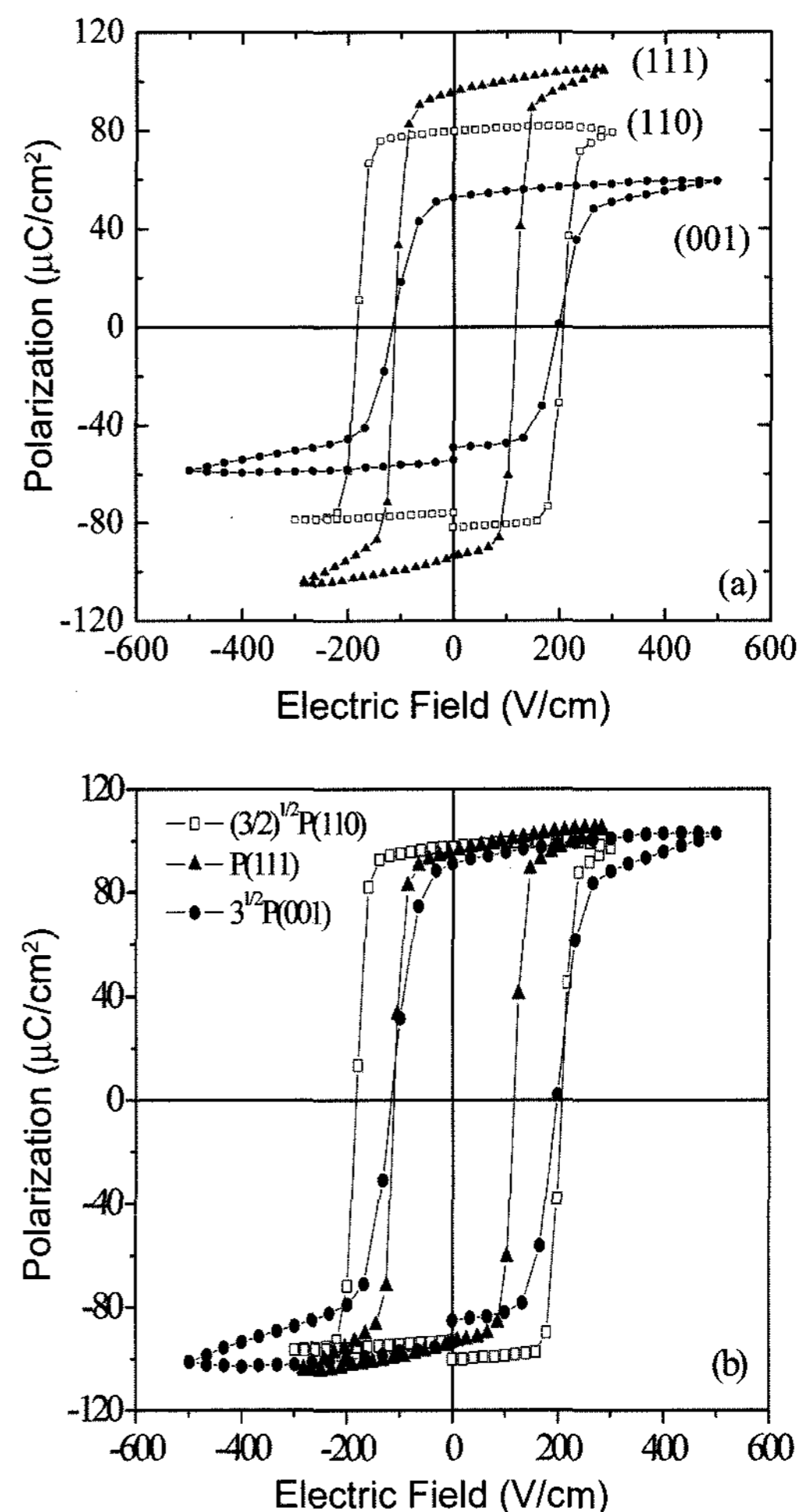


Fig. 2. Ferroelectric properties for (001), (110), and (111) BiFeO₃ films. (a) P-E hysteresis loop, (b) P-E curves projected on (111).

