원자힘현미경을 이용한 나노물질 및 나노소자의 전기적 특성 연구

DOI: 10.3938/PhiT.28.015

An Investigation of the Electrical Characteristics of Nanomaterials and Nanodevices by Using Atomic Force Microscopy

Ji-Yong PARK

Atomic force microscopy (AFM), a kind of scanning probe microscopy (SPM), has been indispensable in the advance of nanoscience and nanotechnologies. Not only surface topographic features but also various physical properties, such as the electrical potential, temperature, friction, etc. can be investigated with high spatial resolution with such AFM-based techniques as electrostatic force microscopy (EFM), Kelvin probe force microscopy (KPFM), conductive AFM (cAFM), scanning capacitance microscopy (SCM), and so on. We present some examples of AFM-based local electrical measurements made by using EFM to elucidate the local electrical properties of nanomaterials and devices. We explored the progressive reduction process of graphene oxide (GO) by using EFM to investigate spatial conductance variations and found large inhomogeneities in the original GO and subsequent recovery of the local conductance with thermal reduction. We also investigated the quantitative voltage profiles of one-dimensional nanodevices. The results of these local electrical measurements can provide information complementary to those of traditional bulk measurements.

들어가는 말

주사탐침현미경(Scanning Probe Microscope, 이하 SPM)은

저자약력

박지용 교수는 2000년 서울대학교 물리학과에서 주사터널링현미경을 이용한 표면 연구로 박사학위를 취득하였다. 2001년부터 2004년까지 미국 코넬대학교에서 박사후 연구원으로 지낸 후 2004년부터 현재까지 아주대학교 물리학과 및 대학원 에너지시스템학과 교수로 재직하고 있다. 나노측정 및 나노소자에 관한 연구를 수행하고 있다.(jiyong@ajou.ac.kr)

박 지 용

시료와 상호작용을 할 수 있도록 끝이 날카로운 탐침을 표면 가까이에서(보통 1 nm 이하에서 100 nm 정도) 움직이면서 각 위치에서의 측정값을 이미지화하여 시료표면의 특성을 측정하는 현미경을 통칭한다. 대표적인 SPM으로는 1981년 최초로 개발된 주사터널링현미경(Scanning Tunneling Microscope, 이하 STM)^[1]과 1986년 개발된 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, 이하 AFM)^[2]이 있다. STM은 탐침과 시료 사이의 터널링전류를 측정함으로써, AFM은 탐침과 시료 사이의 판데르발스 힘을 측정함으로써 표면의 높낮이에 대한 정보를 얻는 현미경이다. 일반적으로 터널링전류를 측정하기 위해 고진공 환경과 전도성 시료를 필요로 하는 STM과 달리 AFM은 공기, 액체와 같은 다양한 환경에서 전도성에 무관하게 시료 표면에 대한 정보를 얻을 수 있어 STM에 비해 해상도는 떨어지지만, 다양한 분야에서 널리 활용되고 있다. 특히 탐침과 시료 사이에 작용하는 힘의 종류에 따라 표면의 높낮이 외에도 얻을 수 있는 정보가 다양하기 때문에 그 활용성은 더욱 넓어지고 있다. 일반적으로 측정에 사용하는 힘의 종류에 따라 AFM은 다른 이름으로 불리고 있으며, 이미 문헌에서 찾을 수 있는 변종 AFM의 이름이 수십 가지에 이르고 있을 정도로 다양한 응용성이 큰 장점이다.^[3] 본 글에서는 다양한 AFM의 활용분야 중 필자가 주로 연구하고 있는 나노물질 및 나노소자의 전기적 특성 연구에의 적용 예를 소개하고자 한다.

AFM을 이용한 전기적 특성 측정-정전기력현미경법

시료의 전기적 특성을 측정하는데 이용할 수 있는 AFM 측정법은 정전기력현미경(Electrostatic force microscopy, 이하 EFM),^[4] 켈빈프로브 힘 현미경(Kelvin probe force microscopy,

REFERENCES

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [3] S. V. Kalinin and A. Gruverman, *Scanning Probe Microscopy* (Springer, 2007).
- [4] B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar and H. J. Mamin, Phys. Rev. Lett. **63**, 2669 (1989); J. M. R. Weaver and David W. Abraham, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1559 (1991).

Fig. 1. Simplified schematic of a tip and sample system and EFM phase change signal from a model system (tip and Si substrate).

