



자기공명 힘 현미경 기술



원순호 선임연구원 (한국기계연구원 부설 재료연구소)

1. 서론

10억분의 1미터를 뜻하는 나노 (Nano)는 작다는 의미이다. 이 용어는 고대 그리스의 난쟁이를 의미하는 ‘나노스 (Nanos)’에서 유래되었다. 물질계에서 이 크기는 원자 3~4개의 크기로, 전자현미경을 통해서만 관찰할 수 있는 아주 미세한 크기이다. 나노기술의 의미는 아주 미세한 영역의 관찰과 측정을 통해 덩어리 상태에서는 볼 수 없었던 물질의 궁극적인 특성을 밝혀낼 수 있다는 것이다. 또한, 분자나 원자 자체를 조작하고 통제하여 기존에 볼 수 없었던 획기적인 기술혁신을 가능케도 한다. 이 나노 세계를 좀 더 현실적으로 접할 수 있었던 이유는 1980년대 등장한 주사 힘 현미경 (Scanning Force Microscope: SPM) 덕분이다.

SPM은 물질의 표면특성을 원자 단위까지 측정할 수 있는 현미경을 총칭하는 말로, 1982년 G. Binnig 등에 의해 개발된 STM (Scanning Tunneling Microscope)[1]이 그 시초이다. 원자는 너무 작아서 (0.1~0.5 nm) 아무리 좋은 현미경으로도 볼 수 없다는 기존의 통념을 깨뜨린 SPM은 광학현미경의 배율이 최고 수천 배, 전자현미경 (SEM)의 배율이 최고 수십 만 배인데 비해 최고 수천만 배

로 개개의 원자를 관찰할 수 있다. 투과식 전자현미경인 TEM도 수평방향의 분해능은 원자단위이나 수직 방향의 분해능은 훨씬 떨어져 개개의 원자를 관찰할 수는 없다 [2]. SPM 기술은 STM과 같은 초기의 방법으로부터 수많은 분야로 파생, 발전되고 각 연구 분야의 요구에 적합하게 최적화 되었다. 따라서 오늘날에는 수많은 SPM 장치들이 개발되어 폭넓게 활용되고 있다. 특히, 부도체의 측정을 가능케 한 AFM (Atomic Force Microscope) 외에 물질의 특성을 측정할 수 있는 MFM (Magnetic Force Microscope), NSOM (Near-field Scanning Optical Microscope), SThM (Scanning Thermal Microscope) 외에도 SPM 기술기반의 다양한 현미경이 개발되었다. 따라서 나노기술에 기여한 SPM의 역할을 일일이 열거하는 것이 오히려 어려울 정도이다. 그런데 SPM에 있어서 한 가지 단점은 시료 표면에만 측정이 가능하다는 것이다. 따라서 시료 내부, 깊이방향에 있어서의 특성은 측정이 불가능하다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 개념의 SPM이 MRFM (Magnetic Resonance Force Microscopy)이다. 우리말로 의역하면 “자기공명 힘 현미경” 정도로 해석할 수 있다. 본고에서는 아직 물질연구의 새로운 기술로 익숙지 않은 MRFM 기술을 소개하고자 한다.



2. MRFM의 제안과 개발

한마디로 MRFM은 자기공명 기술과 SPM 기술을 접목한 기술로 요약할 수 있다. 자기공명은 자기모멘트를 가진 입자에 자기장을 가하여 에너지 분리를 만들고, 이 에너지 차에 해당하는 전자기파를 입사시켜 에너지 준위 사이의 공명흡수를 일으키는 현상이다. 이러한 자기공명을 측정하는 방법은 시료내의 거시적 자화변화에 의한 시료를 둘러싸고 있는 코일에 유도되는 유도 기전력을 측정하는 방식이다. 유도코일 방식의 자기공명 기술은 1946년 F. Block [3]과 E. M. Purcell이 핵자기공명 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 신호 관측에 성공함으로써 분자 구조를 관측하거나 금속 및 반도체 내부의 전자밀도를 측정하는데 활용되어 왔다. 1970년대 NMR 신호를 이용한 자기공명 영상 (Magnetic Resonance Imaging: MRI) 기술이 개발되면서 3차원 영상을 얻을 수 있게 되었고, 시료의 스핀밀도뿐만 아니라 스핀완화시간과 같은 여러 매개변수에 대한 정보를 비파괴적으로 얻을 수 있게 해주므로 자연과학 연구뿐만 아니라 의료진단과 기초 의학 연구에도 널리 쓰인다. 그러나 유도코일 방식의 자기공명 기술은 수신코일이나 Microwave cavity의 전기적 신호의 변화로부터 공명신호를 측정하기 때문에 공간 분해능에 한계가 있었다.