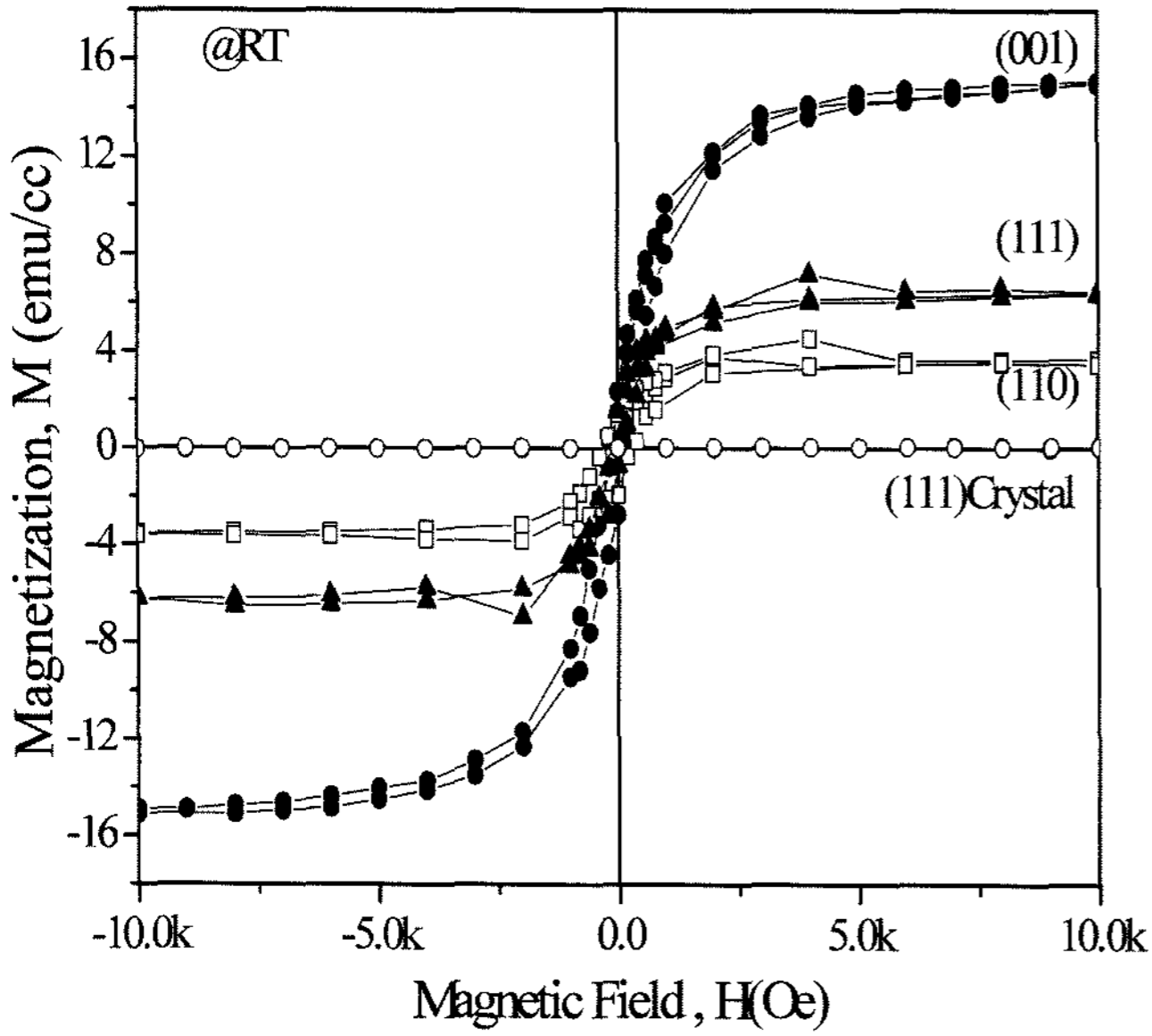


Fig. 3. M-H loops for (111) BiFeO₃ single crystal and 200 nm-thick (001), (110), and (111) films.