KPFM)^[5] 전도성 AFM(Conductive AFM, cAFM), 주사전기용량현미경(Scanning Capacitance Microscopy, SCM), 주사저항현미경(Scanning Spreading Resistance Microscopy, SSRM) 등 다양하다. 본 글에서는 이 중 시료표면과의 정전기적 상호작용을 측정하는 EFM을 이용한 연구에 국한하여 소개하고자 한다. AFM을 이용한 표면 높낮이의 이미징은 탐침과 표면원자 사이에 작용하는, 거리에 의존하는 판데르발스 힘을 탐침이 달려있는 캔티레버(cantilever) 진동의 진폭(또는 위상, 주파수)의 변화를 측정함으로써 이루어진다. EFM은 판데르발스 힘과 더불어 작용하는 정전기력을 측정함으로써 이루어지는데 그림 1(a)의 단순화된 탐침과 시료 사이의 모식도를 통해 이해할 수 있다. 그림 1(a)에서 시료와 탐침은 근사적으로 일종의 평행판 축전기를 이루게 되며, 각각이 가지고 있는 정전기 퍼텐셜 차이($V_{\text{tip}} - V_{\text{sample}}$)와 이 축전기의 전기용량(C)을 고려하면 두 물체 사이에 다음과 같은 힘(정전기력)이 작용하게 된다.

$$F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{\text{tip}} - V_{\text{sample}})^2 \quad (1)$$

이 경우, 탐침이 달려있는 캔티레버의 진동은 외부 힘이 작용하는 경우 용수철의 진동문제와 동일하게 풀 수 있고 이는 캔티레버의 고유진동수 및 위상의 변화로 나타나게 된다. 이때 흔히 EFM 신호로 측정하게 되는 진동 위상의 변화($\Delta\phi$)는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta\phi = \frac{Q}{2k} \frac{d^2C}{dz^2} (V_{\text{tip}} - V_{\text{sample}})^2 \quad (2)$$

여기서 Q 는 진동의 쿼 인자, k 는 캔티레버의 용수철상수, C 는 탐침과 시료 사이의 전기용량이다. 따라서 이와 같은 위상의 변화를 탐침에 인가한 전압에 따라 측정하게 되면 표면 퍼텐셜의 변화를 위치에 따라 측정하는 것이 가능하다. 그림 1(b)의 그래프는 Si 표면에서 측정한 탐침전압에 따른 위상변화로 식 (2)에서 기대할 수 있는 포물선 형태의 위상변화를 확

인할 수 있다. 식 (2)와 비교해 보면 이 포물선의 축의 위치는 표면 퍼텐셜(V_{sample})에 대한 정보를, 포물선의 곡률은 이 시스템의 전기용량변화(d^2C/dz^2)와 캔티레버의 특성(Q, k)에 대한 정보를 주고 있다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 EFM은 식 (2)에서 기대되는, 위치에 따른 표면퍼텐셜의 변화를 측정하는데 많이 이용되고 있다. 그러나 실제 측정하는 신호는 퍼텐셜 차이의 제곱에 비례하고 위치에 따라 다른 계수가 존재하기 때문에 정량적인 측정보다는 상대적인 변화를 보는 것이 일반적이다. 이를 정량적으로 측정하기 위해 탐침 전압에 대한 피드백을 통해 위상의 변화가 0이 되게 하고, 그 해당 전압을 이미지화하는 것이 KPFM이다.^[5]

나노물질 및 소자의 전기적 특성 측정 예

1. 산화그래핀의 환원과정 연구

산화그래핀(Graphene oxide, GO)은 보통 높은 온도에서 산 처리를 통해 순수한 그래핀의 sp^2 탄소 결합이 많이 깨어지고 에폭사이드(epoxide), 하이드록시기(hydroxyl), 카복시기(carboxyl)와 같은 작용기가 형성되어 있는 산화된 그래핀이다.^[6] 전기적으로는 부도체의 성질을 가지고 있으나, 이들 작용기들로 인해 다양한 용매에 대한 분산성이 좋아지고, 여러 가지 분자들을 이용한 기능화가 용이하여, 그래핀의 응용성을 높일 수 있는 물질로 많은 연구가 되고 있다. 또한 산화과정에서 도입된 작용기들은 고온 또는 화학적 반응을 통해 상당부분 제거되면서 탄소의 sp^2 결합을 다시 회복함으로써 전도성을 회복할 수 있다.(환원반응) 이러한 그래핀의 산화와 환원과정은 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy), Raman spectroscopy 또는 I-V 측정을 통해 많은 연구가 되어 왔는데, 대부분 측정방법의 특성상 벌크 상태에 대한 측정이 대부분이었다. 본 연구에서는 EFM을 이용하여 고해상도로 산화그래핀 내부의 전도성 변화를 관찰하였다.

