

1 산화물 전자재료의 분극 및 차폐 전하 영상화

글_홍승범 교수 | 한국과학기술원 신소재공학과

1. 서론

금속 혹은 반도체 원자와 산소가 이온 혹은 공유 결합을 하면서 격자를 형성하고, 이 격자들이 공간에 반복이 되면 산화물이 된다 [1]. 가장 흔히 알려진 산화물로는 철산화물, 알루미늄 산화물과 실리콘 산화물이 있다. 실리콘 산화물의 개발은 반도체 소자의 눈부신 발전을 가능케 하였다 [2]. 메모리 소자 중에서 디램(dynamic random access memory; DRAM) [3]과 플래쉬(FLASH) [4] 메모리가 대표적으로 떠오르는데, 많은 양의 정보를 작은 공간에 저장하기 위해서 분극 산화물 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다 [5,6].

재료공학은 기본적으로 소재 합성, 물성 평가, 그리고 구조 분석으로 구성되고, 특히 구조 분석과 물성 평가를 동시에 수행할 수 있는 다중 스케일 구조 및 물성 영상화가 급부상하고 있다 [7]. 원자간력 현미경(atomic force

microscopy; AFM) [8]을 활용하면 원자단위, 나노스케일 및 마이크로 스케일 구조뿐만 아니라, 전하량 [9], 전도도 [10], 탄성계수 [11] 등 기초 물성의 영상화가 가능하다. 예를 들면, piezoresponse force microscopy (PFM) [12]은 압전계수의 영상화를 통해서 압전 도메인 뿐만 아니라, 분극 도메인 영상화를 가능케 하며, Kelvin probe force microscopy (KPFM) [13]과 scanning resistive probe microscopy (SRPM) [14]은 표면전위를 측정함으로써 표면전위 혹은 표면 전하량 영상화를 가능케한다. 새로 도입된 charge gradient microscopy (CGM) [15]은 표면 전하량 수화를 통해서 분극 도메인을 고속으로 영상화할 수 있게 하며, electrochemical strain microscopy (ESM) [16]는 이온의 농도에 따른 전기화학적 변위를 활용하여 이온 분포를 영상화할 수 있게 한다 (그림 1 참조).

