압전감응 힘 현미경의 발전: 단일 주파수에서 밴드 엑시테이션, G-모드까지

DOI: 10.3938/PhiT.25.062

양 상 모

Progress on Piezoresponse Force Microscopy: From Single-frequency to Band-excitation and General-mode

the properties of materials on a nanoscale using the analyses of big data.

Sang Mo YANG

서 론

Since its development about two decades ago, piezoresponse force microscopy (PFM) has emerged as a powerful tool for investigating the electromechanical responses of various materials on a nanoscale. Especially, conventional single-frequency PFM enables us to visualize the structures of nanoscale ferroelectric domains and their switching dynamics under application of an external electric field, leading to numerous breakthrough in our understanding of ferroelectrics. However, the single-frequency PFM has an intrinsic limitation in the selection of its operating frequency for measurements. If the contact resonance frequency is used as the operating frequency, natural amplification of the PFM signals can be obtained, giving rise to high a signal-to-noise ratio. However, the contact resonance frequency is sensitive to the elastic property of the tip-surface junction; thus, severe topographic cross-talk cannot be avoided in the single-frequency PFM. The band-excitation method was developed by Oak Ridge National Laboratory (ORNL) to overcome these problems. In this article, I will introduce the band-excitation PFM method. I will also introduce general-mode (G-mode) PFM, which was recently developed by ORNL and will allow deeper investigations of

과학의 역사에 있어서 획기적인 변혁을 과학혁명(scientific revolution)이라고 부른다. 저명한 물리학자이자 수학자인 Freeman Dyson의 말을 빌리면, '과학혁명에는 두 가지 종류가 있다. 하나는 새로운 개념에 의한 것이고, 다른 하나는 새로운 도구에 의한 것이다.'^[1] 주사 탐침 현미경(scanning probe microscopy, SPM)의 개발에 따른 나노 과학기술의 눈부신 발전은 후자, 즉 새로운 도구에 의한 과학혁명의 좋은 예이다.

SPM이란 나노 크기의 탐침(tip)이 달린 캔틸레버(cantilever)가 시료 표면을 스캔할 때 탐침과 시료 사이에 작용하는 원자력, 터널링 전류, 정전기력 등을 측정하는 표면 분석 장치를 통칭하는 말이다. 최초의 SPM인 주사 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy, STM)이 개발^[2]된 지도 어느덧 30여 년이 흘렀다. 그동안 수많은 SPM 모드들이 개발되었고, 이제 SPM은 나노 스케일에서 일어나는 물리 현상을 연구하는 데 없어서는 안 될 핵심장비로 자리매김하였다.

본 글에서는 압전 감응 힘 현미경(piezoresponse force microscopy, PFM)이라는 SPM 기술의 발전과정에 대해서 다루고자 한다. 최근 탐침에 전압을 가했을 때 물질 표면의 높낮이 변화, 즉 전기역학적 변위(electromechanical displacement)를 측정하는 SPM 모드들이 많이 개발되어 큰 주목을 받고 있다. 압전성(piezoelectricity)은 전기역학적 변위 현상의 대표적인 예로, PFM의 기본원리이다. 오늘날 고체물리 분야에서 활발하

저자약력

양상모 교수는 2012년 서울대학교 물리학과에서 고체물리실험으로 이학박사 학위를 받았다. 이후 서울대학교 IBS 강상관계물질연구단, 미국 오크리지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory)에서 박사후 연구원을 거쳐, 2016년부터 숙명여자대학교 나노물리학과 교수로 재직하고 있다. 주사 탐침 현미경을 이용하여 강유전체 및 에너지관련 물질에서 일어나는 나노 스케일 물리 현상에 관한 연구를 진행하고 있다.
(sangmo.yang@sookmyung.ac.kr)

REFERENCES

- [1] F. Dyson, "There are two kinds of scientific revolutions, those driven by new concepts and those driven by new tools." in The Future of Evolution, <http://www.metanexus.net/magazine/tabid/68/id/9361/Default.aspx>.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).

Fig. 1. Piezoresponse to the driving AC voltage depending on the alignment of electric field and polarization orientation. (a) If local polarization orientation is identical to the external electric field, in-phase piezoresponse is generated. (b) If the two are opposite, 180° out-of-phase piezoresponse is generated. Adapted from Ref. 7.

