시간분해 엑스선 회절 연구

DOI: 10.3938/PhiT.24.042

이현준·조지영

Time-Resolved X-ray Diffraction

Hyeon Jun LEE and Ji Young JO

The time-resolved X-ray diffraction technique, which is one of the pump-probe techniques, allows us to study ultrafast structural dynamics including piezoelectricity, polarization switching, and phase transitions under external stimuli. Here we summarize the recent reports based on time-resolved X-ray diffraction using various materials such as piezoelectrics, ferroelectrics, multi-ferroics, superlattices, *etc.* Depending on the demand for temporal resolution corresponding to a dynamic phenomenon, variation of the experimental details is essential. Especially, we focused on external electric-field-induced phenomena and thus synchronization technique between X-ray and electric pulses.

들어가는 글

정보화 사회에는 전자 소자의 고 집적화와 고속 동작이 필연적이며, 빠른 시간 내 일어나는 소자의 동역학적 변화 연구가 요구된다. 소자 동작을 위한 외부 자극에 따라 변화하는 소자의 물성과 결정 구조의 상관관계에 대한 연구는 기초 과학 뿐 아니라 소자 성능 개선 연구에도 큰 기여를 할 수 있다. 특히, 전자 소자의 실제 작동이 외부에서 인가하는 전기장에서 일어난다는 점에서 전기장에 따른 시간분해 X-선 회절실험은 매우 빠른 소자 작동 메커니즘 이해에 큰 도움이 된다.

차세대 메모리 또는 전계효과를 이용한 트랜지스터의 주요

저자약력

이현준 연구원은 광주과학기술원(GIST) 박사과정 학생으로 2011년부터 시간분해 미세 X-선 회절 기술 개발에 참여하고 있다.

조지영 교수는 서울대학교(SNU) 이학박사(2007)로서 현재 광주과학기술원 신소재공학과 교수로 재직 중이다. (jyjo@gist.ac.kr)

Fig. 1. In conventional time-resolved measurements, an excitation (or pump) pulse initiates a reaction and a probe pulse monitors the evolution at a single, selected time delay (PD, photodetector).^[1]

소재 후보인 압전체(piezoelectrics), 강유전체(ferroelectrics) 및 다강체(multi-ferroics)는 외부에서 전기장을 인가할 때 주로 압전 반응에 의한 격자 크기 변형과 강유전 구역 반전을 보인다. 전기장에 의한 이와 같은 구조 변화 현상은 실시간 구조 변화 관찰이 불가능한 일반적인 전기적 분석법으로는 연구하기 어렵다. 빠른 시간 분해능을 가지면서도 전기장을 비롯한 외부의 빠른 자극에 의한 결정구조 변화를 관측할 수 있는 시간분해능 X-선 회절법이 적합한 연구법 중의 하나이다. 외부자극에 따른 원자의 변위 및 격자상수 변화를 포함한 결정구조 변화는 결정의 scattering vector값의 변화 및 회절 강도 변화로 나타나기 때문이다. 이 글에서는 시간분해 X-선 회절의 실험 설계와 이를 이용해 관찰한 기능성 산화물 박막의 실시간 구조 변화에 대한 연구결과 및 앞으로의 연구 동향을 소개한다.

Pump-Probe 방식의 X-선 회절연구

시간 분해능 X-선 회절연구법의 대표적인 방법은 그림 1과 같이 일정한 주기로 들어오는 입력 신호(pump)에 맞추어 delay를 갖는 검출 신호(probe)를 보내거나 또는 그 반대로 하

REFERENCES

- [1] P. Poulin and K. Nelson, Science 313, 1756 (2006).

Fig. 2. Unit cell response of PbTiO_3 arising from movement of carriers excited by light.^[2]

는 pump-probe 방식이다. 일반적으로, 특정 주파수를 갖는 레이저를 시편에 입력을 통한 물질 내 전자의 여기(excitation), 열에너지 주입 등 물성을 변화시킨 후 X-선의 투과도, 흡수도 및 회절 패턴의 차이를 얻게 된다.