산화물은 기본적으로 분극으로 인한 유전체 특성과 이온의 이동에 의한 이온전도 및 화학

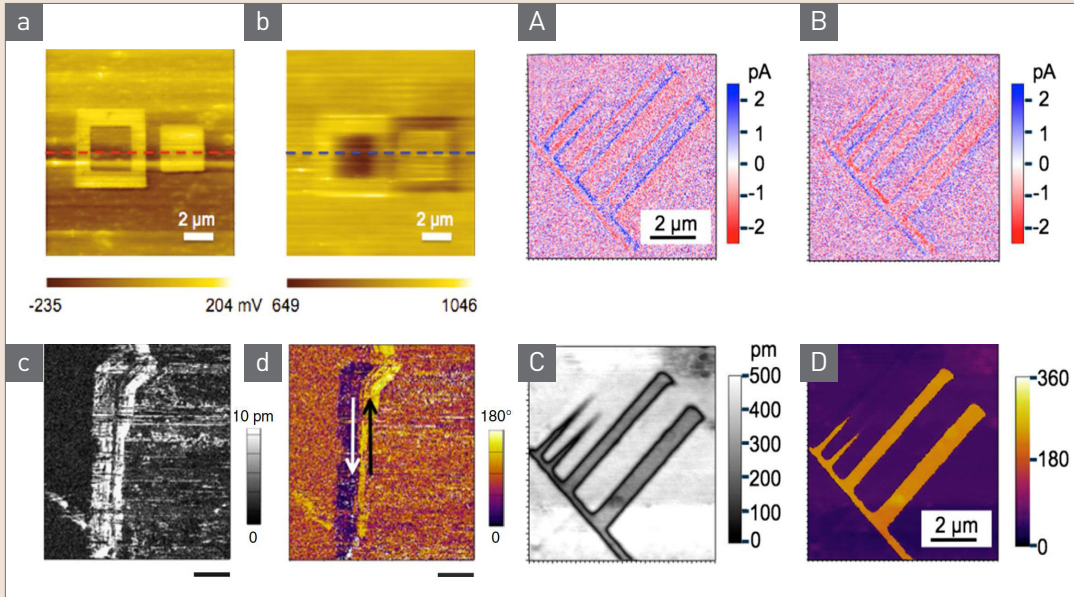


그림 1 ▶ Examples of AFM images showing the distribution of polarization and screening charges. The two images on the top left side (a,b) show box poling regions in an epitaxially grown $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films using SRPM and KPFM, respectively. Reprinted with permission from [9]. Copyright 2011, American Chemical Society. The two images on the bottom left side (c,d) show PFM amplitude and phase images of flexible organic ferroelectric crystals [17]. The four images on the right side are CGM trace and retrace images (A and B) and PFM amplitude and phase images (C and D) of artificially poled domains in single crystal LiTaO_3 thin films. Reprinted with permission from [15]. Copyright © 2014 National Academy of Sciences.

반응 특성이 매우 중요하므로 [1], 원자단위에서 입자 크기에 이르는 다중 스케일 구조 정보와 거기에 상응하는 물성의 대응 및 상관관계를 시간과 공간에 대해서 구성할 수 있도록 하는 것이 매우 중요하다.

본 고에서는 우선 분극 산화물에서 볼 수 있는 분극의 종류를 논하고, 이런 분극을 차폐하는 메커니즘을 검토한 후에 분극 및 차폐 전하를 영상화할 수 있는 기법들에 대해서 소개하고자 한다. 마지막으로, 이런 영상화 노력들이 차세대 소자 개발에 도움을 줄 수 있는 구체적인 사례를 들면서 본 고를 마무리하고자 한다.

2. 본론

분극의 종류에는 원자 내에서 전자구름이 전기장에 의해서 변형되어 생기는 전자 분극, 격자 내에서 양이온과 음이온의 무게 중심이 일치하지 않아서 생기는 이온 분극, 그리고 p-n 접합이나 Schottky접합 부분에서와 같이 밴드 밴딩 현상으로 형성되는 공간 전하 분극 등이 있다 [18, 19]. 그림 2에서 볼 수 있듯이, 각 분극 메커니즘에 따라서 유전율의 크기와 주파수 특성이 결정되는데, 분극 산화물의 경우에는 세 가지 모두 큰 경우가 많고, 특히 강유전체의 경우에는 전자 분극과 이온 분극 모두 큰 경우가 많다 [20,21].

이런 분극은 매우 큰 전기장을 내뿜으면서 재료의 자유 에너지를 크게 증가시키기 때문에 불안정한 경우가 많다. 이를 안정화시키기 위해서 차폐 현상이 일어나는데, 차폐 현상은 내부에서 일어나는 내부 차폐와 외부에서 차폐 전하가 공급되는 외부 차폐로 나뉘어서 생각할 수 있다 [6].

내부 차폐 메커니즘의 경우에는 주로 내부에 존재하는 산소공공(oxygen vacancy), 금속공공(metal vacancy) 그리고 전자(electron)와 정공(hole)이 전기장의 힘을 받고 분극 근처에 몰려온다. 이렇게 되면, 전자의 전하밀도가 국부적으로 바뀌면서 표면 혹은 계면의 전도띠와 원자가띠가 휘게 되거나, 페르미 준위가 피닝(pinning)된다.

외부 차폐 메커니즘의 경우에는 외부에 존재하는 이온들이 확산에 의해서 표면에 흡착하거나, 계면을 타고 확산하면서 일어나게 된다. 표면에 흡착되는 경우에는, 공기 중에 있는 물

분자가 분해되면서 생기는 수소 양이온, 수산화 음이온 혹은 하이드로늄(H_3O^+) 양이온들이 표면 분극 전하를 차폐하게 된다 [22]. 경우에 따라서는 외부 산소 분자가 환원 반응에 의해서 음이온이 되면서 계면에 양전하를 띠는 공공을 끌어들이어 흡착되기도 한다 [13,23].

