STM을 이용한 물질의 국소적 전자구조 연구

DOI: 10.3938/PhiT.20.013

김호원·강세종

Investigation of Local Electronic Structures of Materials Using Scanning Tunneling Microscope

Howon KIM and Se-Jong KAHNG

This brief article explains how electronic structures of conducting surfaces can be studied using scanning tunneling spectroscopy (STS). Differential conductance or dI/dV of tunneling current between tip and sample surface is measured with feedback loop on or off. A dI/dV curve measured as a function of voltage V with feedback off, approximately corresponds to local electronic density of states (LDOS) of sample showing peaks in 0 and 1-dimensional nanostructures. A dI/dV image measured with feedback on reveals squared wavefunction of a system, showing oscillations at step edges or boundaries of sample surface. Dispersion relations between energy and wavevector can be obtained from the oscillation pattern. STS techniques have been improved consistently for the last 30 years and still have more room to go.

들어가는 글

지금은 개성의 시대이다. 한 사람 한 사람의 인격이 중요하고 그 다름에서 색다른 맛과 향을 느끼는 것이 고급 문명이

저자약력

김호원 박사는 코발트-포피린 분자가 Au(111) 표면에서 일으키는 콘도현상을 STS 기술로 연구하여 최근 고려대학교 물리학과에서 박사학위(2011)를 받았다. (kimo5245@korea.ac.kr)

강세종 교수는 서울대 물리학과 박사(1998)로 일리노이주립대에서 박사후 연구원(2000)을 하고 송실대(2001) 물리학과에서 조교수로 있다가 2002년부터 지금까지 고려대 물리학과 교수로 재직 중이다. (sjkahng@korea.ac.kr)

다. 과학기술에도 이 패러다임은 적용된다. 물질을 이루고 있는 원자들끼리도 그 처한 환경에 따라 각기 다른 특성을 보일 수 있고 그 다름이 과학자들의 관심을 끈다. 고체물질의 원자구조를 보여주는 STM(scanning tunneling microscopy)이 출현한 이후로 그 환경의 범위가 원자레벨까지 좁혀졌다.^[1] 같은 원자라도 표면에 있는 것이 벌크에 있는 것과 다르고 표면에 있는 것도 판판한 곳에 있는 것과 계단에 있는 것이 다르다. STM이 이처럼 원자가 처한 환경을 알려 준다면 그보다 한 걸음 나간 기술인 STS는 그곳에서만 나타나는 맛과 향을 본격적으로 보여준다. 이 모든 과정이 지극히 양자역학적인 현상인 터널링을 통해서 일어나니 이는 참으로 “물리학과 첨단기술”이다.

IBM의 연구자들은 원자들을 하나하나 움직여 원하는 형태를 만들고 글씨를 쓸 수 있음을 보여줬다.^[2] 이를 통해 속도가 매우 느리기는 하지만 극도로 세밀한 기억매체가 가능함을 데모했다. 원자를 움직여 만든 양자우리의 STM 이미지는 이제 대부분의 일반물리학 교과서에서 찾을 수 있다. 이를 통해서 우리는 전자(electron)의 양자역학적 상태를 직관적으로 확인할 수 있다. 그러니까 STM은 “원자”도 보여주고 “전자”도 보여주는 것이다. 이번 호에는 STM이 STS를 통해서 어떻게 “전자”를 구체적으로 보여주는지 소개하려고 한다.

전자상태밀도 함수

결정성을 갖는 물질에서 전자가 어떤 양자역학적 상태에 있을 수 있는지는 물질의 전자 밴드구조(electron band structure)로 대변된다. 밴드구조를 간단히 이야기하면 에너지와 운동량의 관계식이라 할 수 있다. 고전역학에서 자유전

REFERENCES

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [2] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).

Fig. 1. Illustration of electronic density of states (DOS) of materials that have 3, 2, 1 and 0 degrees of freedom in electron propagation. Quantum wells (steps), quantum wires (sharp peaks) and quantum dots (discrete peaks) represent systems with 2, 1 and 0 degree of freedom, respectively.