1991년 워싱턴 대학에 있던 J. Sidles는 자기공명을 측정하는데 있어서 기존의 유도코일 방식 대신 SPM에서 사용하는 매우 연약한 외팔보 (Cantilever)를 사용함으로써 단일 양성자로부터의 극미소 자기공명 신호조차 측정할 수 있음을 이론적으로 처음 제안하였다 [4,5]. SPM에서 사용하는 미소 외팔보는 아토뉴턴 ($\sim 10^{-18}$ N)에 이르는 힘 감도와 큰 경사자계 (Magnetic field gradient, $10^5 \sim 10^6$ T/m)를 통한 높은 공간분해능 및

나노미터 크기의 동작특성을 갖고 있다. J. Sidles의 제안은 이러한 높은 힘 감도 특성을 갖는 미소 외팔보에 시료의 자화변화를 결합 시키는 방식으로 기존 자기공명 방법에서의 단점을 극복할 수 있다는 것이다. 그러나 국내에서 MRFM의 연구는 제한적인 연구그룹에서만 관심 있게 연구되어 제안된 지 20년이 지났지만 그리 알려져 있지 않은 상태이다.

3. MRFM의 기본 동작 원리

앞서 기술한 바와 같이 기존의 NMR에서는 자기공명 신호를 유도코일을 사용해서 얻는다. 다시 말해서 코일에 전자기파를 공급하면서 주파수를 휩쓰는데, 공명 근처에 오게 되면 전자기파가 흡수된다. 전자기파의 흡수는 코일에서의 에너지 소모를 의미하고, 이는 회로의 임피던스 감소를 의미한다. 따라서 임피던스 변화로부터 공명스펙트럼을 찾을 수 있다. 반면에, MRFM에서는 자기공명에 의해서 변화된 시료의 자화량 (Magnetization)을 힘으로 측정하는 방식이다. 특히, 다양한 SPM 중에서 동적 모드를 적용하는 AFM에 자기공명 장치를 합한 것과 같은 장치이다. MRFM에서 가장 중요한 부분인 프로브 헤드 부분을 그림 1에 개략적으로 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 PZT와 외팔보, 광섬유로 이루어진 간섭계는 AFM에서 사용되는 전형적인 구조이다. 여기에 시료에 공명을 만들어 주는 장치로 고주파 코일과 경사자계 자석이 부가되어 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 상부에 위치한 자석을 핵 또는 전자스핀 자기모멘트가 있는 시료에 접근시켜 보자. 이때 외부에서 가해진 강 자기장 B ($\equiv B_{ext} + B_{mag}$)는 시료내의 스핀들을 분극 시키고, 인접한 고주파 코일은 기존의 MRI에서와 같이 시료내의 스핀들을 상태간 전이시키는데 사용된다.

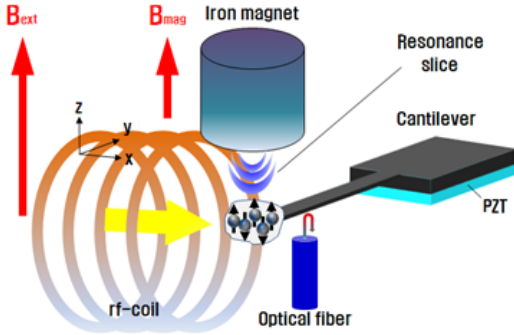


그림 1. MRFM 실험 구성의 개략도.