분극 산화물 내에 존재하는 분극과 표면 혹은 계면에 일어나는 차폐 현상을 영상화하는 연구는 여러모로 의미가 있어, 많은 연구 그룹들이 영상화 기술을 개발하고 있다 [24]. 분극의 경우, 압전계수와 유전율 그리고 전왜정수(electrostrictive coefficient)의 곱에 선형적으로 비례하기 때문에 국부적인 압전변위를 활용해서 영상화가 가능한데 [25], 이 기술을 압전반응력현미경(piezoresponse force microscopy; PFM)이라고 부른다 [26]. 그 외에도 분극으로 인해 생기는 정전기력을 활용해서 영상화하는 정전기력현미경(electrostatic force microscopy; EFM)도 있고 [27], 차폐전하가 분극전하와 극은 반대이지만 양이 같다는 사실을 활용해서 고속으로 분극을 영상화하는 전하구배현미경(charge gradient microscopy; CGM)이 최근에 개발되었다 [15,22,28,29].

분극 산화물 영상화를 통해서 얻게 된 정보의 예를 들면, 첫째로 분극들이 집단으로 이뤄진 도메인들이 외부 전기장에 의해서 언제 어디서 어떻게 핵생성되고, 성장하는 지를 알 수 있다 [30,31]. 이는 강유전체를 축전기로 활용하고 비휘발성 메모리를 구성하는 경우, 정보를 기록하는 속도와 밀접한 연관을 지니게 된다. 뿐만 아니라, 분극과 차폐 전하의 상호작용을 통해서 도메인의 핵생성 혹은 성장이 촉진

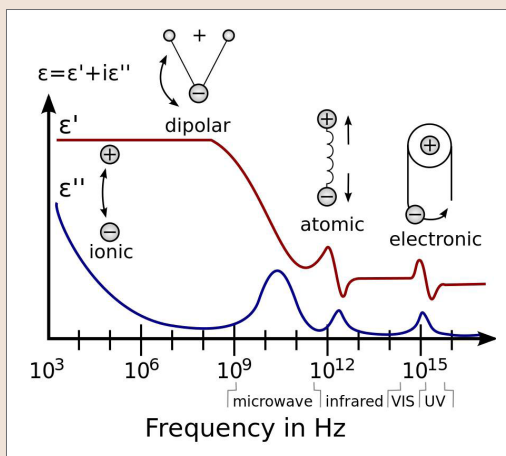


그림 2 ▶ Dielectric response as a function of frequency. Reprinted with permission from [21] available under the Creative Commons Attribution-ShareAlike License.

