

# Piezoresponse Force Microscopy를 이용한 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 세라믹의 단계적 Poling에 의한 강유전체 도메인 진화 과정 관찰

김관래<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup> 서울과학기술대학교 MSDE 학과

<sup>2</sup> 영국 옥스퍼드 공과대학

## Observation of Ferroelectric Domain Evolution Processes of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramic Using Piezoresponse Force Microscopy

Kwanlae Kim<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Manufacturing Systems and Design Engineering (MSDE),

Seoul National University of Science and Technology (SeoulTech), Seoul 01811, Korea

<sup>2</sup> Department of Engineering Science, University of Oxford, Oxford OX1 3PJ, United Kingdom

(Received September 8, 2018; Revised September 15, 2018; Accepted September 20, 2018)

**Abstract:** Ferroelectric material properties are strongly governed by domain structures and their evolution processes, but the evolution processes of complex domain patterns during a macroscopic electrical poling process are still elusive. In the present work, domain-evolution processes in a PZT ceramic near the morphotropic phase-boundary composition were studied during a step-wise electrical poling using piezoresponse force microscopy (PFM). Electron backscatter diffraction was used with the PFM data to identify the grain boundaries in the region of interest. In response to an externally the applied electric field, growth and retreat of non-180° domain boundaries were observed. The results indicate that ferroelectric polarization-switching nucleates and evolves in concordance with the pattern of the pre-existing domains.

**Keywords:** Ferroelectric domain structures, PZT, Piezoresponse force microscopy, Poling, Morphotropic

### 1. 서론

강유전체는 오늘날 전자기기 산업의 핵심 소재로써, 캐패시터, 센서 및 액추에이터, 메모리 등 광범위하게 활용되고 있다 [1]. 강유전체를 매우 유용한 소재로 만드는 요소인 electromechanical coupling과 이력곡선(hysteresis curve)은 도메인과 도메인 구조에 의해

결정된다. 즉 도메인과 도메인 구조에 의해서 압전계수와 이력곡선 등 강유전체의 중요한 물성들이 결정적인 영향을 받기 때문에 이를 이해하고 제어하는 기술은 매우 중요하다 [2,3].

도메인 구조를 이해하기 위하여 강유전체 표면에 존재하는 도메인 구조를 이미징하는 기술들이 개발되어 왔다 [4]. 그중에서도 piezorespnose force microscopy (PFM)는 강유전체 도메인 패턴을 이미징하는 탁월한 능력과 사용의 편리성 때문에 가장 보편적으로 사용되어 왔다 [5-7]. PFM은 각 도메인의 분극 방향을 이용하여 도메인 구조를 이미징하는 기술이기 때문에 180°와 non-180° 도메인 구조를 모두 명확하게 나타낼 수 있다. 또한, PFM 기술의 발전으로 더욱 정량적이고 효

✉ Kwanlae Kim; [klkim@seoultech.ac.kr](mailto:klkim@seoultech.ac.kr)

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과적인 방법으로 도메인을 시각화할 수 있게 되었다 [8,9]. 도메인 구조를 단순히 관찰하는 단계를 벗어나서 외부에서 가해진 전기장에 의한 도메인 벽의 움직임을 atomic force microscopy (AFM) tip을 이용하여 유도하기도 하나 [10], 이는 거시적인 스케일에서 발생하는 poling과는 차이가 있다.

본 연구에서는 bulk PZT에 대하여 단계적으로 거시적인 poling을 시도한 후, PFM으로 도메인 구조의 진화를 관찰하였다. EBSD (electron backscatter diffraction)를 이용하여 PFM 분석을 보조하였고, 전기장에 의한 도메인 패턴의 진화과정이 소개된다. EBSD는 시료 표면에 주사된 전자빔과 PZT의 격자가 반응하여 kikuchi pattern을 형성하는데, 컴퓨터에 입력된 표준 kikuchi pattern들과 비교를 통하여 결정방향을 예측한다. 이때, grain boundary와 같이 결정방향이 복잡하거나 통일된 방향이 존재하지 않을 경우, EBSD image quality map에서 검은색으로 표시된다. AFM으로도 triple junction과 grain boundary가 관찰되기 때문에 AFM과 EBSD 장비에서 동일한 매우 미세한 면적을 관측할 수 있게 된다. 다만, 이를 위해서는 표면의 높낮이가 100 nm 이하로 철저한 polishing 과정이 필요하다.