이때 외팔보에 작용하는 힘은 경사자계-쌍극자 상호작용 (Gradient-dipole interaction)에 의해 외팔보에 붙어 있는 시료의 자화량과 자석간의 힘으로 주어진다 [6].

$$\vec{F} = \nabla(\vec{M} \cdot \vec{B}_{mag}) = (\vec{M} \cdot \nabla)\vec{B}_{mag} \quad (1)$$

여기서 \vec{M} 은 그림 1에 공명면 (Resonance slice)으로 표시한 영역 내의 총 자기모멘트로 시료에 따라 다르며, \vec{B}_{mag} 은 상부에 위치한 경사자계 자석에 의한 자기장이다. 경사자계 ∇B_{mag} 는 자석의 종류와 크기에 따라 결정되는 값이다. 결국 이 자석이 공간적으로 매우 불균일한 자기장을 만들어 주므로, 시료 내에 공명에 참여하게 되는 스핀들을 결정하는 공명면을 결정하게 되는 것이다.

외부 자기장이 z축을 따라서 가해진 $\vec{M} = (0, 0, M_z)$ 인 경우를 고려해 보자. 이때 자석에 의한 자기장이 z축 방향으로 $\partial B_{mag}/\partial z$ 의 경사자계를 형성한다. 이때 경사자계 $\partial B_{mag}/\partial z$ 와 시료의 자화량 \vec{M} 이 z축 방향으로 받는 힘은 식 (1)로부터 다음과 같이 주어진다.

$$F_z = M_z \frac{\partial B_{mag}}{\partial z} \quad (2)$$

앞서 설명한 바와 같이 여기서의 M_z 은 공명면 내부의 스핀들만을 의미한다. 따라서 공명면 내부의 스핀들만이 공명조건 $\omega = \gamma B$ 을 만족하여 특정주파수로 고정되어 공급되는 전자기파를 흡수해서 자화 상태가 변화한다. 전이확률이 1이 되도록 B에 해당하는 공명 주파수로 전자기파를 공급하면 다운 상태였던 스핀들은 업 상태로 변하고 업 상태였던 스핀들은 다운 상태로 변한다. 열평형 상태에서는 높은 에너지 상태보다 낮은 에너지 상태에 더 많은 스핀들이 몰려있는데, 이렇게 전이확률 1로 전자기파를 공급하면 열평형 상태의 밀도가 역전된다. 따라서 열평형 상태에서 업스핀과 다운스핀의 차이에 의해 자화량 \vec{M} 이 만들어졌다면 전자기파에 의해 $-\vec{M}$ 의 자화가 형성되며 이에 따라 시료가 경사자계에서 받는 힘이 변화한다는 사실을 이용해 공명을 측정한다. 이때 그림 1에 보이는 외팔보에 붙은 PZT를 이용해서 외팔보를 고유진동수 ω_c 로 떨어주면서 자기장 변조 (Field modulation), 고주파의 진폭 혹은 주파수 변조 (Amplitude modulation: AM & frequency modulation: FM) 등으로 공명조건을 조정하여 시료 자화의 z성분의 크기변화를 외팔보 고유 진동수에 맞추어 주면 매우 높은 품질 인자 Q를 갖는 Si 외팔보의 특성상 진폭의 변화가 훨씬 더 민감해진다. 따라서 작은 크기의 자기공명 신호를 노이즈로부터 효과적으로 구분하여 측정하는 것이 가능하다.

이 상태에서 z축 방향의 DC 자기장의 크기를 천천히 주사하면, 공명을 일으키는 부분이 z축을 따라 이동하게 되므로 시료의 깊이 방향의 Profile을 얻어낼 수 있게 된다. 이것에 덧붙여 일반 SPM의 경우와 같이 x-y 방향의 측방 주사 (Lateral scanning)를 추가하면 3차원 영상을 얻게 된다. 그러나 시료의 자화 크기변화를 외팔보의 고유 진동수에 맞추어 주는 방법은 스핀의 완화시간과 관련되어 상당히 복잡한 문제이다. 그렇지만

MRFM에서 공명신호를 효과적으로 측정하기 위해서는 반드시 해결해야 하는 가장 중요한 문제 중의 하나이기도 하다.

