

# Ferroelectric perovskite의 strain effect에 따른 vacancy formation 변화에 대한 연구

이규현, 이주희

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 151-744, 대한민국  
e-mail: khlee1992@naver.com, jh176@snu.ac.kr

ferroelectric perovskite의 ferroelectricity를 유지하기 위해서는 oxygen vacancy를 조절해야 한다. BTO의 경우 Ti-O(vacancy site)-Ti의 align 방향에 따라 두 종류의 vacancy가 존재하는데, Ti-O-Ti가 c-axis와 평행한 경우 BTO의 ferroelectricity가 약해진다. 본 연구에서는 BTO에 ab-biaxial strain을 가해 보고, 그 결과 두 종류의 vacancy formation energy가 어떻게 변화하는지 확인하였다. 그 결과 a, b-axis의 격자 상수가 증가하면  $V_b$ 가  $V_c$ 에 비해 안정해진다는 사실을 확인하였다. 이는 BTO의 oxygen vacancy의 vacancy site에 vacancy로 인해 남는 전자가 국지화되어 Ti-vacancy site 간 인력과 Ti-Ti간 반발력이 균형을 이룰 때 vacancy의 에너지가 낮아지기 때문이다.

## Introduction

Ferroelectric perovskite는  $ABO_3$  구조를 갖는 화합물로, 최근 nonvolatile random access memory 등에 이용되고 있다.[1] 이러한 Ferroelectric perovskite가 주로 사용되는 메모리 등의 전기적 장치에서 안정적으로 사용되려면 ferroelectricity가 지속적으로 유지되어야 한다.[2] 그러나 perovskite에 발생하는 다양한 결함 때문에 ferroelectricity가 손상되는 경우가 많다. 특히 산소 원자의 vacancy는 perovskite의 안정성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[2,3]

Oxygen vacancy의 경우 ferroelectric perovskite가 그 특성상 일반적으로 tetragonal구조를 갖기 때문에 Fig 1.과 같이 2종류로 구분할 수 있다. a) 는 perovskite 내부 원자가 편향된 방향과 같은 방향의 vacancy 이고(이하  $V_b$ ), b) 는 perovskite 내부 원자가 편향된 방향과 수직인 방향의 vacancy 이다(이하  $V_c$ ). 이때  $V_c$ 는 Fig 1. a)에서 확인할 수 있듯 인접한 원자가 편향된 방향을 바꾸어 버린다. 이는 ferroelectricity domain wall의 변화를 방해해 결국 재료의 ferroelectricity를 낮춘다. 따라서  $V_c$ 의 양을 적절히 조절하는 것은 perovskite를 사용하는 데 있어 중요하다고 할 수 있다.[4,5]

그러나, Erhart *et al*에 의해  $V_c$ 가  $V_b$ 에 비해 안정하다는 것이 밝혀졌다.[6] 따라서  $V_b$ 의 vacancy formation energy를  $V_c$ 의 vacancy formation energy보다 낮게 유지할 수 있다면 ferroelectric perovskite의 성능 향상에 기여할 수 있을 것이다. 이를 위하여 본 연구에서는 ferroelectric perovskite로 알려져 있는  $BiTiO_3$ (BTO)에 ab-biaxial strain을 가한 뒤 이에 따른 vacancy 변화를 측정하였다. 이를 통하여 strain에 따른 vacancy formation energy의 차이를 확인하였다.

또한, 각 구조의 밴드 구조 및 partial charge density를 통해 이러한 현상의 원인을 확인하고자 하였다.