자화율과 유도자화 값을 보이고 있고 5 kOe에서 자화량이 14.6 emu/cc으로 포화되었다. (111)과 (110) 박막의 경우 인가 자장 값이 2 kOe 정도에서 자화량이 각각 6, 4 emu/cc으로 포화되었다. 이러한 결과는 박막에서 격자 변형으로 인하여 단결정에서 주기적으로 나타나는¹²⁾ 원형스핀구조에 변형이 일어나서 큰 자기감수율을 보이는 것으로 생각된다. 또한, (001) 박막의 경우 (110)과 (111) 박막에 비해 큰 자화값을 보이고 있는 이유는 Table 1에서 설명한 것과 같이 박막의 변형이 가장 크기 때문으로 생각되나, 자화의 방위 의존성과 응력의존성 (자외현상)에 대한 연구가 추가로 있어야 할 것이다. 본 박막의 특징은 보자력 값이 매우 작아 좁은 M-H 이력곡선 특성을 보이며, 작은 자장에서 자화가 포화되어 큰 자화율 값을 보이고 있다는 것이다.

Fig. 4에 (111) 박막의 두께 변화에 따른 자화 특성을 나타내었다. Fig. 4를 보면 두께가 증가함에 따라 자화량이 감소하였으며 박막의 두께가 90 nm 이상이 되면 4 kOe 이하의 자장에서 자화가 포화되었다. 보자력은 두께의 변화에 무관하게 수백 Oe 이하로 관찰되었다. 박막의 두께의 의존성을 보기 위해 6 kOe에서 측정된 자화량을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면 두께가 증가함 자화량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 박막의 스트레스는 두께가 감소함에 따라 증가하여 박막의 구조에 변형이 크기 때문으로 판단된다. 이종에피층으로 증착된 박막은 벌크 단결정과 구조는 동일하거나 약간 팽창되어 있으나, 강유전특성과 자화 특성은 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 벌크 단결정에서 나타나는 원형 스핀구조가 박막에서는 기계적인 스트레스에 의해 균일한 반강자성 스핀 구조로 변화한 것으로 예상할 수 있다.