그림 2는 전통적인 빛에 의한 pump로 회절 X-선을 검출하는 probe로 사용하는 방식의 연구결과이다. 대표적인 강유전체 물질인 PbTiO_3 박막에 pulse 형태의 레이저 빛을 쬔으로써 빠른 시간 내 일어나는 구조 변화를 관찰하였다. 시간 분해능은 제공되는 X-선 pulse는 시간 넓이인 60 fs 정도이다(Linac Coherent Light Source). 레이저를 쬔고 난 후 최소 5 ps 이내에는 증가하는 depolarization 전기장 때문에 c 방향 격자상수가 줄어들고, 약 10 ps 이후에는 발생한 나르개(carrier)들이 depolarization 전기장을 가로 막기 위해서 강유전체 내부에서 이동하고 오히려 격자상수가 증가하는 것을 관찰했다. 이렇듯, 그동안 알려지지 않았던 시간에 따른 물질의 반응 연구는 다양한 동역학적 변화를 이해할 수 있게 도와준다.

앞으로 설명할 전기장 pump를 이용한 시간분해 X-선 회절 방식은 전통적인 pump-probe 아이디어에서 착안하였으며, pump를 전기장으로 진화시켰다는 차이점이 있다. 먼저, pulse generator나 function generator와 같은 전압파형기기를 이용해 만든 전기장을 강유전체 및 압전체와 같은 결정에 인가하기 위해 그림 3에서와 같이 상·하부 전극과 전극에 전기장을 전달할 탐침시설(contact probe system)이 필요하다. 전기장은 거의 연속적으로 주입되는 X-선과 달리 delay generator를 통해 동기화 및 시간 delay를 가질 수 있다. 전기장이 유도하는 구조 변화만 검출하기 위해, 그림 3과 같이 수십 마이크로 직경을 갖는 상부 전극에만 X-선을 조사해야 하며 이를 위해

Fig. 3. Schematic diagram for time-resolved X-ray microdiffraction.^[3]

Fresnel zone plate과 같은 focusing optic을 이용한 집속된 X-선이 필요하다. 집속된 X-선의 크기는 수백 나노미터에서 10 마이크로미터 이하가, 입사각에 따라 발생하는 빔의 foot print를 고려하면 적절하다.

Millisecond time scale의 X-선 회절 연구

이번 장에서부터 자세한 실험 방법과 결과를 설명할 것이다. millisecond 정도의 상대적으로 느린 전기장을 인가 시, 시간 분해능은 X-선 검출기의 검출시간 분해능이 결정한다. Multi-channel analyzer(MCA)를 검출기로 사용할 경우, MCA의 dwell time을 전기장보다 짧게 설정하고, 전기장의 발생 시점과 동기화해 MCA의 검출을 시작한다. 파형 발생기와 MCA 사이에 delay generator를 연결해, MCA 검출 시작 시간을 전기장 발생 시점보다 늦춰서 인가되는 전기장의 시간에 따른 회절 X-선을 얻을 수 있다.

대표적인 millisecond time scale에서 관측할 수 있는 현상은 강유전체 분극(polarization)의 역전(switching) 현상이다.^[4] 특정 밀러 인덱스(h, k, l)에서 회절 X-선의 강도는 결정의 구조 인자(structure factor)의 제곱에 비례한다. 이 구조인자 값은 격자 내 이온 위치에 의존하는데, 강유전체의 경우 분극 방향에 따라 가운데 이온의 좌표가 달라져 결국 양분극(P+)과 음분극(P-)은 같은 면간 거리를 가짐에도 불구하고 다른 회절 강도를 갖는다. 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 강유전체 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) (002)면의 경우, 이론적으로 약 7% 회절 강도 차이를 가질 수 있다. 그림 4는 500 Hz의 삼각파형의 전기장이 PZT 박막에 가해지는 동안 일어나는 (002) re-

REFERENCES

- [2] D. Daranciang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 087601 (2012).
- [3] P. Chen *et al.*, New J. Phys. **14**, 013034 (2012).
- [4] D. Do *et al.*, Nat. Materials **3**, 365 (2004).

Fig. 4. Plots of the intensity of the PZT (002) reflection as a function of 2θ and time during 500 Hz bipolar electrical pulse.^[5]

flection의 2θ 위치와 회절강도의 변화를 동시에 나타내고 있다. Coercive voltage(+6 V와 -6 V 사이)를 기점으로 -P 상태는 +P 상태로 역전하고 서로 다른 회절 강도를 나타낸다.