자의 에너지는 $E = p^2/2m$ 이니 에너지는 운동량의 제곱에 비례한다. 하지만 결정내부에서 양자역학을 적용하여 문제를 풀면 아주 특별한 경우에만 이 관계가 성립하고 대부분 이보다 복잡한 함수형태를 갖는다. 밴드구조의 특징을 논하는 방법이 여러 있지만 그중에서도 전자상태밀도함수(electron density of state, DOS)를 논하는 것이 주요한 방법이다. 이는 하나의 에너지에 해당하는 양자상태가 몇 개나 되는가를 의미한다. 앞서 언급한 $E = p^2/2m$ 밴드구조가 있다면 고정된 하나의 에너지 E 를 갖는 운동량은 각각 $\pm \sqrt{2mE}$ 로 두 개가 있어서 DOS는 대략 2인데 실은 이보다 약간 더 복잡하다. DOS는 물질의 형태 혹은 전자가 존재할 수 있는 위치의 차이에 따라 달라서 그림 1처럼 나타난다. 즉, 0차원에서는 원자에서의 전자상태들처럼 거의 띄엄띄엄 존재하고 1차원에서는 날카로운 peak, 2차원에서는 계단형태 등을 갖게 된다.

응집물질의 DOS를 실험적으로 측정하는 대표적인 방법은 광전자분광실험법(photoemission spectroscopy, PES)이다. PES에서는 보통 X-선을 시료에 입사하여 이로 인해 방출되는 전자의 운동에너지를 측정함으로써 시료내부에서 전자가 가졌던 에너지와 운동량을 분석해 낸다. 이때 X-선은 시료의 수 mm^2 크기의 영역에 입사되고 이 부분에서 나온 전자를 분석하게 되므로 수 mm^2 크기 영역에 대한 정보를 한꺼번에 얻어낸다. 시료의 전자구조 특성을 뭉뚱그려 평균된 값을 측정하는 것이다. 그런데 어떤 시료는 각 위치마다 그 특성이 다르게 구성되는 경우가 있다. 금표면적의 절반만 덮을 정도의 벤젠 분자를 금표면에 흡착시키면 이 시료의 절반은 그대로 노출된 금 표면이고 나머지 절반은 벤젠이 덮혀 있는 표면이다. 당연하게도 이 두 부분의 전자구조는 서로 다를 것이다. 이 경우 PES 방법에서는 두 부분의 특성을 모두 갖고 있는 데이터가 측정될 것이다. 하지만 STM을 이용한 scanning tunneling spectroscopy(STS)는 이와 다르다. 각 부분의 특성을 자연스럽게 구별할 수 있다. 그러니까 STS는 PES와 상

Fig. 2. Schematic diagram of lock-in detection technique to simultaneously record tunneling current and its derivative signal (dI/dV or differential conductance). An AC signal is added to the tunneling bias of STM by a lock-in amplifier to induce sinusoidal modulation in tunneling current. The modulated signal is fed back to the lock-in amplifier which analyzes phase difference between the initial AC signal and modulated tunneling current to make derivative output.

보적인 측정기술이다.

STS 측정방법

STS의 측정법에 대해서 잠시 이야기해보자. STM에서는 시료에 팁을 0.5 nm 수준까지 접근하여 이미징을 수행한다. 그러다가 STS를 하려면 되먹임 회로의 역할을 수십 초간 정지시키고 시료의 전압을 수 볼트 범위에서 변화시키면서 터널링 전류와 그 전도도변화(differential conductance, dI/dV)를 측정한다. 양자역학의 페르미 황금률(Fermi golden rule)에 몇 가지 근사를 취해보면 이 dI/dV 값이 DOS에 해당하는 양임을 알 수 있다.^[3] 실제로 dI/dV 를 측정하는 방법에는 두 가지가 있다. 하나는 일반적으로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하여 I/V 곡선을 얻은 뒤, 이를 단순히 수학적 방법으로 전압에 대하여 미분하는 방법이다. 그러나, 이 방법은 신호-잡음비(Signal-to-Noise ratio)에 매우 민감하다. 따라서 신호잡음비의 영향을 감소시키기 위해 측정시간을 늘려야 하는 단점을 지니고 있다. 또 다른 방법은 그림 2와 같이 lock-in amplifier라는 장치를 이용하여 직접적으로 전류와 그 미분신호를 동시에 측정하는 lock-in detection 방법이 있다. 이 방법에서는 앞선 방법에 비해 향상된 신호잡음비를 가지고 미분신호를 얻을 수 있다. Lock-in detection 방법은 상관함수(correlation function)의 개념을 기본으로 한다. 팁과