MRFM에서는 스핀상태에 따른 자화량과 자석이 만드는 경사자계간의 힘을 측정하는 것이라고 설명하였다. 따라서 MRFM에서 힘 감도를 높이는 일은 매우 중요한 연구내용이 된다. 실제 MRFM은 그 크기가 아토 뉴턴 영역에 이르는 초미약 (Ultraweak) 상호작용 힘까지 측정할 수 있는 힘 감도를 갖고 있다.

4. MRFM을 이용한 연구 동향

1992년 IBM Almaden 연구소의 D. Rugar는 J. Sidles의 이론적 제안을 바탕으로 C. Yannoni, J. Sidles와 함께 실험 장비를 구성하여 Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) 30 ng으로부터 MRFM을 이용해 전자스핀공명 (Electron Spin Resonance: ESR) 신호를 최초로 측정하는데 성공하였다 [7] 이 실험은 MRFM의 이론적 제안을 실험적으로 증명한 최초의 결과였다. 이때 보고한 $1.4 \times 10^{-14} N$ 힘 감도는 자기공명의 힘 측정방식에 의한 최초 실험이었음에도 불구하고, 기존 자기공명 방식의 한계감도에 가까운 것이었다. 이후 O. Zuger와 D. Rugar는 DPPH 시료를 이용하여 $1 \mu m$ 두께에서 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 평면 해상도로 2차원 전자스핀공명 영상을 획득함으로써 기존의 ESR 영상기술보다 우수함을 입증하였다 [8]. 이 논문에서 이들은 이 기술을 처음으로 자기공명 힘 현미경 (Magnetic Resonance Force Microscopy: MRFM)이라고 명명하였는데, 이 이후로 이 기술에 대한 명칭이 MRFM으로 통용되게 되었다. 또한, 이들은 1994년 Ammonium nitrate 시료로부터 NMR 신호를 측정하여 $1.1 \times 10^{-14} N$ 정도의 힘을 감지하는데 성공하였고 [9], 1996년 동일 시료에 대해 $\sim 3 \mu m$ 공간 분해능을 가진 3차원 NMR 영상을 보고하였다 [10]. 이

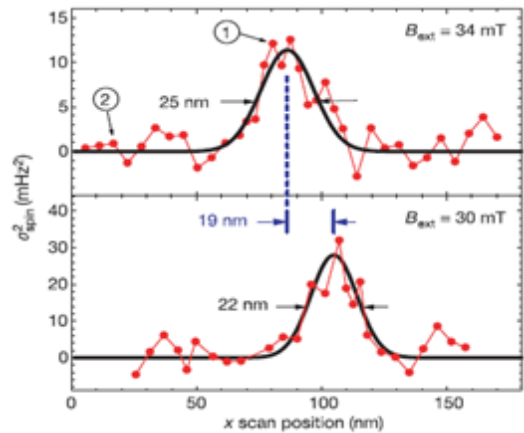
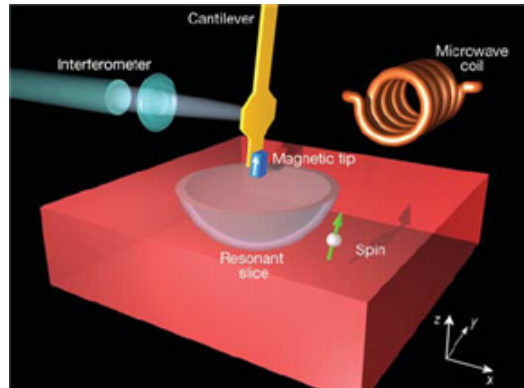


그림 2. 단일 전자스핀 측정을 위한 실험구성과 신호.

후에 장치의 민감도를 지속적으로 개선하여 2004년 단일 전자스핀 신호를 측정하는데 성공하였다 [11]. 그림 2에 이 실험에 사용한 실험구성과 측정된 단일 전자스핀 신호를 나타내었다.