Nanosecond time scale의 X-선 회절연구

MCA의 dwell time만 줄이게 될 경우 회절되는 X-선의 세기가 시간에 비례해서 줄어들어 상대표준편차를 떨어트리는 것뿐만 아니라, 실제 방사광 가속기의 다발(bunch) 모드 때문에 왜곡된 결과가 도출될 수 있다. X-선 발생을 위한 방사광 가속기(예: Advanced Photon Source)는 주기적으로 전자 다발을 저장링(storage ring)에 주입하는 다발모드를 사용함으로써, 느린 시간분해능 하에서는 시간에 따라 일정한 강도의 X-선을 발생시키는 것처럼 보인다.^[7] 하지만, 주입되는 전자 다발은 일정한 시간차를 가지고 있으며 그림 5에서 보이는 것과 같이 한 전자 다발이 저장링을 한 바퀴 도는데 역시 일정한 시간이 필요하다. Nanosecond 수준의 전기장을 샘플에 인가할 시 전기장이 전자 다발과 다발 사이에 놓여서 자칫 왜곡된 회절 강도를 얻을 수 있다. 따라서 전기장의 발생시점과 검출기의 검출시점, 그리고 전자 다발의 주기를 일치하는 것이 중요하다.

Nanosecond 수준의 전기장을 인가할 시 전기장의 발생과 검출기의 검출 시작 신호(Trigger)는 모두 한 전자 다발의 주기적인 신호에서 나와야 한다. 왜냐하면 전자 다발의 광자 수는 top up mode에서조차 미묘하게 다르기 때문에, X-선 회절 세

Fig. 5. (a) The sequence of x-ray pulses arising from a synchrotron radiation source. Four x-ray pulses associated with the orbit of single electron bunch are indicated with dashed lines. (b) A block diagram of the timing setup.^[6]

기를 정밀하게 측정하는 실험에는 같은 다발만을 취사 선택하는 것이 좋다. 앞서 언급한 것처럼, 저장링을 도는 전자 다발의 앞·뒤에는 저장링을 한 바퀴 도는데 필요한 시간보다 짧은 시간 간격으로 이웃 전자 다발들이 존재하기 때문에 이들로부터 발생하는 X-선을 기계적으로 막을 수는 없다. 따라서 선택된 전자 다발에서 발생하는 X-선에 의한 회절 X-선만 선택적으로 검출함으로써, 인접한 전자다발의 영향을 막을 수 있다. 이러한 방법으로 얻어지는 시간분해능은 검출기의 검출시간과 관계없이 선택된 전자 다발이 생성하는 X-선 pulse의 시간 폭(수백~십 ps)이 된다.

이를 이용한 nanosecond 이내에 변화하는 가장 대표적인 반응은 압전(piezoelectric) 반응에 의한 격자 상수 변화이다. 그림 6에서 보이는 것처럼 약 12 ns 넓이를 갖는 pulse를 인가했을 때 다강체 BiFeO₃ 박막은 1.4 ns의 charging time 이후 압전 반응에 의한 격자 팽창이 유지된다. 이렇게 시간분해 X-선 회절을 통해 측정된 압전 상수는 반응하는 구조의 분포도에 의존하기 때문에, 여러 결정상 및 방향성이 혼합된 시편일 경우에도 독립적으로 각 요소의 압전 상수를 계산할 수 있

REFERENCES

- [5] D. Do *et al.*, Integr. Ferroelectr. **101**, 174 (2008).
- [6] A. Grigoriev *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 023105 (2007).
- [7] <http://pal.postech.ac.kr>.

Fig. 6. (a) Intensity near the BiFeO₃ (002) Bragg reflection as a function of time and wavevector q_z during an electric field pulse with magnitude 102 MV/m and duration 12 ns.^[8]

Fig. 7. A schematic diagram for time resolved X-ray diffraction with out synchronization on incident X-ray pulse.

다. 이러한 압전 반응을 인가되는 전기 pulse의 시작(rising) 시점과 검출 시간의 시작 지점을 일치시키는 기준점으로도 사용할 수 있다.