REFERENCES

- [3] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

시료에 인가되는 DC 전압과 더불어 lock-in amplifier로부터 특정 주파수의 매우 작은 진폭을 갖는 AC 신호를 인가해준다. 팁-시료를 통과한 터널링 전류는 처음의 AC 신호와 비교해 볼 때 위상차가 발생하게 된다. 이때 발생하는 위상차와 미분신호 사이의 관계를 이용하여 lock-in amplifier는 실시간으로 미분신호를 출력할 수 있다. 대부분의 그룹에서 이와 같은 lock-in detection 방법을 이용하여 미분신호를 측정하고 있다.

보통 의미 있는 미분신호를 얻기 위해서 긴 시간 동안 측정하여 되먹임 회로의 역할을 수십 초간 정지시킨다. 원리적으로 시료와 팁의 거리가 고정되어야 하는데 실제로는 불균일한 온도분포 등 다양한 외적 요인에 의해 이 거리가 변화하기 쉽다. 만약 그 거리가 30초 동안 0.5 nm 줄어들면 팁이 시료에 접촉하게 되어 실험을 망치게 되고, 0.1 nm만 줄어 들어도 전류가 의도한 바 없이 몇 배 증가하게 되므로 역시 측정이 되지 않는다. 그만큼 터널링 전류가 팁-시료 거리에 매우 민감하다는 것인데 이것이 STM의 공간 분해능이 높은 이유인 동시에 STS가 어려운 이유이기도 하다. 되먹임회로의 도움 없이 시료와 팁의 거리를 일정하게 잘 유지하려면 STM 헤드, 구동회로, 진동방지 장치 등이 그만큼 높은 안정성을 가져야 한다. 이 중 STM 헤드의 안정성은 온도를 낮출수록 높아져서 STS를 수월하게 할 수 있는 장비는 액체헬륨이나 액체질소를 이용하여 온도를 낮춘 저온용 STM이다.

1, 2차원 예 - 나노튜브와 Au(111)

이제 STS에서 측정한 데이터가 어떻게 나타나는지에 대해서 이야기하자. STS 측정은 크게 dI/dV 곡선(spectrum)을 얻는 법과 dI/dV 이미지를 얻는 법이 있다. 먼저 dI/dV 곡선을 얻는 법을 먼저 이야기해보면 이는 팁과 시료 사이의 전압인 V 의 함수로 dI/dV 값을 그린 그래프이다. 그림 3에는 탄소나노튜브를 Au(111) 표면에 얹어 놓은 시료에서 각각 탄소나노튜브가 있는 곳과 그냥 Au(111)이 드러난 곳에서 측정한 STS 곡선을 보여주고 있다. 두 위치에서 얻은 STS 그래프는 현저하게 다른 형태를 나타낸다. 탄소나노튜브는 둥글게 말려서 길쭉한 구조를 갖고 있다. 따라서 앞서 언급한 1차원적 특성이 잘 나타나 날카로운 peak을 갖는다. 반면 Au(111) 표면이 노출된 위치에서는 -0.48 eV에서 계단형태를 갖는 dI/dV 그래프로 나타난다. 이는 Au(111) 표면에만 존재하는 독특한 전자상태를 보여주고 있는 것인데 표면에만 존재하므로 2차원적인 특성을 나타내어 계단형태를 보이고 있다. Au(111)에서 DOS가 이처럼 계단형을 갖는다는 것은 PES 방법으로도 이미 확인된 바 있다. 하지만, PES를 이용

Fig. 3. Scanning tunneling spectroscopy measurement for carbon nanotube (CNT) on Au(111) surface. (a) Typical STM image taken after deposition of CNT on Au(111). (b) Scanning tunneling spectra obtained at a CNT (red) and at a bare Au(111) (black). The locations of tip are pointed in (a) with colored circles. On a bare Au(111) (black), the well-known onset of Shockley surface state is observed at -0.48 eV. The observation of such surface state reflects the confinement of surface electrons in 2D surfaces. On the other hand, in the case of CNT (red), there are several peaks, which correspond to van Hove singularity in 1D systems.

