나노스코피의 범위와 응용

DOI: 10.3938/PhiT.22.010

박 두 재

Various Nanoscopy Techniques and Potential Applications

Doo Jae PARK

Nanoscopy is a technique to observe various optical, optoelectronic and geometrical properties such as topography, optical near-field distribution, Raman scattering, absorption, and photoluminescence from nanometer-sized samples such as carbon nanotubes, graphene, low-dimensional quantum structures, and nanowires or nanoparticles. Here, the current states of art for those nanoscopy techniques, including near-field scanning optical microscopy (NSOM), near-field fluorescent microscopy, confocal Raman scattering, time-resolved NSOM, and ultrafast electron microscopy, are briefly reviewed. Also, various approaches to improve the above-mentioned techniques are discussed, and their applications to nanostructures are reported.

맨눈으로는 관찰할 수 없는 마이크로미터 수준 혹은 나노미터 수준의 물질 구조의 관찰은 자연과학 전 분야에 걸쳐 혁명적인 변화를 불러일으켰다. 특히 투과 및 주사 전자현미경, 원자력간 현미경(atomic force microscope, AFM) 등의 발명을 통해 금속 및 반도체 나노 입자나 양자점 및 양자선과 같은 저차원 양자구조, DNA 및 단백질의 구조 등을 관찰함으로써, 물질의 미세 결정 구조나 원자의 배열 상태, 나노구조의 배치 상태 등 이전까지는 발견하지 못했던 다양한 물리현상들을 규명할 수 있게 되었다.

저자약력

박두재 박사는 2008년도에 서울대학교를 졸업한 뒤, 아주대학교 및 독일 소재의 University of Oldenburg에서 박사후 연구원으로 재직하였으며, 현재는 성균관대학교 나노구조물리 연구단 소속 연구교수로 재직 중이다. (doojaepark@skku.edu)

이러한 발전에도 불구하고, 기초학문 분야와 산업분야에서 공히 큰 관심을 끌고 있는 다양한 나노구조의 물성연구에는 일정한 한계가 존재하는 것이 사실이다. 앞서 소개한 장비들은 기본적으로 시료 표면의 기하학적 상태를 관찰하는 데에 국한되어 있기 때문에, 시료의 에너지 밴드 구조, 화학 조성, 전하 분포 내지는 표면에 여기된 전자기장의 분포와 같이 시료의 물성과 직결되는 물리량의 측정이 불가능하다. 따라서 나노구조의 기하학적 분포와 함께 광발광 특성, 라만산란 특성, 근접장 특성, 전자 산란 특성을 높은 공간분해능으로 동시에 관찰하는 것이 필수적이라 하겠다.

이러한 요구에 부응하여, correlation nanoscopy라 부를 수 있는 다양한 기법이 연구되어 왔다. 대표적인 예는 주사 근접장 현미경(Near-field scanning optical microscope, NSOM)인데, 이 기법은 일반적인 AFM 방식에 다양한 방식으로 빛을 결합시켜 시료 표면의 기하학적 분포와 전자기장 분포를 동시에 검출할 수 있는 방법이다.^[1] (그림 1) 이때 시료에 입사하는 빛은 apertured fiber probe, apertured AFM probe, sharply etched metal tip 등의 다양한 탐침을 통해, 베테 한계로 알려진 분해능 한계를 넘어서 수~수십 나노미터 크기로 집속되어 시료에 조사되며 탐침은 시료 표면에 10 나노미터 수준으로 근접한 채 움직이므로, 높은 공간 분해능으로 시료의 기하학적 형태와 그에 상응하는 표면 전자기장 특성을 동시에 측정할 수 있다.

NSOM에서 베테 한계를 능가하는 광집속 효율을 달성하는 다양한 방법이 그림 1에 표현되어 있다. 가장 먼저 개발된 방법은 화학적으로 식각한 금속 코팅된 광섬유의 첨단에 수십 나노미터 크기의 천공을 형성한 탐침을 사용하는 방식이다. 탐침과 시료의 거리는 전단력을 이용한 되먹임 방식으로 10 나노미터 내외에서 유지되므로, 광학적 분해능은 베테 한계를 넘어서서 탐침 끝의 천공의 크기에 의해 결정된다(그림 1(a)). 이와 유사하게 천공된 AFM 탐침을 이용한 방법 또한 널리 활용되고 있

REFERENCES

- [1] D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984).

Fig. 1. Various mode of NSOM system. (a) NSOM with apertured fiber probe. A sharply etched metal coated optical fiber probe with a nanometer sized hole is approached onto the sample and incident laser is coupled via the fiber. (b) AFM with apertured probe. (c) Apertureless NSOM with a sharply etched metal tip. Here, laser beam is incident and confined onto the tip apex by lightening rod effect accompanied by the surface plasmon excitation.