최근 연구결과에서는 그림 3과 같이 패턴된 CaF_2 시료의 ^{19}F 로부터 공간 분해능 90 nm의 2차원 영상을 얻었는데, 이는 대략 1,200개의 핵스핀 감지능을 보인 것으로 이를 위해 $1.4 \times 10^6 T/m$ 와 같이 큰 경사자계 자석을 개발하였음을 보고하고 있다. 또한, 생체 시료에 대한 시도로서 Tobacco mosaic virus (TMV)의 1H 에 대해 공간 분해능 $< 4 nm$ 의 3차원 영상을 보고하였는데, 이는 기존 MRI에 비해 10^6 정도의 분해능 향상을 보

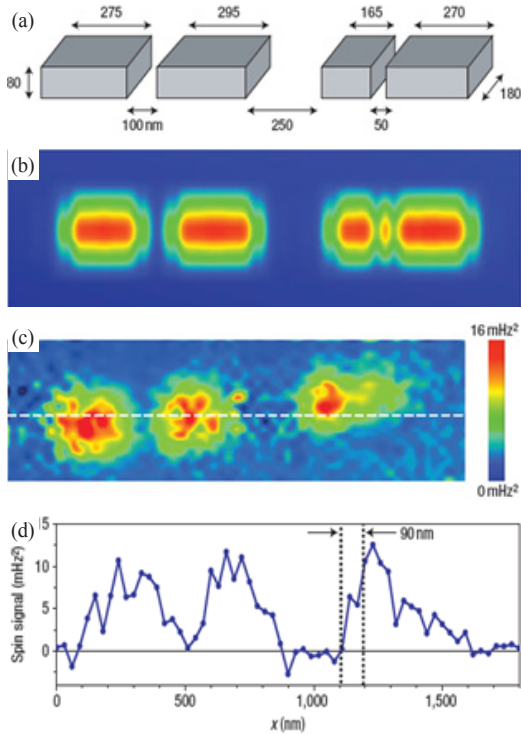


그림 3. 90 nm 분해능의 ¹⁹F-NMR 실험결과 (a) CaF₂의 개략적 구조, (b) 전산모사 결과, (c) MRFM 실험결과, (d) Line scan 신호.

인 것으로 실질적인 MRFM의 핵종 분별능을 제시한 것이다. 이 결과는 그림 4에 나타내었다. 더불어 유기물 시료로부터 실제 3종류의 핵종 (¹H, ³¹P, ¹³C)을 선택적으로 검출하였음을 보고하였다 [12].

현재 이 분야의 선두 그룹으로는 미국 IBM Almaden 연구소의 MRFM 그룹으로 이상에서 기술한 주요성과가 이 그룹에서 보고된 것이다. 이 그룹의 연구책임자인 D. Rugar, H. Mamin 등은 MRFM 감도향상을 통한 자기공명 영상화에 목표가 있는데, 이를 위해 단일 핵스핀 측정 감도를 목표로 연구를 수행하고 있다. 또한, 주목할 미국 내 주요 그룹으로 오하이오 주립 대학교의 C. Hammel 등은 나노크기 영역에서 강자성 공명 (Ferromagnetic Resonance Force

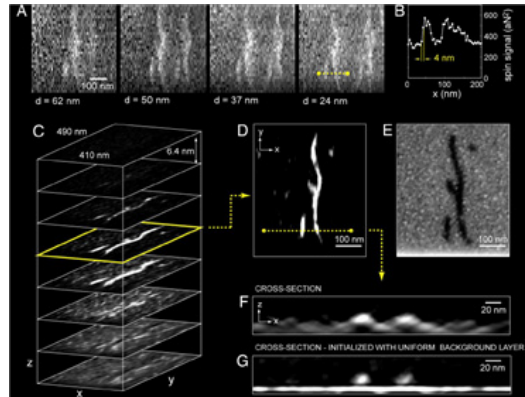


그림 4. Tobacco mosaic virus (TMV) ¹H 신호의 3D reconstruction 결과.

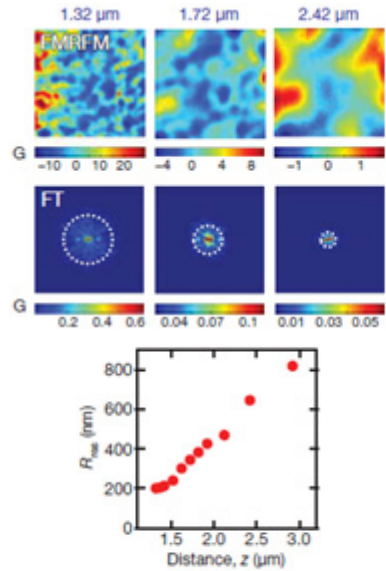


그림 5. Permalloy film으로부터 측정된 2차원 (x-y) FMR 이미지.