국내 시간분해 X-선 회절 실험 연구 동향

전기장에 따른 변화 관찰을 위한 시간분해 X-선 회절 실험은 지금까지 해외 방사광 가속기 시설에서 주로 이루어져 왔다. 우리 연구진은 국내에서 가능한 시간분해 X-선 회절 실험을 위해 그림 7과 같은 방법을 도입하였다. 연구실에서 사용하는 X-선 발생장치나 포항 방사광가속기는 시간 간격이 2 ns보다 짧은 X-선 pulse들을 발생한다. 2 ns의 시간간격은 해외 시설보다 극단적으로 짧은 시간으로서, 그림 5와 같이 각각의 X-선 pulse에 회절 X-선 검출 시점을 동기화하는 것은 현재로서는 어렵다. 따라서 주입되는 X-선을 연속된 광원으로 간주하고 millisecond 시간 분해 X-선 실험과 같이 진행하면 된다. 이 때, 더 짧은 시간 분해능을 위해서 X-선 검출기의 검출시간을

Fig. 8. (a) One repeating unit of a superlattice consisting of 2 unit cells of BaTiO₃ and 4 unit cells of CaTiO₃. (b) Schematic x-ray diffraction pattern with superlattice reflections along the q_z axis of reciprocal space for the steady state structure at $E=0$ and for the piezoelectrically distorted superlattice at nonzero E . (c) Time-dependent x-ray diffraction patterns for the $l = -3, -2, -1, 0$, and 1 reflections of the superlattice with $m=2$, and the (002) reflection of the SrTiO₃ substrate. The time dependence of the applied electric field E appears in the leftmost panel. The (002) reflection of the SrTiO₃ substrate is unchanged by the applied electric field.^[9]

줄일 수 있는데, 결과의 read out 시간과 검출기의 최소 검출 시간을 고려하면 검출기 내부 시간 기반(internal time base)의 사용이 어렵다. Nanosecond 수준의 시간 분해능을 위해서는 검출기의 내부 시간 기반이 아닌 외부 시간 기반(external time base)의 검출 능력을 보유해야 한다(예: Dectris사의 Pilatus array detector). 그림 7과 같이 delay generator에서 발생하는 짧은 시간의 pulse를, 검출기는 trigger 신호로 인식해야 하며 pulse의 시간 넓이만큼만 검출해야 한다. 검출 시점은 샘플에 인가되는 전기적 pulse를 기준으로 delay시킬 수 있으므로, 마치 한 편의 영화를 제작할 때 여러 장면을 각각 촬영하듯이 전기장 pulse와 특정시간차가 나는 구조변화 장면을 각각 찍어서 하나의 실시간 회절 연구가 가능하게 된다.

이와 같은 방법은 일반 연구실의 X-선 회절기에도 사용이 가능하다. 하지만, 일반적 X-선 발생장치의 flux가 전자 가속기보다 천만 배 이상 낮기 때문에, 신뢰성 있는 회절 결과를 얻는 것이 현실적으로 어렵다.

REFERENCES

- [8] P. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 062906 (2012).
- [9] J. Jo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 207601 (2010).

인공초격자의 압전 반응 규명

인공 초격자(superlattice)는 두 가지 이상의 물질을 결맞는(epitaxial) 박막으로 나노미터 단위에서 반복해서 쌓은 것으로서, 두 가지 이상의 다른 물성을 인공적으로 합치거나 새로운 물성을 지니도록 디자인할 수 있다는 장점이 있는 물체이다. 인공초격자의 적층 구조에서 변화하는 한 층이 인접한 다른 물질 층의 물성에 영향을 줄 수 있다는 것은 이론적으로 보고되었지만 실험적으로 검출하기 어렵다. 왜냐하면 전기적 물성 측정법은 물체 전체의 평균적인 신호를 우리에게 전달할 뿐이며, 시간분해 현미경은 나노미터의 공간분해능을 갖기가 어렵다는 현실적인 문제 때문이다. 인공초격자의 두 가지 물질의 물성을 분해해서 검출할 수 있는 연구법이 시간 분해 X-선 회절법을 이용해 고안되었다. 인공 초격자의 경우 주기적인 적층 구조로 인해 그림 8과 같이 일정한 간격을 두고 회절 reflection이 존재한다. 전기장을 인가했을 때, 각 reflection의 위치 변화는 인공초격자의 전체적인 압전 반응에 의한 것이다. 실험에 사용된 물질은 $\text{CaTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 층을 여러 번 반복한 구조인데, 분극의 연속성을 유지하려는 성질이 강유전성 BaTiO_3 에서만 발생해야 할 압전 반응이 압전성이 없는 유전체 CaTiO_3 에조차 인공적으로 압전 반응을 유도했음을 실험적으로 규명할 수 있었다.