## Computational Detail

본 연구에서는 BTO의 unit cell을  $11 \times 11 \times 11$ 의 k-point로 relax하였다. 이 구조를 바탕으로  $-2 \sim 3\%$ 의 ab-biaxial strain을 가해 주었으며 이 때 에너지와 c-axis 격자 상수간의 관계는 birch's equation을 사용하여 fitting하였다. Strain에 따른 각 구조 별로  $2 \times 2 \times 2$  supercell에서  $V_c$ ,  $V_b$ 를 각각 만들었으며, 이들은  $3 \times 3 \times 3$  k-point로 relax하였다. 위의 모든 과정은 VASP으로 진행하였으며, 이를 통해 나온 결과를 edison 나노물리 사이트에서 제공하는 LCAODFTLab의 singlepoint 계산으로 에너지를 구하였다. 모든 계산은 GGA-PBE potential을 이용하여 계산하였다.

각각의 구조에 대한  $V_c$ ,  $V_b$ 의 vacancy formation energy는 다음 식으로 구하였다.

$$E_f = E_T(vacangy) - [E_T(perfect) - \mu_O]$$

단, 본 연구에서는 oxygen-rich condition의 화학 퍼텐셜을 사용하였다.

마지막으로 위와 동일한 조건에서 vacancy가 없는 BTO,  $V_b$ ,  $V_c$ 가 각각 있는 상태의 BTO에 대하여 VASP을 이용하여 각 구조의 partial charge density 역시 측정하였다.

## Discussion

BTO unit cell을 각 strain 별로 relax했을 때 strain에 따른 total energy 변화 및  $V_c$ ,  $V_b$ 의  $E_f$ 를 Fig 2.에

나타내었다. Fig 2. 에 나타난 바와 같이, BTO에 strain을 가해 주면 strain이 없을 때에 비하여 oxygen vacancy formation energy가 증가한다는 사실을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, BTO에 2% 이상의 strain을 가해 준 경우  $V_b$ 의 formation energy가  $V_c$ 의 formation energy보다 낮아졌다.

특히, Fig 2. 에서 확인할 수 있듯,  $V_c$ 의 경우는 strain을 가하지 않았을 때,  $V_b$ 의 경우는 1% strain을 가했을 때 가장 안정했다. 이 때 두 구조에서 vacancy를 사이에 둔 Ti 원자간 거리를 확인하였다. 그 결과,  $Ti-V_c-Ti$ 의 Ti 간 거리는  $4.33\text{\AA}$ ,  $Ti-V_b-Ti$ 의 Ti간 거리는  $4.32\text{\AA}$  임을 확인하였다. 즉, BTO의 oxygen vacancy formation energy는 vacancy를 사이에 둔 Ti간 거리가 특정한 값에 가까워질수록 낮아졌다.

strain에 따른 oxygen vacancy formation energy의 변화 양상이 이와 같이 나타나는 이유를 확인하기 위하여 먼저 BTO oxygen vacancy에 대해 확인하였다. Fig 3. 에 BTO의 oxygen vacancy defect level에 대한 partial charge를 나타내었다.  $V_b$ 와  $V_c$  모두 vacancy level의 오비탈 모양은 Ti의  $e_g$  오비탈이고, neutral vacancy로 인해 남은 전자가 두 Ti 원자 사이에 위치하는 형태임을 확인하였다.

BTO의 vacancy에 대한 defect level이 이러한 구조를 가지고 있다는 점에서 Fig 2.의 결과를 설명할 수 있다. Fig 3. 에 나타난 구조에 의하면, Ti-vacancy site-Ti 간에는 Ti의 핵과 vacancy site에 남아 있는 전자 간 인력과 Ti 원자간의 반발력이 동시에 작용한다. 따라서 이들 힘이 균형을 이루는 상태에서 vacancy formation energy가 최소가 된다.  $V_c$ 의 strain을 가하지 않았을 때 이러한 상태가 되나, BTO의 tetragonal structure에 의해  $V_b$ 는 tensile strain을 가해야만 Ti-vacancy site-Ti의 에너지가 최소가 된다. 이는 strain을 가하지 않았을 때 BTO의 c-axis parameter와 1% ab-biaxial tensile strain을 가했을 때 BTO의 a, b-axis parameter가 유사하다는 점과도 합치한다.