게 연구되고 있는 강유전체(ferroelectrics)는 모두 압전성을 가지고 있기 때문에, 특히 PFM에 대한 국내외적 수요가 매우 높다. 본 글에서는 고전적인 단일 주파수(single-frequency) PFM을 소개하고, 그것의 성과와 한계에 대해 살펴볼 것이다. 또한 그러한 한계를 극복하기 위해 최근 개발된 밴드 엑시테이션(Band-excitation) PFM, G-모드(general mode) PFM 등을 소개하고자 한다.

단일 주파수 PFM

PFM은 1990년대 중반, 강유전체 물질이 기본적으로 가지고 있는 압전성을 이용하여 강유전체의 분극 스위칭(polarization switching), 구역 구조(domain structure) 등을 확인하는 SPM 기반 기술로 개발되었다.^[3,4] 오늘날 PFM은 강유전체는 물론, 압전체, 다강체(multiferroics), 생물학적 시스템(biological systems)에 이르기까지 많은 물질에서 나노미터 수준의 전기역학적 변위를 측정하는 데 널리 이용되고 있다.^[5,6]

고전적인 단일 주파수 PFM은 물질의 역압전효과(converse piezoelectric effect, 물질에 역학적 힘을 가할 때 기전력이 발생하는 것을 압전효과라 하며, 역으로 전압을 가할 때 물질의 역학적 변위가 생기는 성질을 역압전효과라고 부른다.)를 이용한다. PFM의 전도성 탐침에 단일 주파수 ω 의 교류전압 $V_{ac} = V_0 \cos \omega t$ 를 가해주면, 역압전효과에 의한 표면의 진동 $s = d_{33} V_0 \cos(\omega t + \phi)$ 가 발생한다. 여기서 표면 진동 변위 s 는 z 축 방향으로 전압을 가했을 때 z 축 방향으로 발생한다고 가

Fig. 2. Schematic diagram of a single-frequency PFM experimental setup. The system consists of atomic force microscope (AFM), lock-in amplifier, PC, and so on. Adapted with permission from Ref. 8. Copyright (2001) AIP publishing.

정하였고, d_{33} 는 그 경우에 해당하는 텐서 형태의 압전 계수이며, ϕ 는 교류전압과 표면 진동 변위 사이의 위상차이다. PFM이 나노 스케일 강유전 구역 연구에 있어 핵심적인 장비가 된 이유는, 앞서 살펴본 위상차 ϕ 가 국소적인 강유전 구역의 분극 방향에 따라 달라지기 때문이다. 그림 1(a)에서와 같이 외부 전기장의 방향과 측정하는 영역의 분극 방향이 같으면 가해진 교류전압과 발생한 변위신호 사이의 위상차 $\phi = 0$ 이 된다. 반면 그림 1(b)에서와 같이 전기장과 분극 방향이 반대라면 위상차 $\phi = 180^\circ$ 가 된다. 따라서 위상차 ϕ 를 측정하면 탐침 아래의 국소적인 영역의 분극 방향을 알아낼 수 있다. 또한, 변위 신호의 진폭 $d_{33} V_0$ 을 측정하면 국소적인 영역의 압전 계수를 얻을 수 있다. 단일 주파수 PFM에서는 이와 같은 표면 진동 변위 신호의 진폭과 위상차를 큰 신호대잡음비(signal to noise ratio)로 얻기 위해 lock-in 증폭기(lock-in

REFERENCES

- [3] A. Gruverman, O. Kolosov, J. Hatano, K. Takahashi and H. Tokumoto, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1095 (1995).
- [4] O. Kolosov, A. Gruverman, J. Hatano, K. Takahashi and H. Tokumoto, Phys. Rev. Lett. **74**, 4309 (1995).
- [5] S. V. Kalinin, A. N. Morozovska, L. Q. Chen and B. J. Rodriguez, Rep. Prog. Phys. **73**, 056502 (2010).
- [6] A. Gruverman and S. V. Kalinin, J. Mater. Sci. **41**, 107 (2006).
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Piezoresponse_force_microscopy.