시간분해 X-선 미세 회절연구의 당면 과제

전기장을 이용한 시간 분해 X-선 회절법은 전자 소자의 성능 향상의 발판이 될 수 있으나, 여러 과제를 안고 있다. 이론적으로 도달할 수 있는 X-선 미세 회절의 시간분해능은 검출에 사용되는 X-선 펄스의 시간폭이다. 하지만, 레이저를 이용한 pump-probe와는 달리 입력 신호인 전기장의 jitter 시간과 도달 전압까지 상승 시간은 실제 동역학 관찰의 정확성을 떨어뜨린다.

회절 X-선의 낮은 강도 역시 한계점으로 지적되고 있다. 충분한 상대표준편차를 얻기 위해서는 수천에서 수만 번 전기 펄스 인가와 회절세기 검출을 반복해야 한다. 반복되는 펄스의 인가는 소자의 피로(fatigue) 문제를 야기할 수 있어서 실제 소자의 피로로 인한 물성의 인위적인 저하가 발생되기 이전에 실험을 완료해야만 한다. 이것이 더 높은 flux를 갖는 X-선을 사용해야 할 이유 중의 하나이다.

현재 타임 분해 X-선 회절을 사용하는 소자는 압전 반응 또는 분극 역전 현상을 보이는 압전체 또는 강유전체에 제한되고 있다. X-선 회절은 결정 구조의 변화를 회절 reflection 위치와 강도 변화를 통해 쉽게 유추할 수 있다. 하지만, 금속이

Fig. 9. (a) A dark-field TEM image of alternating P[00-1] and P[001] domains produced in a 100-nm PZT film by in situ electrical switching. Scale bar, 100 nm. (b) A high-resolution high-angle annular dark-field image of the domain wall bordering a switched domain and the corresponding map of the polarization direction determined by the relative offset of the Zr/Ti atoms, confirming a 180° rotation.^[10]

나 반도체 그리고 일반 유전체의 경우 전기장을 가하더라도 회절 패턴의 변화를 예측하기 어려워 시간분해 X-선 회절을 이용한 접근이 어렵다. 유연소자의 재료로 각광받고 있는 고분자를 포함한 유기 물질 역시 낮은 회절 강도 때문에 변화를 관측하기 어렵다. 각 소재에 알맞은 검출 방법을 선택하고 개발하는 것이 필요하다.

나오는 글

앞에서 설명한 X-선 회절 외에, 압전 반응과 구역 반전을 시간 분해능력을 갖고 관찰할 수 있는 방법은 in-situ 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)이다. 그림 9에서 나타나있듯이, TEM은 P+와 P-를 직접적으로 가시화할 수 있으며 높은 공간 분해능을 이용하여 전기장에 따른 원자의 이동을 관측 가능케 한다. 하지만, 지금까지는 시험단계에 머물러 있고 시간분해능 개선을 위한 방법이 정립되어 있지 않은 상태이다.

레이저를 이용한 pump-probe 방식에서 시작하여 소자의 동작과정을 관찰할 수 있는 새로운 실험법인 전기장을 입력 신호로 하는 시간분해 X-선 회절법이 개발되어 왔다. 시간 분해 X-선 회절법은 결정 구조 변화를 쉽게 유추할 수 있게 도와주며 빠른 시간 내 일어나는 변화의 이해를 도와준다. 앞으로 당면과제를 해결하여 더욱 빠른 시간분해능을 갖고 다양한 재료에 이 방법을 대입하여 초고속 전자소자 성능 향상 연구 및 기초과학의 발전에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [10] P. Gao *et al.*, Nat. Comm. 2, 1 (2011).