Microscopy: FMRFM)[13] 연구를 통해 스핀트로닉스 분야에서의 응용을 모색하고 있고, 코넬 대학교의 J. Marohn 등은 생체 분야의 연구를 위해 MRFM의 적용성을 연구하고 있는 것으로 보고되고 있다 [14]. 이 밖에 프랑스의 CNRS [15], 스위스의 ETH [16] 등 유럽의 MRFM 연구그룹과 일본의 JEOL [17]에서도 관련 연구가 보고되었다.



국내에 있어서는 앞서 기술한 바와 같이 기술 자체가 잘 알려져 있지 않다. 카이스트에서 이 연구가 시작되었으나 [18], 장비개발 자체에 많은 시간이 소요되어 실질적인 연구 결과는 이제야 발표되고 있어 그 결과를 기대해 볼 만하다. 카이스트와 우리 연구소 외에 한국기초과학지원연구원에서도 관심을 갖고 있는 정도이다.

근래 기능성 소재의 활용성이 증가하면서 산업적으로 박막 소재의 요구가 증가하고 있다. 예를 들어 스핀트로닉스 분야의 자성박막이나 반도체 특성에 기반을 둔 태양전지, 열전 소재용 박막 등은 그 대표적인 예라 할 수 있는데, 이러한 박막의 산업적 응용을 위해서는 덩어리 소재에서 나타나는 미시적 물성이 박막에서도 동일하게 나타나는지에 대한 정확한 정보가 제공되어야 한다. 기존에는 이러한 초박막에서의 NMR, ESR 연구 등은 수행된 예가 없다. 따라서 MRFM의 주요 연구분야로 박막의 특성을 규명하는 연구를 수행하여, 그 결과를 제공한다면 연구 자체가 매우 의미 있을 것이다.

5. 결론

MRFM은 원자 분해능으로 분자의 구성과 구조, 나노 구조를 매핑할 수 있는 새로운 역량을 제공할 수 있음을 증명하였다. MRFM의 월등한 감도특성을 감안하면 앞으로의 연구방향은 다양하게 타진할 수 있는데, 기본적으로 반도체 장치에서의 개개의 불순물 평가나 나노 과학, 단일 분자 연구, 생명과학, 전염병 연구, 고체/양자 물리 연구에 중요한 쓸모가 있을 것을 예측할 수 있다. 또한, MRFM은 스핀 상태를 조작할 수 있고 이것은 궁극적으로 스핀에 기초한 양자 컴퓨터나 자기 메모리, 스핀트로닉스 분야에 새로운 약진을 이끌 수 있다.

이를 위해 매진해야할 중점 연구 분야는

단일 핵스핀 검출 감도까지 MRFM 기술이 향상될 혁신적인 방법을 정의하는 것과 이러한 목표를 달성하는데 필요한 관련된 기본적인 물리를 연구하는 것이다. 여기서는 큰 경사 자기장하에서 스핀-외팔보간 상호작용, 스핀-상태 조작, 스핀 Decoherence 구조를 포함하는 스핀 거동에 관한 관련 물리학과 양자역학의 폭 넓은 이해가 필요할 것이다. 공학적 측면에서는 시료-프로브간 상호작용의 이해와 조작에 대한 연구 개발이 요구되는데, 이것은 아토뉴톤 힘 측정이 가능한 외팔보와 외팔보 상의 경사자계 자석 제작 등이 포함될 것이다. 이 기술들은 SNR 향상에 적절한 실험적 프로토콜, 신호처리, 데이터 수집기술들을 순차적으로 발전시킬 수 있다. 결론적으로 다음과 같은 연구 단계가 제시될 수 있다. 1단계로 단일 스핀을 근본적으로 영상화할 수 있는 충분한 감도의 Prototype MRFM을 설계, 개발하는 것이다. 이 목표 달성 시점에서 세부적으로 부딪혔던 기술적 장벽들을 정의하고 이론적, 실험적으로 평가하여 가능하다면 그것들을 극복하는 연구를 수행하는 것이다. 다음 연구 단계에서는 개발된 장비를 가지고 아토뉴톤 힘 신호를 측정할 수 있다는 것을 증명하는 것이다. 이 힘의 크기는 전형적인 힘 현미경에서 측정되는 나노뉴톤 (nN)보다 10^{-9} 정도 작은 값으로 단일 전자스핀을 영상화하는데 충분하다. 이로부터 MRFM 환경에서 스핀 완화에 대한 명확한 이해를 위한 연구를 수행할 수 있을 것이다.