하여 날카로운 peak을 갖는 탄소나노튜브의 DOS를 확인하는 것은 가능하지 않다. 나노튜브는 시료가 작아서 X-선을 하나의 나노튜브에 입사하기도 어렵고 혹시 하더라도 나오는 전자의 수가 너무 적어 감지할 수 있는 수준이 되지 않는다. STS의 경우에는 팁과 시료가 만드는 터널링 영역이 본질적으로 원자격자 크기 수준보다 작기에 공간적인 분해능이 항상 보장된다. 이것이 STS가 광전자분광실험과 차별화되는 부분이다. 그래서 STS 측정값을 이야기할 때는 DOS라는 용어보다 LDOS(Local DOS)라는 용어를 주로 사용한다. 그러니까 STS에서 측정한 dI/dV 는 LDOS에 해당하는데 어떤 한 지점의 국소적인 전자상태라는 의미이다.

이제 STS의 두 번째 방법인 STS 이미지에 대해 이야기하자. STS에서 측정하는 dI/dV 값은 팁의 위치(x, y)와 인가한 전압 (V , 혹은 에너지인 eV)의 함수이므로 충분히 시간이 있고 측정 장치가 안정하다면 STM 이미지를 얻은 모든 위치(x, y)에서 dI/dV 그래프를 얻을 수 있다. 이때 얻은 데이터는 (x, y, V)로 이루어진 세 변수의 함수가 된다. 보통 STS 그래프 하나에 약 30초의 시간이 걸리므로 이를 이미지의 전형적인 크기인 256×256 점에서 모두 측정하면 약 3만 분 즉 22일 정도가 걸린다. 이는 너무 긴 시간이라서 많은 경우 한 라인인 256점에서만 측정을 하는데 그렇게 하면 128분 즉 2시간 정도가 걸려야 하는데 실은 팁을 시료표면과 나란한 방향으로 움직이는 시간이 필요해 두 배 정도가 걸린다. 이처럼 각 점에서 STS 그래프를 얻어서 특성을 논하는 것이 바람직한 방법이지만 대부분의 경우 근사적인 방법으로 되먹임 회로를 켜 놓고 STM 이미지를 얻으면서 동시에 한 전압에 대

한 dI/dV 이미지를 측정한다. 이는 되먹임 회로가 켜져 있으므로 정확하게 말하면 dI/dV 가 시료의 LDOS에 해당한다고 하기 어렵지만 근사적인 방법으로 많이 사용된다. 만일 일정한 V 에 대해 dI/dV 를 (x, y) 위치에서의 밝기로 나타내면 LDOS의 공간적 분포를 이미지로 나타낸 것이다. 이는 위치 (x, y) 를 고정하고 전압의 함수로 측정하는 dI/dV 그래프와 대비되어 전압을 고정하고 (x, y) 의 함수로 측정하는 dI/dV 이미지라고 부른다.