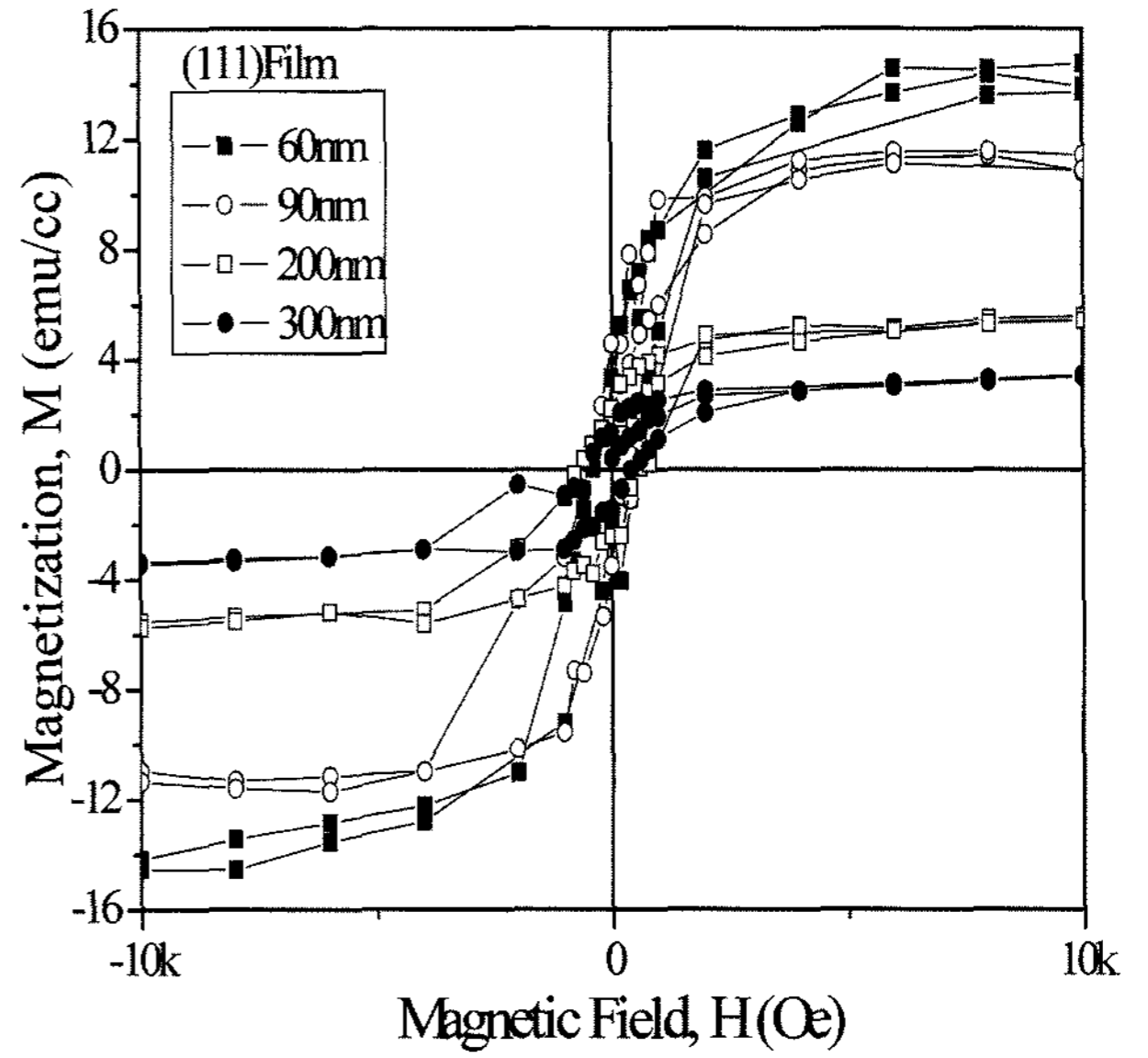


Fig. 4. M-H loops for (111) BiFeO₃ films with various film thickness.

이러한 전이는 자기강유전 특성을 갖는 재료에 있어서 압전현상(piezoelectric)과 자전현상(magnetoelectric)의 상호작용으로 일어날 수 있다. 페로브스카이트 구조를 하는 강유전체의 이종에피 박막의 경우, 압축응력에 의한 스트레인과 탄성계수를 각각 $\epsilon_{epi} \sim 10^{-2}$, $Y = 10^{11} \text{ N/m}^2$ 으로 할 경우¹⁹⁾ 기계적인 응력은 $\sigma = Y \cdot \epsilon_{epi} \approx 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ 이 된다. 이러한 응력은 압전현상에 의해 분극 $P = d\sigma \approx 0.3 \text{ C/m}^2$ 을 야기시키며 (압전상수, $d = 3 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{N}}$),¹⁴⁾ 자기전기의 상호작용에 의한 자전현상으로 다음과 같은 자장 (H_{ME})이 유도