## 2. 실험 방법

Morphotropic 상 경계에 위치한 다결정 PZT (PZT-855, APC international)에 대하여 실험을 실시하였다. 단계적인 poling 실험을 위하여 poling되지 않은  $0.5 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  크기의 샘플을 준비하였고, 3 mm 길이 방향으로 전기장을 가하였고,  $3.0 \times 5 \text{ mm}^2$  표면을 colloidal silica를 이용하여 polishing 하였다. 그림 1에 소개되어 있듯이 poling 과정은 oil bath에 PZT 시편을 담근 상태에서, 샘플 양면에 형성된 전극에 electrometer와 high voltage amplifier를 연결하였다. 가해진 전기장에 대한 전기적 변위를 측정하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다 [11]. PZT 샘플에 전기장을 가하는 방식은 0.5, 0.75, 0.9, 1.4, 그리고  $1.9 \text{ MVm}^{-1}$  순서로 단계적으로 전기장의 크기를 높였고, 각 단계마다 전기장을  $0 \text{ Vm}^{-1}$ 로 낮춘 후 PFM으로 표면을 관찰하였다.

그림 2에 나타나 있듯이, PFM은 lock-in amplifier를 이용하여 AFM tip에 교류전압을 인가하여 PZT 샘플 표면에 국부적인 역압전현상을 유도한다. PFM은 접촉모드로 작동하기 때문에 역압전현상으로 인한 표면의

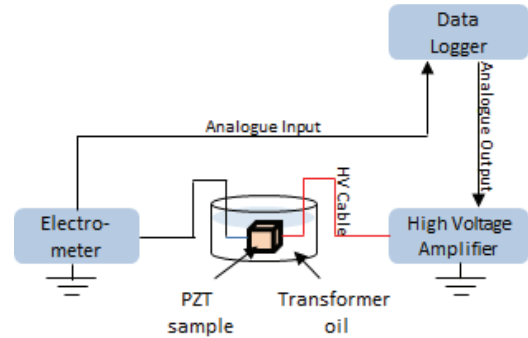


Fig. 1. Experimental set-up for high voltage electrical experiments.

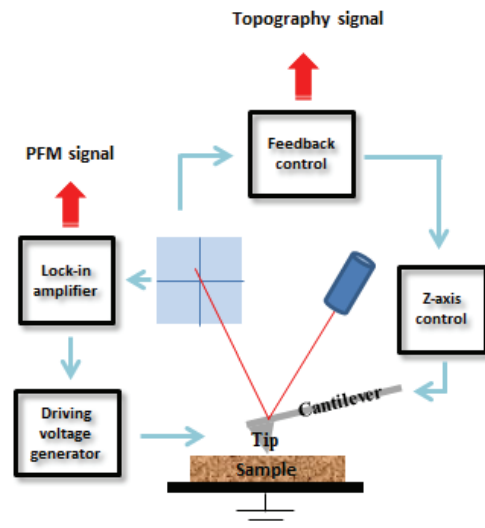


Fig. 2. Schematic of the experimental set-up for PFM.

미세한 떨림은 position-sensitive photodetector에 감지되고, 매우 미세한 신호는 lock-in amplifier를 통해서 amplitude와 phase를 알아내게 된다. 따라서 AFM topography와 동시에 PFM 신호도 얻게 되는데, 탐침의 상하 진동과 더불어 탐침의 비틀림으로 인한 좌우 진동도 감지하게 된다. 따라서 PFM은 vertical PFM과 lateral PFM 신호로 구성되어 있다. Vertical PFM 신호는 역압전현상에 의한 PZT 표면 변위의 수직 성분에 의한 cantilever의 상하 운동을 나타내는 반면, lateral PFM 신호는 PZT 표면의 변위 중 수평 성분에 의한 cantilever의 운동을 감지한다. 다만, 표면 변위의 수평 성분 방향이 cantilever 방향과 평행할 경우 cantilever에 비틀림 현상이 일어나지 않기 때문에 lateral PFM 신호로 감지되지 않게 된다. 본 연구에서는 Veeco Dimension 3100 nanoscope AFM 장비를

이용하여 vertical PFM으로 강유전체의 도메인 패턴을 이미징하였다. AFM tip으로는 SCM-PIC (Bruker)를 사용하였고, 인가된 전압은 contact resonance frequency (160~200 kHz) 근처에 위치하였다. Contact resonance frequency는 역압전현상으로 발생하는 PZT 표면 변위의 크기가 너무 미세하기 때문에 cantilever에 공진 현상을 유도하여 신호를 증폭시키는 기법이다. 일반적으로 contact resonance frequency에서 얻는 PFM 이미지의 해상도는 일반 PFM 이미지의 해상도보다 높게 나타난다. 다만, 신호가 증폭되기 때문에 역압전현상의 정량적 신호 분석을 위해서는 피해야 한다. 본 실험에서는 PFM 이미지 분석 결과의 이해를 돕고자 Evo LS 15 environmental scanning electron microscopy를 이용한 EBSD를 이용하였고, 10 Pa 압력 조건에서 측정이 진행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