식 (2)에서 EFM에서 측정하는 위상변화는 다른 조건이 같다면 위치에 따른 전기용량의 변화(d^2C/dz^2)에 비례하게 된다. 그림 2와 같이 전도성 기판(Si) 위에 놓여있는 두꺼운(300 nm) 부도체인 SiO_2 위에 얇은(~ 1 nm) 부도체인 산화그래핀(그림 2(a))과 환원과정을 통해 전도성이 회복된 그래핀이 놓여있는 상황(그림 2(b))을 각각 비교해 보면 탐침과 기판(Si) 사이의 전기용량의 차이가 생길 것을 예상할 수 있다. 즉 전도성이

REFERENCES

- [5] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle and H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. **58**, 2921 (1991).
- [6] G. Eda and M. Chhowalla, Adv. Mater. **22**, 2392 (2010).

Fig. 2. (a) Schematic of a Tip-insulator(GO+SiO₂)-conductor(Si) system and (b) a Tip-conductor(Graphene)-conductor(Si) system (Adapted with permission from [7]. Copyright (2015) American Chemical Society.)

있는 그래핀이 놓여있는 경우 탐침이 느끼는 전기용량이, 얇은 부도체인 산화그래핀일 때와 비교하여 증가하면서 d^2C/dz^2 의 증가로 나타나게 된다.

이러한 d^2C/dz^2 값의 변화는 그림 1(b)와 같은 EFM 위상 변화 측정 그래프에서 포물선의 곡률의 변화에서 측정할 수 있다. 즉 그림 2(a)와 같이 두께 300 nm인 부도체(SiO₂) 위에 놓여 있는 두께 ~ 1 nm인 부도체(산화그래핀)는 이 시스템의 전기용량에 크게 영향을 주지 않아 산화그래핀이 없는 부분과 있는 부분에서의 EFM 위상변화신호의 차이가 미미하나 그림 2(b)와 같이 전도성을 회복한 그래핀이 놓여있는 경우에는 전기용량의 변화가 일어나면서 그래프가 훨씬 크게 변하게 된다. 이와 같이 곡률의 변화가 크게 일어나는 탐침 전압에서 EFM 위상변화신호를 이미지화하면 산화그래핀의 전도성 변화를 위치에 따라 측정할 수 있다.(그림 3)

그림 3(b)에서 산화그래핀의 대부분 영역은 예상과 같이 SiO₂ 부분과 유사한 위상변화신호를 보여주고 있으나 특정 부분(검게 나타난 부분)에서는 큰 위상변화를 보여주고 있다. 이는 산화그래핀의 산화정도가 일정하지 않음을 의미한다고 할 수 있다. 즉 위상변화신호가 큰 영역은 산화가 충분히 일어나지 않아 전도성을 유지하고 있는 영역이라고 유추할 수 있다. 그렇지만 이런 영역은 고립되어 존재하기 때문에 산화그래핀 전체로는 부도체인 상태이다.^[7] 이는 실제 환원을 통한 전도성 변화 관찰을 통해서도 확인할 수 있는데, 동일한 산화그래핀 조각을 400°C에서 환원시킨 후 측정한 결과인 그림 3(c)에서

Fig. 3. (a) Topographic image of a GO flake, (b) EFM image of the GO, and (c) EFM image of the GO after reduction at 400°C. (Adapted with permission from [7]. Copyright (2015) American Chemical Society.)

는 산화그래핀 전 영역에서 SiO₂ 영역에 비해 위상변화신호가 커지며, 내부에서는 거의 일정하게 변한 것을 확인할 수 있다. 이는 산화그래핀 내부의 전도성이 일정하게 회복된 상태임을 의미한다. 이와 같이 산화그래핀 조각 내부에서의 전도성의 변화를 EFM을 이용하여 높은 공간분해능으로 측정하는 것이 가능하였다. 이러한 측정은 저항의 큰 변화를 수반하는 금속-절연체 전이와 같은 물리현상 연구 등에 응용이 기대된다.

2. 1차원 나노소자의 정량적 전압분포 측정

일반적인 EFM 측정을 통해서 정량적인 시료표면의 퍼텐셜을 측정하는 것이 어려우며, 정성적인 또는 상대적인 변화에 대한 정보만 얻는 것이 일반적이라는 것을 전술하였다. 정량적인 측정을 위해서는 그림 1(b)에서와 같이 탐침전압에 따른 위상변화를 측정하고 식 (2)의 포물선 축의 위치를 찾아서 얻어 내든지, KPFM을 이용하는 것이 일반적이다. 다만 전자의 경우는 여러 가지 전압에 의한 측정이 필요하여, 측정시간이 길며, 두 경우 공히 시료 자체의 신호와 기관의 신호를 분리하기가 어렵다는 문제가 있다.