Fig. 3. Time-dependent PFM phase and amplitude images of ferroelectric domain evolution under -150 kV/cm in epitaxially grown $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ capacitors. The image size is $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Adapted with permission from Ref. 9. Copyright (2012) Wiley.

amplifier)를 이용한다(그림 2).^[8]

단일 주파수 PFM의 성과와 한계

단일 주파수 PFM은 나노미터 크기의 분해능을 요구하는 강유전 구역에 대한 연구를 가능하게 해준다. 기본적으로 강유전체 물질의 구역 구조를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 강유전 구역이 외부 전기장에 의해 어떻게 생성되고 성장하는지, 즉 구역 반전 동역학(domain switching dynamics)에 대해서도 연구할 수 있다. 그림 3은 대표적인 강유전체인 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ 박막에서 구역 반전 동역학을 연구한 결과이다.^[9] 가해진 외부 전기장 펄스의 시간이 $0.5 \mu\text{s}$ 씩 증가함에 따라 PFM phase 이미지에서 노란색으로 표현된 구역(upward polarization을 갖는 구역)이 점점 자라는 것을 볼 수 있다. 대응되는 PFM amplitude 이미지에서는 구역과 구역의 경계, 즉 구역 벽(domain wall, 구역 내부에 비해 작은 PFM 진폭 값을 가짐)이 움직이는 것을 볼 수 있다.

단일 주파수 PFM은 실험 장치를 구축하기가 쉽고, 측정 및 분석방법이 비교적 간단하며, 강유전체를 비롯한 여러 물질에 적용할 수 있어 현재 널리 이용되고 있다. 그러나 측정을 위한 구동 주파수 ω 를 선택하는 데 있어서 제한이 있다는 단점이 있다. 외부에서 가해진 교류전압(주파수 ω)에 의해 시료 표면이 진동하고 이로 인해 운동하는 PFM 탐침은, 그림 4(a)에서와 같이 감쇠(damping)가 있는 단조화운동자(simple harmonic oscillator)로 생각할 수 있다. 이 경우 운동방정식을 풀어보면, 그림 4(b)와 같이 $\omega = \omega_0$ 일 때 공명(resonance)현상을 보인다. 따라서 우리가 공진 주파수 ω_0 를 PFM 측정을 위한 구동 주파수로 선택하면 자연스럽게 증폭된 PFM 신호를 얻을 수 있다. 그러나 ω_0 는 탐침과 시료 표면 사이의 탄성 성질(elastic property)에 의해 결정되는 고유한 값이다. 이것은 시료의 위치에 따라 ω_0 가 계속적으로 달라질 수 있음을 의미한다. 따라서 단일 주파수 PFM에서는 공명 주파수를 구동 주파수로 이

Fig. 4. (a) Schematic illustration of a simple harmonic oscillator (SHO) corresponding to the mass (here, tip) on a spring with damping. (b) PFM amplitude versus frequency (the so-called cantilever transfer function) for the SHO model near the resonance frequency ω_0 . (c) Shift of the cantilever transfer function depending on the sample position, indicative of the limitation of single-frequency PFM.

용할 수 없다. 그림 4(c)는 왜 공명 주파수를 이용할 수 없는지를 잘 보여준다. 만일 우리가 처음 A 위치에서 공명 주파수 ω_A 를 찾아서 그 값을 구동 주파수로 이용했다고 하자. 측정 도중 B 위치에서는 다른 공명 주파수를 가짐에도 불구하고 고정된 ω_A 를 이용하여 계속 측정하면, 우리는 시료가 본래 가지는 PFM amplitude 값에 비해 매우 작은 값을 얻게 된다. 이는 C 위치에서도 마찬가지이다. 이와 같이 각 위치별로 캔틸레버 전달 함수(cantilever transfer function)가 변화함에 따라 PFM 측정값이 달라지는 것을 ‘indirect topographic cross-talk’이라고 부른다.^[10] 이와 같은 문제를 피하기 위해 단일 주파수 PFM에서는 공명에 의한 신호 증폭을 포기하고, 캔틸레버 전달 함수의 변화에도 측정값이 크게 변하지 않는 공명 주파수에서 멀리 떨어진 주파수(즉 $\omega \ll \omega_0$)를 이용한다. 압전 계수의 값이 큰, 잘 알려진 강유전체 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 , BiFeO_3 등에서는 공명에 의한 신호 증폭을 하지 않더라도 큰 신호대 잡음비를 얻을 수 있기 때문에 단일 주파수 PFM을 이용하여

REFERENCES

- [8] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim and K. No, J. Appl. Phys. **89**, 1377 (2001).
- [9] S. M. Yang, T. H. Kim, J.-G. Yoon and T. W. Noh, Adv. Funct. Mater. **22**, 2310 (2012).
- [10] S. M. Yang, L. Mazet, M. B. Okatan, S. Jesse, G. Niu, T. Schroeder, S. Schamm-Chardon, C. Dubourdieu, A. P. Baddorf and S. V. Kalinin, Appl. Phys. Lett. **108**, 252902 (2016).