참고 문헌

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy", Physical Review Letters Vol. 49, pp. 57-61, 1982.
- [2] <http://www.psia.co.kr/>
- [3] F. Block, W. W. Hansen and M. Packard,



"Nuclear Induction", Physical Review Vol. 69, pp. 127-127, 1946.

[4] J. A. Sidles, "Noninductive Detection of Single-Proton Magnetic Resonance", Applied Physics Letters Vol. 58, pp. 2854-2856, 1991.

[5] J. A. Sidles, "Folded Stern-Gerlach Experiment as a Means for Detecting Nuclear Magnetic Resonance in Individual Nuclei", Physical Review Letters Vol. 68, pp. 1124-1127, 1992.

[6] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, Inc. 3rd ed., 808 pages, 1999.

[7] D. Rugar, C. S. Yannoni and J. A. Sidles, "Mechanical Detection of Magnetic Resonance", Nature Vol. 360, pp. 563-566, 1992.

[8] O. Zuger and D. Rugar, "First Images from a Magnetic Resonance Force Microscope", Applied Physics Letters Vol. 63, pp. 2496-2498, 1993.

[9] D. Rugar et. al, "Force Detection of Nuclear Magnetic Resonance", Science Vol. 264, pp. 1560-1563, 1994.

[10] O. Zuger, S. T. Hoen, C. S. Yannoni and D. Rugar, "Three-Dimensional Imaging with a Nuclear Magnetic Resonance Force Microscope", Journal of Applied Physics Vol. 79, pp. 1881-1884, 1996.

[11] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin and B. W. Chui, "Single Spin Detection by Magnetic Resonance Force Microscopy", Nature Vol. 430, pp. 329-332, 2004.

[12] H. J. Mamin et. al, "Isotope-Selective Detection and Imaging of Organic Nanolayers", Nano Letters Vol. 9, pp. 3020-3024, 2009.

[13] I. Lee et. al, "Nanoscale Scanning Probe Ferromagnetic Resonance Imaging using Localized Modes", Nature Vol. 466, pp. 845-848, 2010.

[14] E. Moore et. al, "Scanned-probe Detection of Electron Spin Resonance from a Nitroxide Spin Probe", Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America Vol. 106, pp. 22251-22256, 2009.

[15] O. Klein et al, "Ferromagnetic Resonance Force Spectroscopy of Individual Submicron-Size Samples", Physical Review B Vol. 78, pp. 144410-144417,

2008.

[16] K. W. Eberhardt, "Two-Dimensional Magnetic Resonance Force Microscopy using Full-Volume Fourier and Hadamard Encoding", Physical Review B Vol. 78, pp. 214401-214405, 2008.

[17] S. Tsuji, T. Masumizu and Y. Yoshinari, "Magnetic Resonance Imaging of Isolated Single Liposome by Magnetic Resonance Force Microscopy", Journal of Magnetic Resonance Vol. 167, pp. 211-220, 2004.

[18] K. Kim, "Development of Magnetic Resonance Force Microscopy", Ph.D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, Republic of Korea, 102 pages, 2002.

저자약력



성명 : 원순호

◆ 학력

- 1993년 한양대학교 물리학과 이학사
- 1995년 한양대학교 물리학과 이학석사
- 2013년 한국과학기술원 물리학과 이학박사

◆ 경력

• 1995년 - 현재

한국기계연구원
부설 재료연구소 선임연구원