결과를 소개하기에 앞서 본 연구에 사용된 PZT 소재에 대한 소개가 필요하다. 우선, morphotropic 상의 경우에는 tetragonal과 rhombohedral 상의 경계에 위치하기 때문에 자발적인 분극이 <100> 방향으로 6개, <111> 방향으로 8개 총 14개의 방향이 존재하게 된다. 따라서 전기장에 의한 분극 스위칭이 매우 용이하다. 또한 강유전체의 도메인 구조는 일반적으로 전기적·기계적인 호환조건을 만족시킨다 [12]. 한 쌍의 도메인  $i$ 와  $j$ 의 자발적인 strain 상태를  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$ 라고 하고 자발적인 분극 벡터를  $\mathbf{p}_i$ 와  $\mathbf{p}_j$ , 그리고 두 도메인의 경계면에 수직인 벡터를  $\mathbf{n}$ 이라고 할 때, 호환적인 도메인 배열은 [12]

$$\epsilon_i - \epsilon_j = \frac{1}{2}(\mathbf{a} \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{a}) \quad (1)$$

$$(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (2)$$

을 만족시킨다 ( $\mathbf{a}$ 는 equation (1)을 만족시키는 임의의 벡터다). 위 두식으로부터 고유한 도메인 벽의 방향  $\mathbf{n}$ 을 얻을 수 있는데, 단  $\epsilon_i = \epsilon_j$  경우 예외에 해당한다. 이 경우, equation (1)은  $\mathbf{a} = 0$ 으로 설정함으로써 해결되고, 이때 equation (2)는 여러 개의  $\mathbf{n}$  값을 제공하게 된다. 이와 같이 도메인 벽을 경계로 동일한 strain 상태는 자발적 분극 방향이 정반대인 경우, 즉 180°

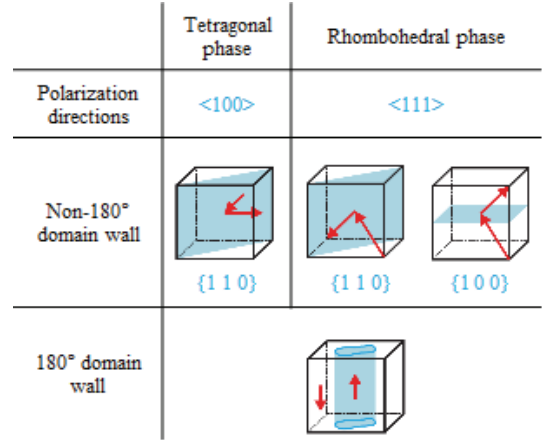


Fig. 3. Compatible non-180° and 180° domain wall in tetragonal and rhombohedral phases.

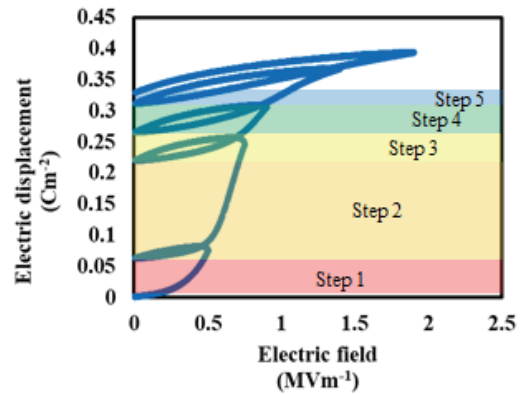
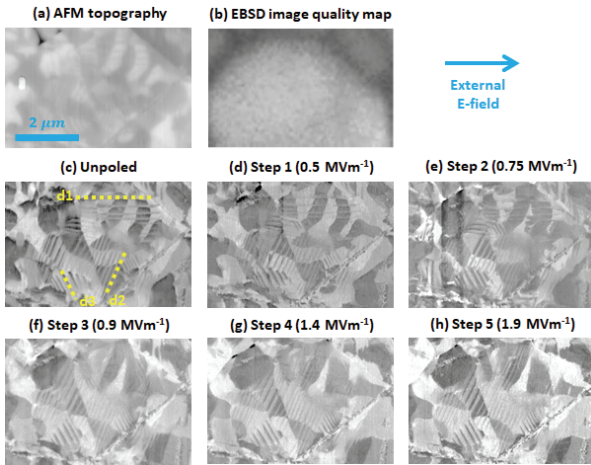


Fig. 4. Electric displacement versus electric field during five poling steps.