## Conclusion

BTO는 두 종류의 vacancy가 존재한다. 그 중에서 BTO의 ferroelectricity에 영향을 주는  $V_c$ 의 formation energy가 더 낮다. 하지만 BTO에 ab-biaxial strain을 가해 주었을 경우,  $V_b$ 의 formation energy가 더 낮아졌다. 또한, 두 종류의 vacancy 모두 vacancy를 사이에 둔 Ti간 거리가  $4.33\text{\AA}$  가량 되었을 때 formation energy가 낮았다. 이는 BTO의 defect level의 전자가 vacancy site에 국지화되어 있기 때문이다. 그 결과 Ti 원자간 반발력과 Ti-vacancy site 간 인력이 균형을 이루는 점에서 vacancy가 안정해졌다.

## Acknowledgement

편리한 웹 기반 계산 시스템을 구축해 주신 edison 나노물리 센터와 LCAODFTLab의 제작자 분들께 감사드립니다.

## Reference

- [1] J. F. Scott and C. A. Araujo, Science 246, 1400 (1989).
- [2] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. 77, 1083(2005).
- [3] X. J. Lou, J. Appl. Phys. 105, 024101 (2009).
- [4] C. H. Park and D. J. Chadi, Phys. Rev. B 57, R13961 (1998).
- [5] L. X. He and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 68, 134103 (2003).
- [6] P. Erhart, R. A. Eichel, P. Tr€askelin, and K. Albe, Phys. Rev. B 76, 174116 (2007).

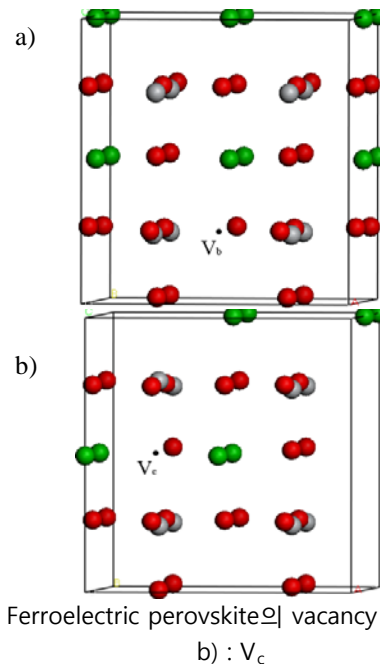


Fig 1. Ferroelectric perovskite의 vacancy 종류. a) :  $V_b$ , b) :  $V_c$

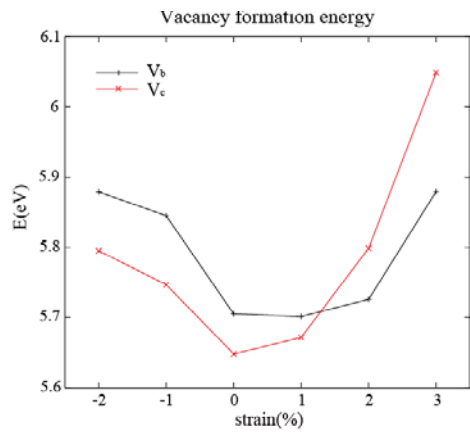


Fig 2. Strain에 따른  $V_b$ ,  $V_c$  의 vacancy formation energy 변화

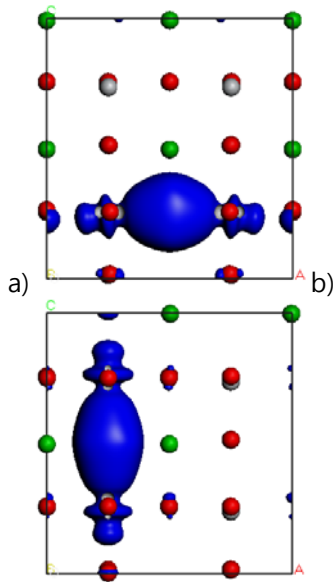


Fig 3. BTO  $V_b$ (a),  $V_c$ (b) defect level의 partial charge density