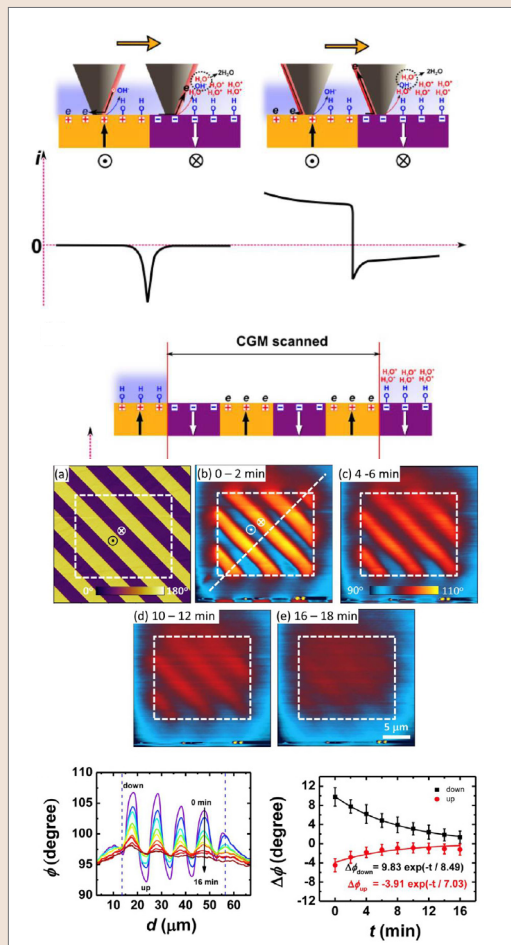


그림 3 ▶ (Up) Schematic diagrams of electrostatic interactions between the screening charges (H_3O^+ , OH^-), polarization and the metal/semiconductor CGM tip and surface electrochemistry right after CGM scanning. (Down) PFM and continuous EFM images right after the CGM scan. Graphs below depict the change of EFM and KPFM signals as a function of space and time. Reprinted with permission from [22]. Copyright 2016, American Chemical Society.

되기도 하고 억제되기도 한다 [32-39]. 이런 특성은 정보를 오랜 기간 유지하는 특성과 정보를 반복적으로 기록할 수 있는 능력을 결정짓기도 한다 [40].

분극은 영구자석과 같은 모양의 전기장을 뿜어내고, 단위 전하와 다르게 거리 제공에 반비

례해서 전기장의 세기가 줄어들기 때문에 주변 이웃들 간의 상호작용이 더욱 중요하게 된다 [20]. 이런 특징이 강유전체를 유지할 수 있는 최소 단위의 모양을 결정하게 되며, 소재 및 소자 디자인에 유용하게 쓰일 수 있는 정보가 된다 [40].

분극 산화물 소재 표면의 영상화를 하던 그룹들이 차세대 고밀도 정보저장 장치를 개발할 수 있었던 이유는 위와 같이 정보저장 소자에 쓰이는 매체의 기록/재생 메커니즘을 영상화를 통해서 밝혀내고, 그것을 기반으로 더 나은 매체를 개발한 것이 한 몫을 했다. 그런데, 더 나아가서, 영상화를 하는 과정을 살펴보면 정보를 기록/저장/재생하는 과정과 흡사해서, 새로운 영상화 메커니즘을 개발하면서 동시에 정보저장장치에 유사한 메커니즘을 적용시켜서 시장 혹은 기술 가치를 창출한 연구 그룹들이 있다 [41,42].

예를 들면, 세계 최초로 원자를 상온 상압에서 영상화시킬 수 있는 주사 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy; STM)과 원자간력현미경(atomic force microscopy; AFM)을 개발한 Binnig과 Rohrer 박사는 IBM에서 같은 원리를 갖고 고용량의 Millipede 프로젝트를 만들어서 원자의 둔턱을 정보의 기본단위로 하고 이를 수 천개의 AFM 탐침들이 변위를 감지해서 정보를 재생하고, 기록할 때에는 탐침으로 매체에 열과 압력을 가해서 정보를 저장하는 메커니즘을 선보이기도 했다 [41]. 흡사 LP판을 나노크기로 축소시킨 아이디어로 볼 수도 있다. Figure 4에서 볼 수 있듯이, 삼성에서는 분극 산화물을 매체로 하고, AFM 탐침 끝

에 전기장감응 트랜지스터(field effect transistor; FET)를 심어서 분극이 내뿜는 전기장의 크기와 방향에 따라서 트랜지스터 채널 부근의 저항이 바뀌는 것을 이용해서 정보를 재생하고 [9,40], 탐침에 작은 전압을 가해도 피뢰침 효과로 큰 전기장이 탐침 근처에 생기는 원리를 활용해서 분극을 스윙칭시킴으로써 [30,41], 정보를 기록 및 저장하는 방법을 개발해서 강유전체 하드디스크라는 원천특허를 확보한 바 있다 [42].