도메인 구조에서만 발생하게 된다. 따라서 180° 도메인 구조에서 도메인 벽은 곡선형태를 보이게 되고, 특정 crystallographic plane에 존재하지 않는다. 이와는 반대로 non-180° 도메인 벽의 경우에는 표면에 직선 형태를 보이게 된다 [13,14]. 이러한 원리에 의하여 tetragonal과 rhombohedral 상에서 전기적·기계적으로 호환성 조건을 만족시키는 non-180° 도메인 벽의 방향은 각각 {110}과 {110}/100}가 된다. 따라서 도메인 벽의 방향이 {110} crystallographic plane에 존재할 경우, tetragonal 상과 rhombohedral 상에서 구분할 수 없게 된다.

단계적으로 가한 전기장에 의한 전기적 변위의 크기는 그림 4에 소개되어 있다. PFM 측정을 위하여 전기장을 가하는 각 단계 사이에서는 전기장을 완전히 0  $\text{Vm}^{-1}$ 로 감소시켰다. 그림 4에서 알 수 있듯이 각 스텝



**Fig. 5.** (a) AFM topography image, and (b) EBSD image quality map of the identical region in the PZT sample. (c)~(h) A series of PFM images acquired during a step-wise poling process.

마다 최대 전기적 변위 발생 지점과  $0 \text{ Vm}^{-1}$ 로 감소시켰을 때의 전기적 변위 크기 사이에는 약간의 차이가 발생한다. 따라서 PFM으로 관찰되는 도메인 구조들은  $0.5, 0.75, 0.9, 1.4$ , 그리고  $1.9 \text{ MVm}^{-1}$  크기의 전기장에서 형성된 도메인 구조들로부터 backswitching 된 상태라고 볼 수 있다.

각 전기적 poling 스텝마다의 도메인 구조 변화과정이 그림 5에 소개되어 있다. 우선, 관찰한 PZT 샘플 표면의 grain을 나타내는 AFM topography 이미지와 동일한 위치의 EBSD image quality map이 그림 5(a)와 (b)에서 확인할 수 있다. 가로 크기가 약  $5 \mu\text{m}$ 의 동일한 면적을 샘플 표면 전체에서 AFM과 SEM (scanning electron microscope)을 통해서 관찰하는 방법은 샘플 모서리를 기준으로 좌표 설정을 한 후 관찰하고자 하는 위치의 좌표를 이용하였고, 또한 AFM에 장착된 광학현미경으로 샘플 표면에서 관찰되는 작은 구멍들의 위치나 모양을 바탕으로 SEM에서 같은 위치를 찾을 수 있었다. 마지막으로, AFM topography 이미지를 약  $30 \times 30 \mu\text{m}$  정도로 크게 얻은 후, EBSD image quality map의 grain boundary와 비교하여 매칭을 완성할 수 있었다. 그림 5(a)와 그림 5(b)를 비교해 보면, grain boundary의 모양과 위치가 동일함을 알 수 있다. 동일한 위치에서 확보된 poling이 되지 않은 unpoled 상태[그림 5(c)]에서는 'd1', 'd2', 그리고 'd3' 방향의 non- $180^\circ$  도메인 구조를 확인할 수 있다. Grain boundary의 위치를 바탕으로 세 방향의 도메인 패턴들은 모두 동일한 grain에 존재함을 알 수

있고, 따라서 주어진 전기장 방향에 의한 도메인의 성장과 퇴화를 논할 수 있게 된다.

그림 5(c)에서 보이는 도메인 패턴은 다소 복잡하며, 또한 각 poling 스텝마다 확보된 PFM 이미지들은 복잡한 도메인 진화과정을 보여주고 있다. 주어진 PFM 이미지들을 통하여 확실하게 논할 수 있는 도메인 진화과정은 'd1' 방향의 도메인 구조가  $0.9 \text{ MVm}^{-1}$  (Step 3)의 전기장이 가해졌을 때, 표면에서 사라진 후 전기장의 크기가  $1.4 \text{ MVm}^{-1}$  (Step 4)로 증가하였을 때, 'd2' 방향의 non- $180^\circ$  도메인 구조가 그 위치로 성장하였다. 즉, 'd1' 방향의 non- $180^\circ$  도메인 패턴이 'd2' 방향의 도메인 패턴에 의하여 덮어씌워지는 과정을 보여준다. 한편, 'd3' 방향의 non- $180^\circ$  도메인 구조의 경우에는 'd2' 방향의 도메인 구조가 성장하는 동안 주어진 전기장 방향에 의한 확실한 성장 혹은 퇴화를 보여주지 않았다.