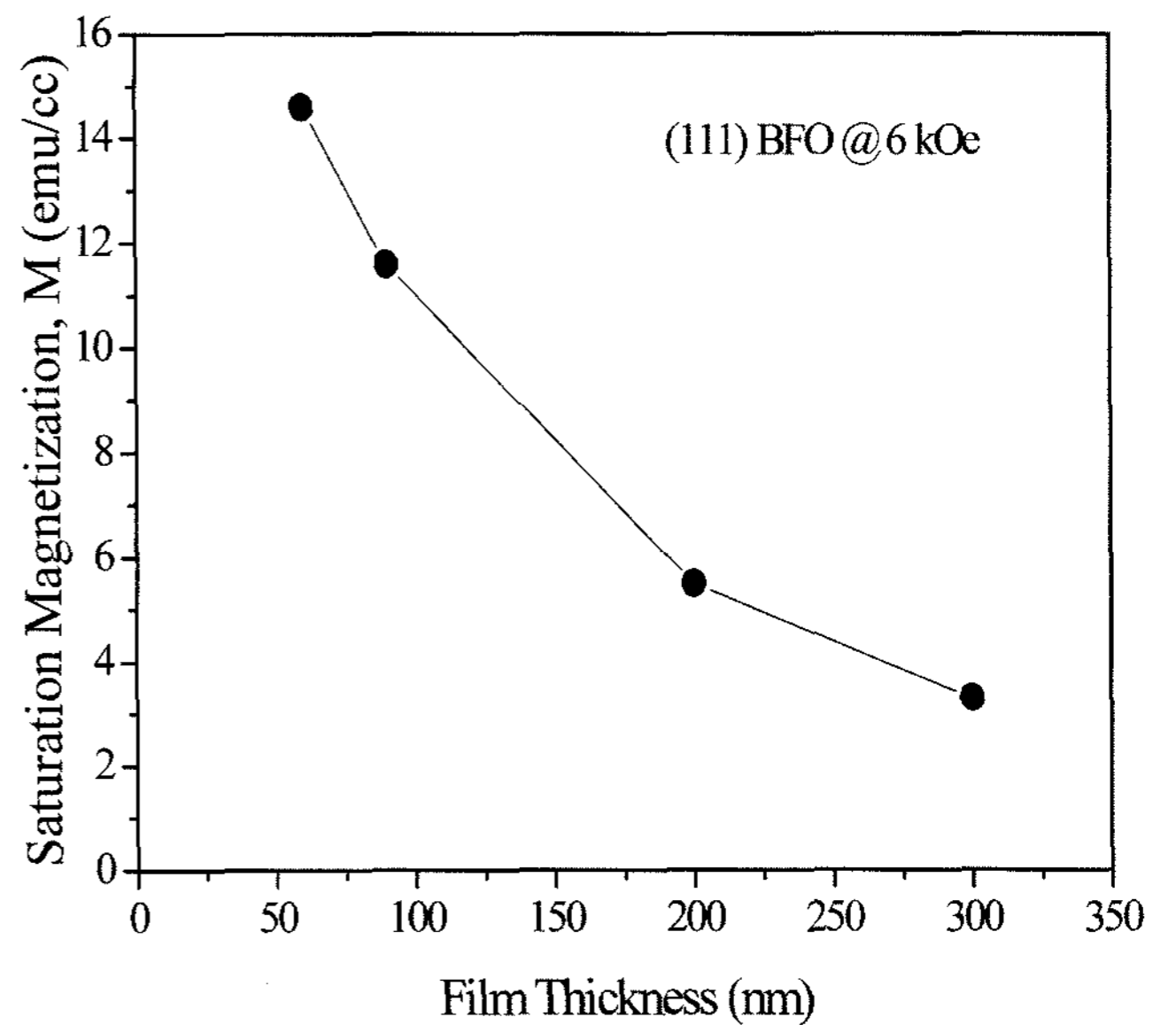


Fig. 5. Saturated magnetization of (111) BiFeO₃ films as a function of film thickness.

된다. $H_{ME} = \beta \cdot P \approx 10^8$ Oe, 여기서 균일한 스핀상태에서의 자전상수 $\beta = \frac{1}{\alpha_p}$ 이며, 자전분극상수 $\alpha_p \approx 3 \cdot 10^{-9} \frac{C}{m^2 \cdot Oe}$ 이다.¹⁴⁾ 이 자장은 자기이방성 에너지 ($\chi_1 \frac{H_{ME}^2}{2}$)에 2×10^{10} J/m³ 정도 기여하며 이러한 값은 원형 상태로부터 균일한 상태로 상전이 일어나는 값 ($K_{peri}^c = 2 \times 10^5$ J/m³)보다 매우 큰 값이다. 즉, 1%의 격자 변형이 일어났을 경우 계산한 자기이방성 에너지 값은 상전이 일어나는 값에 비해 10^5 정도 큰 값이다. 본 실험에서 수행한 박막의 역격자 스캔으로부터 박막의 격자 변형은 방위에 따라 0.03%~1.09%까지 팽창하였으며 이러한 값은 자기전자 스핀구조를 원형 규칙에서부터 균일한 구조로 전이시키기에 충분하고 판단되며 이전의 연구¹⁴⁾ 결과와 잘 일치된다.