Fig. 5. Excitation and response signals in the single-frequency PFM. A_e and A_r indicate the amplitude of excitation and response signals, respectively. FFT stands for fast Fourier transform.

도 큰 문제가 없다. 그러나 최근 강유전성이 불분명한 신물질이나 물질의 두께가 수 나노미터에 불과한 초박막 등에서 PFM을 이용하여 연구하고자 하는 노력들이 많기 때문에, 단일 주파수 PFM으로는 한계가 있다.

밴드 엑시테이션 PFM과 G-모드 PFM

공명에 의한 큰 신호대잡음비를 얻으면서 동시에 topographic cross-talk 문제를 해결하기 위해서는, 고정된 단일 주파수를 사용하지 않고 시료의 위치에 따라 변화하는 ω_0 를 계속 추적 하면서 그 값을 이용하여 PFM 측정을 하면 된다. 미국 오크리지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory)에서는 dual amplitude resonance tracking(DART) PFM 방법^[11]과 밴드 엑시테이션 PFM 방법^[12]을 개발하여, 공명 주파수를 이용하여 PFM을 신뢰성 있게 측정하는 것을 가능하게 하였다. 두 방법은 기본적으로 고정된 단일 주파수를 이용하는 것이 아니라 복수의 주파수(multiple frequencies)를 이용하는 방법으로, 본 글에서는 밴드 엑시테이션에 대해서 조금 더 소개하고자 한다.

그림 5는 단일 주파수 PFM에서 가해준 교류전압신호와 그에 따른 표면 진동 변위신호를 시간 도메인(time domain)과 주파수 도메인(frequency domain)에서 나타낸 것이다. 앞에서 살펴보았듯이 고정된 단일 주파수를 이용할 경우 공명현상에 의한 신호 증폭을 이용할 수 없다. 이를 극복하기 위해 밴드 엑시테이션 PFM 방법에서는 그림 6에서 보이는 바와 같이 복수 주파수의 '주파수 밴드'를 탐침에 가해준다. 즉 주파수 도메인에서 한 개의 값이 아닌 ω_1 에서 ω_2 까지의 밴드를 역고속 푸리에 변환(inverse fast Fourier transform, iFFT)한 신호를

Fig. 6. Excitation and response signals in the band-excitation PFM.

임의의 함수발생기(arbitrary wave generator)를 이용하여 탐침에 가해준다. 여기서 밴드의 범위는 측정하고자 하는 시료 영역에서 공명 주파수의 대략적인 변화량을 예상하여 잡는데, 보통 수십 kHz 정도이다. 이 경우 얻어지는 시간 도메인에서의 PFM 신호는 그림 6에서 보이는 바와 같이 매우 복잡하지만, 이를 다시 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform, FFT)을 하면 각 측정지점에서의 캔틸레버 전달 함수를 모두 얻을 수 있다. 이를 단조화운동자 모델을 이용하여 데이터 피팅(data fitting)함으로써, 우리는 각 측정 지점에서의 PFM amplitude와 phase는 물론, 접촉 공명 주파수(contact resonance frequency)와 큐 인자(Q factor) 등도 얻을 수 있게 된다. 밴드 엑시테이션 PFM에 대한 보다 자세한 내용은 참고문헌 12와 13을 참고하기 바란다.