일반적으로 외부에서 가해진 전기장에 의한 electric dipole moment의 potential energy는 다음과 같이 나타낼 수 있고 [15],

$$f_E = -\alpha(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_i) \quad (3)$$

여기에서  $\alpha$ 는 scaling factor,  $\mathbf{p}_i$ 는 분극 벡터,  $\mathbf{E}_i$ 는 외부에서 가해진 전기장 벡터를 나타낸다. Equation (3)을 통하여 확인할 수 있듯이,  $\mathbf{p}_i$ 가  $\mathbf{E}_i$ 와 최대한 같은 방향을 향하고 있을수록, 그 도메인은 이웃하고 있는 도메인 방향으로 도메인 벽의 움직임을 통해서 성장하게 된다. Non- $180^\circ$  도메인의 경우에는 한 쌍의 도메인들로 구성되어 있기 때문에, 주어진 전기장 방향에 대한 두 도메인 모두의  $\mathbf{p}_i$ 의 상태에 의해 도메인 성장/퇴화가 결정될 것이다. 개별적인 분극 스위칭 과정은 에너지적으로 불리한 도메인 벽의 생성을 동반하기 때문에, 그림 5에서 확인할 수 있듯이 이미 존재하는 도메인 패턴들의 성장과 후퇴를 통해서 전체적인 전기적 변위가 진행된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 morphotropic 상 경계의 다결정 PZT 샘플에 대하여 외부에서 가해진 전기적 poling에 의한 도메인 구조의 변화를 PFM으로 관찰하였다. 거시적·전기적 poling이기 때문에 in situ가 아닌 ex situ PFM 관찰방식을 택하였고, 전기장의 크기를 단계

적으로 올리며 각 단계마다 unloading 후 PFM 관찰하는 방법으로 도메인의 진화과정을 확인할 수 있었다. 또한, 동일한 면적을 AFM topography 이미지와 EBSD image quality map을 통해서 grain boundary의 위치를 확인할 수 있었다. Unpoled 상태와 총 5단계 poling 과정에서 얻은 총 6개의 PFM 이미지를 통하여 non-180° 도메인 구조들의 성장과 퇴화를 관찰하였다. PFM 이미지를 통해서 도메인 패턴 변화를 관찰할 수 있었고, unpoled 상태에서 이미 존재하던 non-180° 도메인 구조들의 진화에 의해 거시적인 전기적 변위가 진행되었다.

## ORCID

Kwanlae Kim

<https://orcid.org/0000-0003-1012-3672>

## 감사의 글

이 논문은 2018년도 산업통상자원부의 ‘창의산업융합 특성화 인재양성사업’의 지원을 받아 연구되었음(과제번호 N0000717).

## REFERENCES

- [1] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>]
- [2] G. Arlt, *Ferroelectrics*, **104**, 217 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199008223825>]
- [3] V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello, and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **2**, 43 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat800>]
- [4] E. Soergel, *Appl. Phys. B*, **81**, 729 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-005-1989-9>]
- [5] E. Soergel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 464003 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/46/464003>]
- [6] S. V. Kalinin, A. Rar, and S. Jesse, *IEEE Trans. Ultrason. Eng.*, **53**, 2226 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2006.169>]
- [7] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, J. Shin, A. P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D. B. Williams, and A. Gruverman, *Microsc. Microanal.*, **12**, 206 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927606060156>]
- [8] B. J. Rodriguez, C. Callahan, S. V. Kalinin, and R. Proksch, *Nanotechnology*, **18**, 475504 (2007) [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/47/475504>]
- [9] S. Jesse, S. V. Kalinin, R. Proksch, A. P. Baddorf, and B. J. Rodriguez, *Nanotechnology*, **18**, 435503 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/43/435503>]
- [10] A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 101 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.101>]
- [11] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.*, **35**, 269 (1930). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.269>]
- [12] Y. C. Shu and K. Bhattacharya, *Philos. Mag. B*, **81**, 2021 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1080/13642810108208556>]
- [13] R. C. Devries and J. E. Burke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 200 (1957). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12603.x>]
- [14] G. Arlt and P. Sasko, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4956 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.328372>]
- [15] B. G. Potter Jr., V. Tikare, and B. A. Tuttle, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4415 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.373086>]