는데, 이 경우 AFM 탐침이 금속 코팅된 광섬유를 대신하게 된다(그림 1(b)). 두 가지 방식은 공히 천공을 통해 빛을 집속하는 방식으로, 천공의 크기가 작아질 경우 천공을 통과하는 빛의 세기가 천공 크기의 4제곱에 반비례하는 양으로 급격히 감소하게 된다는 단점이 있다. 따라서 분해능에 일정 정도 한계가 존재하게 되며(약 50 나노미터) 또한 강한 휘도의 빛을 시료에 전달하지 못하게 된다. 이러한 한계를 극복하기 위해 천공을 사용하지 않는 방식이 제안되었는데,^[2] 여기서는 피뢰침 효과에 동반된 표면 플라스몬 필드 여기효과에 의해 탐침의 첨단에 빛이 집속되는 효과를 이용한다. 이때 빛의 집속도는 첨단 크기에 의해 결정되게 되며, 현재의 제작기술을 따르면 이 크기는 약 수 나노미터에 이른다(그림 1(c)).^[3] 이러한 방법을 사용하면 기존의 방식에 비해 더 높은 휘도의 빛을 더 작은 영역으로 집속할 수 있는 장점이 있으므로 널리 사용되고 있다.

이러한 NSOM의 장점을 확장하여 다양한 광특성을 나노미터 수준의 분해능으로 구현하는 연구가 이루어지고 있다. Near-field Fluorescent microscopy라고 알려진 기법을 활용하여 시료 표면에 형성된 발광색소용체(J-aggregate)의 광발광 특성을 30 나노미터 수준의 분해능으로 관찰한 연구 결과가 대표적이라 할 수 있다.^[4] (그림 2) 이러한 기법은 시료의 에너지 밴드 구조의 정보는 물론 시료의 기하학적 분포가 어떻게 빛과의 상호작용에 관여하는지를 알아낼 수 있다는 점에서 각광받고 있으며, 활발하게 연구가 진행 중이다.

최근 각광받고 있는 탄소나노튜브나 그래핀, 양자점 등의 저차원 구조의 국소적 화학조성 및 결정구조의 관찰은 발광 다이오드와 같은 나노소자의 수율 향상 및 나노구조 합성 기작의 이해에 필수적이다. 일반적으로 이러한 특성은 라만 산란 방법을 통해 검출할 수 있는데, 상기한 저차원 구조의 크기는 일반적으로 수 나노미터에서 수백 나노미터 정도에 이르기 때문에 높은 분해능의 라만산란 이미지를 얻는 것이 필수적이다. 현재는 일반적인 광학 현미경에 라만산란 분석을 위한 분광계를 접

Fig. 2. A topography image of J-aggregates of fluorescent dye (a) and a corresponding fluorescent image (b). There is clear correspondence between two images.^[4]

Fig. 3. (a~c) Raman scattering images of single crystalline graphene for (a) D band, (b) G band, and (c) 2D band. (d~f) Raman scattering images of combined single crystalline graphene. Due to the insufficient resolution, it is hard to observe distinct changes in Raman scattering amplitude at the interface except D band image.^[5]

목하는 마이크로 라만산란 측정기술을 이용하고 있다. 그래핀과 같은 탄소구조의 경우, 결정격자가 특정한 모양으로 진동하게 되며 진동의 형태와 격자의 구조에 따라 고유 주파수가 달라진다. 이러한 고유주파수와 진동의 세기를 마이크로 라만산란방법을 통해 관찰함으로써 결정의 상태, 결정 내 결함의 분포 내지는 단일 격자 구조의 경계면 등을 관찰할 수 있다(그림 3). 여기에서 소개한 연구의 경우 비록 육각형 모양의 단일 격

REFERENCES

- [2] F. Zenhausen, Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, *Science* **269**, 1083 (1995).
- [3] S. Schmidt, B. Piglesiewicz, D. Sadiq, J. Shirdel, J. S. Lee, P. Vasa, N. Park, D. S. Kim and C. Lienau, *ACS Nano* **6**, 6040 (2012).
- [4] E. J. Sanchez, L. Novotny and X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4014 (1999).
- [5] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S. Pei and Y. P. Chen, *Nat. Mat.* **10**, 443 (2011).

Fig. 4. A schematic diagram of a time-resolved NSOM. A branch of ultrafast laser pulse excites near-field at the sample and this near-field is detected by the NSOM probe. This signal is detected by the conventional pump-probe method and time-resolved near-field image is recorded.^[6]

자를 관찰할 수 있지만, 그 경계면의 분해능이 400 나노미터 정도로 그리 높지 않은 것을 확인할 수 있다.^[5] 그래핀과 같은 나노구조의 계면이 수 나노미터 이내인 것을 감안하면 이는 충분치 않은 분해능이라 할 수 있으며 나노 구조의 좀 더 심도 있는 구조관찰에는 미흡한 기술수준이라 할 수 있다. 따라서 기존의 NSOM 방식과의 결합을 통해 한층 개선된 분해능의 라만 산란 기법의 발명이 요구되고 있는 실정이다.