4. 결 론

SrTiO₃ 기판 위에 증착된 다양한 방위를 갖는 BiFeO₃ 박막의 구조와 강유전 및 자기적 특성을 측정하였다. (111) BiFeO₃ 박막은 단결정과 같은 능면정 구조를 하였으나, (001)과 (110) 박막은 단사정으로 변형된 능면정 구조를 하였다. 모든 방위의 박막에서 큰 분극값을 얻었으며 자발분극 방향은 [111]이었다. 박막의 자화특성은 단결정에서 나타나는 원형특성은 관찰되지 않았고 균일한 반강자성 특성을 보였다. 박막의 두께가 감소함에 따라 증가되는 자화 특성은 박막층의 격자 변형에 의한 압전효과와 자전효과의 상호작용임을 보여주고 있다.

Acknowledgment

이 논문은 2007년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCE

1. H. Schmid, "Multi-ferroic Magnetoelectrics," *Ferroelectrics* **162** 317-38 (1994).
2. N. A. Hill, "Why are there so Few Magnetic Ferroelectrics?," *J. Phys. Chem. B* **104** 6694-709 (2000).
3. V. A. Isupov, "Nonlinearity of the Concentration Dependence of the Curie Temperature in Ferroelectric Perovskite Solid Solutions," *Phys. Status Solidi A* **181** 211-18 (2000).
4. M. M. Kumar, S. Srinath, G. S. Kumar, and S. V. Suryanarayana, "Spontaneous Magnetic Moment in BiFeO₃-BaTiO₃ Solid Solutions at Low Temperatures," *J. Magn. Mater.*, **188** 203-12 (1998).
5. S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya, and Y. N. Venevtsev, "Complete Phase Diagram of the PbTiO₃-BiFeO₃ System," *Sov. Phys.-Solid State*, **6** 375-78 (1964).
6. G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, "Weak Ferromagnetism of some BiFeO₃-Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ Perovskites," *Sov. Phys.-Solid State*, **6** 2936-42 (1965).
7. T. Fujii, S. Jinzenji, Y. Asahara, A. Kajima, and T. Shinjo, "Magnetic Properties of BiFeO₃-BaTiO₃ and BiFeO₃-PbTi(Zr)O₃ Glassy Sputtered Films," *J. Appl. Phys.*, **64** 5434-36 (1988).
8. T. Kanai, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, "Magnetic, Electric and Optical Functionalities of (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} Ferroelectric-ferromagnetic thin Films," *J. Phys and Chem. Solids*, **64** 391-97 (2003).
9. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, "Coexistence of Ferroelectricity and Ferromagnetism in BiFeO₃-BaTiO₃ thin Films at Room Temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **75** 555-57 (1999).
10. D. N. Astrov, "The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics," *Sov. Phys. JETP*, **11** 708-09 (1960).
11. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, "Temperature Dependence of the Crystal and Magnetic Structure of BiFeO₃," *J. Phys. C*, **13** 1931-40 (1980).
12. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, "Spiral Magnetic Ordering in Bismuth Ferrite," *J. Phys. C*, **15** 4835-46 (1982).
13. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, "Magnetic-field-induced Phase Transition in BiFeO₃ Observed by High-field Electron Spin Resonance: Cycloidal to Homogeneous Spin Order," *Phys. Rev. B*, **69** 064114 (2004).
14. 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, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic thin Film Heterostructures," *Science*, **299** 1719-22 (2003).
15. C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, "The Atomic Structure of BiFeO₃," *Solid State Commun.*, **7** 701-04 (1969).
16. J. D. Bucci, B. K. Robertson, and W. J. James, "The Precision Determination of the Lattice Parameters and the Coefficients of Thermal Expansion of BiFeO₃," *J. Appl. Cryst.*, **5** 187-91 (1972).
17. J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, "Dielectric Hysteresis in Single Crystal BiFeO₃," *Solid State Commun.*, **8** 1073-74 (1970).
18. Yu. E. Roginskaya, Yu. Ya. Tomashpol'skii, Yu. N. Venevtsev, V. M. Petrov, and G. S. Zhdanov, "The Nature of the Dielectric and Magnetic Properties of BiFeO₃," *Sov. Phys. JETP*, **23** 47-51 (1966).
19. I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. I. F. David, and R. Ibberson, "Investigation of the Unusual Magnetic Spiral Arrangement in BiFeO₃," *Physica B* **180** 117-18 (1992).