흥미롭게도 dI/dV 이미지는 해당 에너지에서 전자 파동함수의 제곱에 해당하는 양을 보여준다. IBM 그룹의 양자우리 실험에서는 우리 안에 갇힌 전자의 파동함수를 구체적으로 가시화했다. 즉 양자우리 안쪽에 나타나는 동심원들이 측정된 전압에서 갇힌 전자의 파동함수의 제곱을 의미하고 이는 양자역학 수업시간에 배운 Bessel 함수 형태를 나타낸다. 물론 이것은 실리콘 표면 구조 등을 통해 이미 확인된 바 있지만 이처럼 단순화된 모델 시스템에서의 결과는 보다 직관적이다. 파동함수에 대한 측정은 양자우리 이외의 다른 기하학적 구조에서도 가능하다. 앞서 언급한 Au(111) 표면에서 얻은 dI/dV 이미지들을 그림 4에 나타냈다. 판판한 원자 층의 높낮이가 바뀌는 원자스텝에서 바닷가에서 보는 것과 같은 물결무늬를 볼 수 있다. 원자스텝에 전자가 느끼는 퍼텐셜 스텝이 있다고 간주하면 이를 향해 움직이는 전자의 파동과 반사해 나오는 파동 사이에 간섭이 일어나게 된다. 그 결과로 정상파가 나타날 것으로 예측할 수 있는데 이것이 그림 4에서 보이는 물결무늬의 근원이다. 주목해야 할 것은 측정된 전압이 증가함에 따라서 물결무늬의 파장이 감소한다는 것이다. 파장의 역수에 2π 를 곱하면 파수(wave vector)인 k 이므로 이를 분석하므로 에너지와 운동량과의 관계식인 $E(k)$ 분산관계(dispersion relation)를 얻을 수 있다. (k 에 플랑크 상수를 곱하면 운동량이다.) 이를 통해서 Au(111)에서 나타나는 표면 전자상태는 공교롭게도 자유전자의 $E(k)$ 분산관계와 유사한 포물선 형태를 갖는 것을 확인할 수 있는데 이것이 Shockley 표면전자이다.^[4]

0차원 예 - 분자 계

지금까지는 시료가 고체일 경우 STS 그래프와 STS 이미지가 갖는 의미를 이야기했다. 만일 시료가 홀로 떨어져 있는 분자라면 STS 그래프와 STS 이미지는 어떻게 해석되어야 할까? 그 예를 그림 5에 그려 놓았다. 분자는 다소 복잡한 포피린이란 분자인데 가운데 Fe, Zn, Cu, Co 등의 금속을 함유할 경우 독특한 색깔을 띠어 염료에 많이 이용되며 엽록소나 헤모글로빈의 근간이 되는 분자이다. 그림 5에 제시한 것

Fig. 4. The scattered electron waves on Au(111) surface. (a) STM topography image of Au(111) stepped surface. (b)~(f) dI/dV maps taken at different applied sample biases in the same area as shown in Fig. 4(a). Near the step edge, several bright lines running parallel to the step are observed. This repeated bright lines are related to the interference of scattered electron wave, which can be expected to the electronic density of states of surface electrons on Au(111). As decreasing the bias voltages, the wavelength of electron wave is increasing. This characteristic is well-described in energy(E)-wavevector(k) dispersion relation as shown in the Fig. 4(g). They are shown as parabolic dispersion (red) which means that the surface electrons can be considered two dimensional free-electron-like system.

은 가운데 금속대신 수소원자 두 개를 갖고 있는 분자이다. STM 이미지를 보면 분자가 직사각형 대칭구조를 갖고 있어서 이미 알려진 기체상 상태 구조 중 하나의 형태임을 인지할 수 있다. STS 곡선에서는 각각 -1.0 V와 $+1.5$ V에 peak이 나타나는데 이것이 흡착된 분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)에 해당하며 그 차이 값인 2.5 eV가 분자 에너지 갭

REFERENCES

- [4] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71**, 1071 (1993).

Fig. 5. STM and STS measurement for meso-tetraphenyl porphyrin (H2TPP) on Au(111). (a) STM topography image and dI/dV maps at -1.0 eV and $+1.5$ eV. In the molecular systems, the observed dI/dV maps correspond to molecular orbitals at the applied voltages. At -1.0 eV, molecular orbital has two lobes, whereas it has four lobes at $+1.5$ eV. (b) STS spectrum from a H2TPP molecule on Au(111). The observed peaks at -1.0 eV and $+1.5$ eV are highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), respectively. dI/dV maps in (a) show the spatial distribution of electron density of states of molecule at HOMO and LUMO.