그리고, 미국 아르곤 국립 연구소(Argonne National Laboratory)에서 외부 산소분압에 의해서 분극 산화물 내에 존재하는 강유전체 분극이 도메인의 핵생성과 성장 없이 분극에서 남극으로 스윙칭이 가능하다는 연구결과가 나와서 화제가 된 적이 있다 [23]. 화학적 분극 스윙칭이라고 명명했고, 이런 현상을 싱크로트론 엑스레이를 활용해서 분극을 영상화함으로써 구체적인 메커니즘을 밝혀낸 예이다. 이런 발견을 기반으로 분극 산화물을 화학센서 혹은 촉매로의 응용이 기대된다 [6].

이차전지 분야에서도 바인더 물질로 사용되는 PVDF의 경우에는 폴리머 강유전체로서 그 특성이 분극산화물과 유사하다 [44,45]. 리튬이온이 전극과 전해질 사이의 계면을 왕래하면서 바인더에 있는 분극이 구체적으로 어떤 역할을 하는지 규명이 되지 않은 상태인데, 이를 영상화 기법을 활용해서 상관관계의 유무와 상관관계가 있다면 얼마나 강한지를 밝혀내면 차세대 고에너지 밀도 이차전지를 개발하는데 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

최근에는 분극산화물과 빛에 의해서 생긴 전자와 공공의 형성이 광전류 흐름에 어떤 영향을 주며 반대로 분극산화물의 광감응이 강유전체 이력 곡선에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구가 대두되고 있다 [46]. 이런 현상을 표면 전위현미경(KPFM)을 활용해서 광전자의 흐름을 영상화시킬 수 있으면 정확한 메커니즘 규명과 함께 비납계 분극 산화물 태양전지 개발이 가능할 것으로 기대된다.

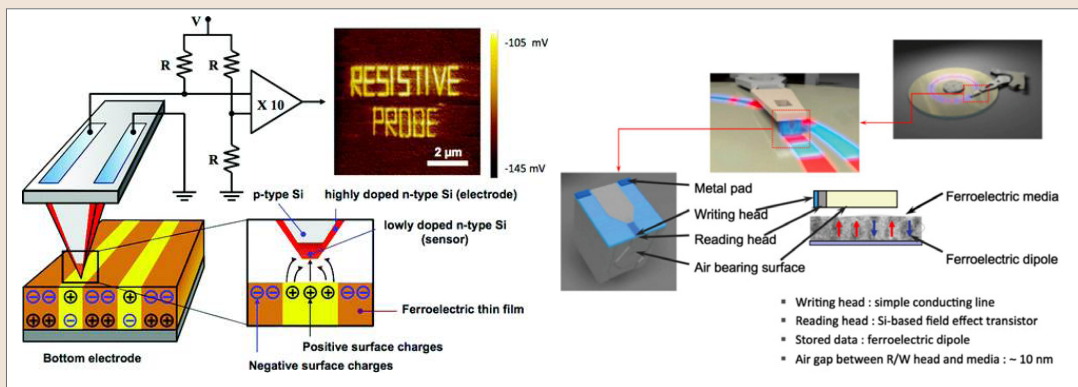


그림 4 ▶ (Left) A schematic diagram of SRPM. Reprinted with permission from [9]. Copyright 2011, American Chemical Society. (Right) A schematic of ferroelectric HDD. Reprinted with permission from [42]. Copyright © 2014 Springer.

3. 맺음말

본 원고를 통해서 분극 산화물이 왜 중요하고, 분극 산화물에서 분극과 차폐 전하가 어떻게 상호작용하는지를 논하였다. 차폐 메커니즘은 크게 내부와 외부 차폐 전하의 유입으로 분극의 전기장을 약화시키거나 제거하는 방향으로 작용하고, 이를 잘 활용하면 차폐전하의

흐름을 영상화할 수 있고, 압전변위를 활용해서 분극을 영상화하는 기법과 병행해서 분극과 차폐 전하 간의 상호작용을 실시간으로 보고 이해할 수 있다. 이런 지식을 기반으로 정보저장장치, 에너지 저장장치 혹은 에너지 하베스터와 같이 다양한 기술을 개발하고 혁신하는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 🌟