그러나 1차원 나노소자의 경우에는 EFM을 교류(ac)모드에서 측정하여 정량적인 전압분포의 측정이 가능하다.(이하 ac-EFM) ac-EFM은 측정하고자 하는 소자에 교류전압을 인가하고 그에 따른 캔틸레버의 진동 중 인가한 전압의 진동수와 일치하는 신호를 락인(lock-in) 증폭기를 통해 측정하는 측정법이다. 이때 측정하는 신호의 크기는 힘에 해당하는 양인,

$$\frac{dC}{dz} V_{tip} V_{ac}(x, y) \quad (3)$$

에 비례하게 된다. 여기서 C 는 탐침과 시료 사이의 전기용량,

REFERENCES

- [7] Huiseong Jeong, Kyung Moon Lee, Y. H. Ahn, Soonil Lee and Ji-Yong Park, J. Phys. Chem. Lett. 6, 2629 (2015).

Fig. 4. Procedures for quantitative voltage measurements of a nanodevice with ac-EFM. (Adapted from [8], with permission of AIP Publishing.)

Fig. 5. Quantitative voltage profiling of a carbon nanotube device. (Adapted from [8], with permission of AIP Publishing.)

V_{tip} 은 탐침에 인가한 전압, $V_{ac}(x, y)$ 는 시료 내 위치에 따른 교류전압의 크기에 해당한다. 즉 (2)의 위상변화 신호와 달리 시료 내 각 위치에서의 전압크기(V_{ac})에 정비례하는 신호를 얻을 수 있다. 하지만 여전히 위치에 따른 전기용량의 변화가 있을 수 있어 정확한 정량적인 측정이 어려운 것이 사실이다. 이 문제는 그림 4에서와 같은 두 번의 측정을 통해 해결하는 것이 가능하다. 즉 첫 번째 측정은 소자의 두 전극에 동일한 전압을 인가하여 시료 내 모든 위치에서 동일한 전압(V_{ac})을 가지게 한 상태에서의 ac-EFM을 측정하며, 이때 얻어지는 이미지는 위치에 따른 dC/dz 의 이미지가 된다. 두 번째 측정에서는 일반적인 소자와 같이 한쪽 전극은 접지하고 다른 전극에 전압을 인가한 후 동일한 ac-EFM 측정을 반복하게 되면,

이때 얻어진 신호는 위치에 따른 식 (3)에 해당한다. 그러나 이미 첫 번째 측정을 통해 dC/dz 의 분포를 알아냈으므로, $V_{ac}(x, y)$, 즉 소자 내 각 위치에서의 전압에 대한 정량적인 정보만 얻어내는 것이 가능하다.^[8]

이와 같은 측정법을 이용하여 탄소나노튜브(Carbon Nanotube) 소자에서의 전압 분포를 측정한 예를 그림 5에서 볼 수 있다. 그림 5의 ac-EFM 측정결과를 보면 화살표로 표시된 부분에서 급격한 전압의 강하가 있다는 것을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브 내의 결함에 기인하는 것으로 생각된다. 이런 국소적인 전압변화는 단순한 소자의 I-V 측정만으로는 알아내기 매우 어렵기 때문에, 본 측정법의 장점과 필요성을 보여주는 좋은 예라고 생각한다. 결함 이외에도 탄소나노튜브 소자 자체의 저항과 전극에서의 접촉저항에 대한 정보도 정량적으로 측정하는 것이 가능하다.

결론 및 전망

본 글에서 소개한 두 가지 연구결과는 AFM을 이용한 나노물질 및 나노소자의 전기적 특성연구의 예들로서 AFM을 이용하여 전통적인 벌크 측정을 통해서 얻을 수 없는 국소적인 전기적 특성에 대한 측정이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 이러한 측정결과는 기존 벌크 측정과 병행함으로써 나노물질 및 소자의 특성에 대한 이해를 높이는데 기여하리라고 기대된다. 이와 같은 작은 예에서 볼 수 있는 바와 같이 AFM은 다양한 측정방법의 개발을 통해 여러 가지 시료 및 소자의 다양한 특성 연구로 확장되고 있다.

REFERENCES

- [8] Huiseong Jeong, Y. H. Ahn, Soonil Lee and Ji-Yong Park, Appl. Phys. Lett. **104**, 213102 (2014).