에 해당한다. 이처럼 분자의 경우 0차원적인 물체에 대해 STS 곡선을 측정하면 분자 오비탈의 에너지를 측정할 수 있게 된다. 뿐만 아니라 -1.0 V와 $+1.5$ V에서 측정한 dI/dV 이미지는 오비탈의 공간적 분포와 대칭성을 보여준다. 이와 같은 STS 측정은 제일원리 계산을 통해 재확인될 수 있다. 그런데 바닥 원자들을 고려한 계산은 계산량이 많아 생각만큼 간단한 문제가 아니다. 이를 피하는 방법으로 절연체막을 금속표면에 성장한 후 분자를 그 위에 얹어 STS 측정을 하는 방법이 시도되고 있다.^[5] 이 경우 터널링 전자는 금속-분자-절연체-금속기판으로 이루어진 구조를 지나야 하므로 해석을 할 때는 진공과 절연체막으로 이루어진 2중 벽 터널링을 고려해야 한다. 한편 이 경우 분자가 절연체막에 흡착하는 에너지가 금속 기판에 흡착하는 에너지보다 작아 흡착된 분자의 안정성이 떨어진다. STM 팁에 의해 쉽게 움직이고 측정 중에 팁에 달라붙을 가능성이 높아 실험에 보다 세심한 주의가 필요하다.

지금까지는 STS에서 dI/dV 측정에 대해 이야기했는데, 만일 d^2I/dV^2 를 측정할 수 있다면 이것은 어떤 물리량에 해당할까? 분자계에서 dI/dV가 오비탈 에너지를 알려 준다면 d^2I/dV^2 는 진동모드 에너지를 알려준다. 즉, 팁-시료 사이의 전압의 함수로 d^2I/dV^2 를 측정했을 때 peak이 나타나는 전압이 그 분자의 진동모드에 해당한다.^[6] 답은 간단하지만 실험은 그리 간단하지 않다. 어떤 물리량이든 그 변화량을 측정

하는 것은 원래 물리량을 측정하는 것보다 어렵다. 즉, I를 측정하는 것보다 dI/dV를 측정하는 것이 어렵다. 이는 앞서 언급한 대로 되먹임 제어를 끊는 문제가 결부되기 때문이기도 하지만 혹시 그렇지 않더라도 노이즈 레벨 문제에서도 같은 결론을 내릴 수 있다. 그러니까 d^2I/dV^2 를 측정하는 것은 dI/dV를 측정하는 것보다도 더 어렵다. 노이즈가 많을수록 데이터를 취하는 샘플링 시간을 늘려야 하므로 팁을 어떤 위치에 움직이지 않게 고정하는 문제는 이 측정에서 더욱 중요하다. 심지어는 팁의 위치를 적극적으로 한 곳에 고정할 수 있도록 하는 알고리즘이 필요하다. 이처럼 어렵지만 진동모드의 측정은 원자간 결합의 세기에 대한 정보에 해당해서 궁극적으로는 관련된 원자의 화학성분에 대한 정보를 줄 수 있으므로 매우 중요한 기술이다. 최근에는 d^2I/dV^2 를 측정하지 않고도 분자의 진동모드를 측정하는 방법이 일본 그룹에 의해 제시되었다.^[7] 분자의 이동이나 회전 등을 터널링 전류를 통해 유도시켜 통계적인 방법을 통해 그 사건이 일어나는 에너지를 측정하고 이를 이동이나 회전을 일으킬 수 있는 진동모드와 관련지어 해석하는 방법이다. d^2I/dV^2 측정을 통해서 확인되지 않았던 진동모드들이 이 두 번째 방법을 통해서 확인된 것들이 있어 진동모드와 터널링 전자 사이의 선택규칙이 있는 것으로 추정되고 있다.

맺는 글

STM을 이용하여 물리계를 이해하려는 노력의 상당부분은 STS 기술을 통해 실현되고 있다. STS 측정을 이용하면 물질의 국소적 전자구조를 원자분해능으로 알아낼 수 있다. 이는 새로운 물질이나 물리계가 발견될 때마다 큰 위력을 발휘한다. 원자와 전자에 대한 인류의 호기심이 멈추지 않는 한 STS 기술이 담당할 역할은 매우 크며 앞으로도 계속 진보할 것이다.

REFERENCES

- [5] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson and M. Persson, *Science* **312**, 1196 (2006).
- [6] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, *Science* **280**, 1732 (1998).
- [7] Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa and M. Kawaii, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246102 (2005).