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, (Wiley, New York, 1997).
- [2] M. M. Atalla, E. Tannenbaum, and E. J. Scheibner, "Stabilization of Silicon Surfaces by Thermally Grown Oxides," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 38, no. 3, pp. 749-783, 1959.
- [3] R. H. Dennard, "Field-Effect Transistor Memory," US Patent 3,387,286 (1968).
- [4] D. Kang et al., "256 Gb 3 b/Cell V-NAND Flash Memory With 48 Stacked WL Layers," *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 52, no. 1, pp. 210-217, 2017.
- [5] S. Hong, O. Auciello, and D. Wouters, *Emerging non-volatile memories*, New York: Springer, 2014.
- [6] S. Hong, S. M. Nakhmanson, and D. D. Fong, "Screening mechanisms at polar oxide heterointerfaces," *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, 076501, 2016.
- [7] S. V. Kalinin, B. G. Sumpter, and R. K. Archibald, "Big-deep-smart data in imaging for guiding materials design," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 973-980, 2015.
- [8] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930-934, 1986.
- [9] H. Ko et al., "High-resolution field effect sensing of ferroelectric charges," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1428-1433, 2011.
- [10] S. H. Chang et al., "X-ray Irradiation Induced Reversible Resistance Change in Pt/TiO₂/Pt Cells," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1584-1589, 2014.
- [11] C. Campbell et al., "Effect of nanopatterning on mechanical properties of Lithium anode," *Sci. Rep.*, vol. 8, 2514, 2018.
- [12] S. Hong et al., "Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 2, pp. 1377-1386, 2001.
- [13] H. Kim, S. Hong, and D. W. Kim, "Ambient effects on electric-field-induced local charge modification of TiO₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, 022901, 2012.
- [14] H. Park, J. Jung, D. K. Min, S. Kim, S. Hong, and H. Shin, "Scanning resistive probe microscopy: Imaging ferroelectric domains," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 10, pp. 1734-1736, 2004.
- [15] S. Hong, S. Tong, W. I. Park, Y. Hiranaga, Y. Cho, and A. Roelofs, "Charge gradient microscopy," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 18, pp. 6566-6569, 2014.

- [16] S. Kim, K. No, and S. Hong, "Visualization of ion transport in Nafion using electrochemical strain microscopy," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 4, pp. 831-834, 2016.
- [17] M. Owczarek *et al.*, "Flexible ferroelectric organic crystals," *Nat. Commun.*, vol. 7, 13108, 2016.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. (Wiley, New York, 2010).
- [19] B. G. Streetman and S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. (Pearson Prentice Hall, 2006).
- [20] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, and S. Treiman, *The Feynman lectures on physics - Mainly Electromagnetism and Matter*, 1964.
- [21] K. A. Mauritz, "Permittivity," *Wikipedia*, 2018. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Permittivity>.
- [22] S. Tong, I. W. Jung, Y. Y. Choi, S. Hong, and A. Roelofs, "Imaging Ferroelectric Domains and Domain Walls Using Charge Gradient Microscopy: Role of Screening Charges," *ACS Nano*, vol. 10, no. 2, 2568-2574 (2016).
- [23] R. V. Wang *et al.*, "Reversible chemical switching of a ferroelectric film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, 047601 (2009).
- [24] A. Gomez, M. Gich, A. Carretero-Genevri, T. Puig, and X. Obradors, "Piezo-generated charge mapping revealed through direct piezoelectric force microscopy," *Nat. Commun.*, vol. 8, 1113 (2017).
- [25] S. O. Hruszkewycz *et al.*, "Imaging local polarization in ferroelectric thin films by coherent X-ray bragg projection ptychography," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, 177601 (2013).
- [26] S. Hong *et al.*, "Nanoscale piezoresponse studies of ferroelectric domains in epitaxial BiFeO₃ nanostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, 061619 (2009).
- [27] S. Hong *et al.*, "Effect of metal-insulator-semiconductor structure derived space charge field on the tip vibration signal in electrostatic force microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 18, no. 6, 2688 (2000).
- [28] S. Tong, W. I. Park, Y. Y. Choi, L. Stan, S. Hong, and A. Roelofs, "Mechanical removal and re-screening of local screening charges at ferroelectric surfaces," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, 014003 (2015).
- [29] Y. Y. Choi, S. Tong, S. Ducharme, A. Roelofs, and S. Hong, "Charge collection kinetics on ferroelectric polymer surface using charge gradient microscopy," *Sci. Rep.*, vol. 6, 25087 (2016).
- [30] S. Hong *et al.*, "High resolution study of domain nucleation and growth during polarization switching in Pb(Zr,Ti)O₃ ferroelectric thin film capacitors," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, 607 (1999).
- [31] S. Hong and N. Setter, "Evidence for forward domain growth being rate-limiting step in polarization switching in <111>- oriented - Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃ thin-film capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 18, 3437 (2002).
- [32] Y. Kim *et al.*, "Effect of local surface potential distribution on its relaxation in polycrystalline ferroelectric films," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, 054103 (2010).
- [33] J. Woo, S. Hong, D. K. Min, H. Shin, and K. No, "Effect of domain structure on thermal stability of nanoscale ferroelectric domains," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 21, 4000 (2002).
- [34] H. Choi, S. Hong, T. H. Sung, and K. No, "Effects of surface morphology on retention loss of ferroelectric domains in poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, 092905 (2011).
- [35] H. Paik, Y. Y. Choi, S. Hong, and K. No, "Effect of Ag nanoparticle concentration on the electrical and ferroelectric properties of Ag/P(VDF-TrFE) composite films," *Sci. Rep.*, vol. 5, 13209 (2015).