밴드 엑시테이션 방법은 매우 큰 신호대잡음비를 얻을 수 있고 topographic cross-talk을 없앨 수 있기 때문에 압전 계수 값에 무관하게 거의 대부분의 시료에서 전기역학적 변위를 측정할 수 있다. 최근에는 전기화학 변위 현미경(electrochemical strain microscopy, ESM)(PFM과 방법론적으로는 유사하지만, 전기역학적 변위 생성원리가 역압전효과가 아닌 전기화학 반응과 이온 수송에 있다)에 밴드 엑시테이션 방법을 적용

REFERENCES

- [11] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin and R. Proksch, Nanotechnology **18**, 475504 (2007).
- [12] S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf and B. J. Rodriguez, Nanotechnology **18**, 435503 (2007).
- [13] S. Jesse, R. K. Vasudevan, L. Collins, E. Strelcov, M. B. Okatan, A. Belianinov, A. P. Baddorf, R. Proksch and S. V. Kalinin, Annu. Rev. Phys. Chem. **65**, 519 (2014).

하여, 리튬 이온 배터리,^[14,15] 고체 산화물 연료전지^[16,17] 등 에너지 관련 물질을 연구하는 데에도 널리 이용되고 있다.

끝으로 오크리지 국립연구소에서 최근 개발한 G-모드 PFM^[18]에 대하여 소개하고자 한다. 밴드 엑시테이션 PFM 방법에서는 데이터를 얻을 때의 주파수 범위가 우리가 가해준 자극(excitation) 신호의 주파수 밴드로 한정된다. 그러나 G-모드 PFM에서는 주파수 도메인에서 제한된(즉 단일 주파수 혹은 밴드와 같이) 자극이 가해지더라도 데이터를 얻을 때는 장치가 측정할 수 있는 전체 주파수 범위를 한꺼번에 모두 얻는다. 예를 들어 단일 주파수의 자극 신호를 시료에 가해주지만 데이터를 얻을 때는 모든 주파수에 해당하는 반응을 얻는다. 이 경우 가해진 주파수에 해당하는 ω 의 제1 조화함수(the first harmonic) 성분 신호뿐만 아니라, 제2, 제3 등 고차조화함수 성분의 신호도 함께 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 실험 데이터는 기존 데이터에 비해 데이터 크기가 매우 큰 '빅 데이터'(big data)로서, 다변량 분석(multivariate analysis)과 같은 통계적 분석 방법을 이용하여 기존에 데이터에서 찾지 못했던 숨어있는 물리 현상의 의미를 찾고자 한다. G-모드 PFM은 어떤 자극에 의해 발생하는 복잡한 캔틸레버의 반응을 하나도 놓치지 않고 모두 저장한다는 점에서 큰 장점이 있으며, 앞으로 여러 분야에 널리 이용될 것으로 기대한다.

결 론

압전 감응 힘 현미경, PFM은 탐침에 전압을 가했을 때 시

료가 보여주는 전기역학적 변위를 나노 스케일에서 측정하는 SPM 기술이다. 이 기술은 개발 초기 강유전체 물질의 구역 연구에 활발히 이용되었으며, 이후 압전체, 다강체는 물론 생물학적 시스템에 이르기까지 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 고전적인 단일 주파수 PFM은 구동 주파수로 공명 주파수를 이용할 수 없다는 태생적 한계를 가지고 있고, 이를 극복하기 위해 Dual AC Resonance Tracking(DART) PFM, 밴드 엑시테이션 PFM과 같은 방법들이 개발되어 왔다. 최근에는 G-모드 PFM이라는 기술이 개발되어 빅데이터 분석 방법과 결합하여 물질에서 일어나는 나노 스케일 물리 현상을 연구하는 데 커다란 기여를 할 것으로 기대한다. 본 글이 국내 연구자들의 PFM에 대한 이해를 높이는 데 도움이 되었으면 한다.

REFERENCES

- [14] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. Garcia, N. Dudney and S. V. Kalinin, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749 (2010).
- [15] N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, A. Tselev, I. N. Ivanov, N. J. Dudney and S. V. Kalinin, *Nano Lett.* **10**, 3420 (2010).
- [16] A. Kumar, F. Ciucci, A. N. Morozovska, S. V. Kalinin and S. Jesse, *Nat. Chem.* **3**, 707 (2011).
- [17] S. M. Yang, S. Lee, J. Jian, W. Zhang, P. Lu, Q. Jia, H. Wang, T. Won Noh, S. V. Kalinin and J. L. MacManus-Driscoll, *Nat. Commun.* **6**, 8588 (2015).
- [18] A. Belianinov, S. V. Kalinin and S. Jesse, *Nat. Commun.* **6**, 6550 (2015).