나노 시료의 광학적 특성의 동적 반응을 관찰하는 것 또한 시료의 에너지 구조, 화학적 조성 및 구조적 변화를 관찰할 수 있다는 점에서 매우 중요하다. 특히 나노구조 및 시료는 그 작은 크기 때문에 동적 반응의 속도 또한 작게는 수십 펨토초 (1 펨토초 = 10^{-15} 초)에 이를 정도로 빠르기 때문에, 특별한 측정방법을 도입해야 한다. 일반적으로 이러한 초고속 현상은 초고속 펄스 레이저를 이용한 초고속 분광학 기술을 통해 관찰해 왔는데, 최근에는 기술적 진보에 의해 약 10 fs 미만의 시간 분해능으로 양자우물과 같은 반도체 구조의 전자 여기-감퇴기작 분석, 시분해 라만 분광학을 이용한 화학반응의 동역학적 분석과 같은 현상을 관찰하는 데 성공하였다. 이러한 초고속 분광학 기술을 나노스코피 방법에 병합한다면, 앞서 언급한 나노 시료들의 동적 반응을 성공적으로 관찰할 수 있을 것이라 예상할 수 있고, 이에 따라 다양한 시도들이 이루어져 왔다. 시분해 근접장 현미경(time-resolved NSOM)의 개발은 그 대표적인 예라 할 수 있다.^[6] (그림 4) 이러한 기술을 통해 도파관을 통과하는 표면 플라즈몬의 진행을 실시간으로 관찰한 사례가 보고된 바 있으나 아직까지는 수백 펨토초의 시간분해능을 달성하는 데에 그치고 있어서, 나노 시료 내의 전기적, 구조적 변화를 실시간으로 관찰하기에는 미흡한 단계에 있다고 할 수 있다.

전자 현미경의 높은 공간분해능과 초고속 분광학의 결합을 통해 나노시료의 동적 반응을 관찰하는 시도도 이루어져 왔다. 전자현미경은 빛을 대신하여 전자빔을 시료에 조사함으로써

Fig. 5. A principle of the ultrafast electron microscopy. Ultrafast laser pulse generates ultrashort electron pulse by the photo-electric effect and this pulse is focused onto a specimen by a conventional SEM apparatus. Probing ultrafast laser pulse introduces dynamic responses at the specimen with a certain delay and electron pulses probes those dynamics.

써 높은 공간 분해능을 상대적으로 용이하게 달성할 수 있다는 장점에 착안한 것으로, 전자 현미경 내의 음극에 초고속 레이저를 조사함으로써 광전효과에 의해 초고속 전자선속을 방출시킨다는 것이 기본 원리이다.^[7] (그림 5) 이러한 방법을 통해 흑연, 탄소나노튜브 등의 구조 변화 및 근접장 변화를 약 400 펨토초의 시간분해능과 수 나노미터의 공간분해능으로 관찰한 성과가 보고된 바 있다. 하지만 여전히 시간 분해능이 수백 펨토초 정도로 아직 미흡한데, 이것은 전자선속이 전자현미경 내를 진행하는 과정에서 전자들 사이의 척력으로 인해 그 시간선평이 증가하는 데에서 기인한다. 따라서 초고속 레이저를 통해 방출된 전자들의 에너지 구조와 진행 특성에 대해 구체적으로 이해하는 것이 선결 과제이며, 해외 여러 연구단들 사이에서 광범위하게 연구되고 있다.^[8-10]

이와 같이 correlation nanoscopy를 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 특히 NSOM을 기반으로 한 광학적 특성 조사에서는 괄목할 만한 발전이 이루어져 왔으며, 광발광 특성 및 라만산란 기법에 적용하는 다양한 시도가 이루어지고 있다. 또한 NSOM의 높은 공간분해능과 초고속 분광학의 높은 시간 분해능을 결합하려는 다양한 시도도 이루어지고 있다. 그러나 아직까지는 NSOM을 제외한 다양한 correlation nanoscopy 방법은 만족할 만한 성과를 이루지 못하고 있는 실정이며, 국내외 여러 연구기관들의 노력이 필요한 상태이다.

REFERENCES

- [6] M. Sandtke and L. Kuipers, Nat. Photon. **1**, 573 (2007).
- [7] A. Z. Zewail, Science **328**, 187 (2010).
- [8] M. Krueger, M. Schenk and P. Hommelhoff, Nature **475**, 78 (2011).
- [9] G. Herink, D. R. Solli, M. Gulde and C. Ropers, Nature **483**, 190 (2012).
- [10] D. J. Park, B. Piglosiewicz, S. Schmidt, H. Kollmann, M. Mascheck and C. Lienau, Phys. Rev. Lett. **109**, 244803 (2012).