- [36] Y. Kim, S. Hong, H. Park, S. H. Kim, D. K. Min, and K. No, "Grain/domain interaction and its effect on bit formation in ferroelectric films," in *Integrated Ferroelectrics*, vol. 78, 255 (2006).
- [37] Y. Kim *et al.*, "Tip traveling and grain boundary effects in domain formation using piezoelectric force microscopy for probe storage applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, 172909 (2006).
- [38] I. Stolichnov *et al.*, "Unusual size effect on the polarization patterns in micron-size Pb(Zr,Ti)O₃ film capacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 25, 4804 (2002).
- [39] Y. Kim *et al.*, "Injection charge assisted polarization reversal in ferroelectric thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 072910 (2007).
- [40] N. Setter *et al.*, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, 051606 (2006).
- [41] S. Hong and N. Park, *Resistive probe storage: Read/write mechanism*, in *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale* (Eds: S. Kalinin and A. Gruverman, Springer, New York, 2007), Chapter 4.6.
- [42] S. Hong and Y. Kim, *Ferroelectric probe storage devices*, in *Emerging Non-volatile Memories* (Eds: S. Hong, O. Auciello, D. Wouters, Springer, New York, 2014), Chapter 7.
- [43] J. Woo *et al.*, "Quantitative analysis of the bit sizedependence on the pulse width and pulse voltage in ferroelectric memory devices using atomic force microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 19, no. 3, 818 (2001).
- [44] J. B. Goodenough and K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: A perspective," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176 (2013).
- [45] D. Kim *et al.*, "Fabrication of vertically aligned ferroelectric polyvinylidene fluoride mesoscale rod arrays," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 6, 3842 (2013).
- [46] R. Agarwal *et al.*, "Room-temperature relaxor ferroelectricity and photovoltaic effects in tin titanate directly deposited on a silicon substrate," *Phys. Rev. B*, vol. 97, 054109 (2018).

저 / 자 / 약 / 력



성명 홍 승 범

학력 1994년

1996년

2000년

경력 2000년 - 2001년

2000년 - 2007년

2007년 - 2017년

2017년 - 현재

한국과학기술원 무기재료공학과 공학사

한국과학기술원 재료공학과 공학석사

한국과학기술원 재료공학과 공학박사

스위스연방공과대학교 포스닥

삼성종합기술원 전문연구원 및 프로젝트 리더

아르곤국립연구소 책임연구원

한국과학기술원 부교수