

원자힘 현미경을 이용한 유무기 소재 복합물성 분석

Coupled Analysis for Organic-inorganic Materials Using Atomic Force Microscopy (AFM)

윤종원 · 김소연 · 김용훈 | Jongwon Yonn · Yonghun Kim · Soyeon Kim

Department of Energy & Electronic Materials, Surface & Nano Materials Division,
Korea Institute of Materials Science (KIMS),
797, Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongnam 51508, Korea
E-mail: jwyoona@kims.re.kr

1. 서론

원자힘 현미경(atomic force microscopy)은 1986년 게르트 비니히(Gerd Binnig), 캘빈 퀘이트(Calvin Quate), 크리스토프 거버(Christoph Gerber)에 의해 처음 개발이 되었다.¹ 원자힘 현미경은 나노미터 크기의 탐침(probe tip)을 이용하여 탐침-시료 사이에 작용하는 힘을 측정하는 방식은 먼저 발명된 주사 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy, STM)과 유사한 반면 탐-샘플 사이 반데르발스(Van der Waals, vdW) 힘을 통해 표면을 이미징 할 수 있어 전도성 없는 시료 측정이 가능하고, 장비 사용이 비교적 쉬운 장점이 있어 현재 재료분야를 포함해 다양한 학문 분야에 널리 활용되고 있다. 또한 초창기 표면 형상을 분석하는 용도로 주로 활용되었지만, 현재 분석 기술의 비약적인 발전으로 시료의 기계적, 전·자기적, 광학적 특성 등을 분석하는데 활용될 수 있다.² 따라서 원자현미경은 나노미터 수준에서 물질의 표면형상을 관찰할 수 있고, 동시에 다양한 물리적 물성을 분석할 수 있는 점에서 기초연구에서 산업 현장까지 폭넓게 활용이 되고 있으며 나노과학 및 기술 발전에서 없어서는 안될 분석 장비로 자리매김하고 있다.

최근 단일 소재가 아닌 복합소재 또는 이종접합 소재 등을 이용하여 새로운 기능을 부여하거나 기존 소재 성능을 향상시키는 등 다양한 연구들이 수행되고 있으며, 또한 단일 소재에서도 하나의 자극(전기, 광, 기계 등)이 아닌 두 개 이상의 자극을 인가했을 때 나타나는 물성에 대한 연구 등이 수행 되어지고 있다. 이러한 연구들의 경우 소재의 한가지 물성만 분석하는 것이 아닌 복합물성을 분석하는 것이 필요하다. 원자힘 현미경은 나노미터 해상도에서 표면 조도와 기계적, 전·자기적, 광학적 특성을 복합적으로 분석할 수 있어 소재의 복합물성을 분석하는데 활용되고 있다.

Author



윤종원

2016 광주과학기술원 신소재공학부 (박사)
2018 Rice University, Chemistry (Post-Doc.)
2022 한국기초과학지원연구원 선임연구원
2022-현재 한국재료연구원 선임연구원



김용훈

2011 광주과학기술원 신소재공학과 (석사)
2016 광주과학기술원 신소재공학과 (박사)
2016 한국기초과학지원연구원 부설 재료연구소 (Post-Doc.)
2017-현재 한국재료연구원 선임연구원



김소연

2017 연세대학교 화공생명공학과 (박사)
2017 한국기초과학지원연구원 부설 재료연구소 (Post-Doc.)
2020-현재 한국재료연구원 선임연구원

본 총설에서는 원자힘 현미경을 이용하여 나노미터 수준에서 소재의 복합적인 물성을 분석한 연구들에 대해서 다루고자 하며, 그 중에서도 소재의 광-전기적 특성을 전도성 원자힘 현미경(conductive AFM)과 Kelvin probe force microscope를 이용해서 분석한 연구들에 대해서 소개를 하고자 한다.

2. 본론

2.1 원자힘 현미경 기본원리

그림 1의 왼쪽 그림은 원자힘 현미경의 동작원리를 보여주는 모식도로 표면형상 분석을 위해 막대 형태의 캔틸레버(cantilever) 끝에 위치한 미세 탐침을 이용한다. 캔틸레버 윗면에 레이저를 조사하고, 캔틸레버가 X-Y축 방향으로 이동할 때 발생하는 높낮이 변위를 광 검출기(photodetector)를 통해 감지하여 표면 형상을 분석할 수 있다. 원자힘 현미경의 경우 정교한 표면 분석을 위해 4분할 광 검출기(quadrant photodetector)를 사용하며, 레이저 빔이 캔틸레버 구부러짐에 의해 광 검출기 중앙에서 벗어나게 되면 피드백(feedback) 시스템을 통해 레이저 빔을 광 검출기 중앙으로 가져오게 된다. 이 과정에서 인가된 전압을 통해 시료의 높낮이 변위를 측정할 수 있고, 결과적으로 시료 표면을 3차원으로 이미징 할 수 있다.³ 특히 샘플이 놓이는 스캐너 부분은 압전소재로 이루어져 있어 나노미터 이하 해상도까지 분석이 가능하다. 그림 1의 오른쪽 그림은 탐침과 시료 표면과의 상호 작용하는 힘을 거리에 따라 나타낸 그림이다. 원자힘 현미경은 탐침과 시료 표면 사이 0.1 ~ 100 nm 거리의 상호 인력(attractive force) 및 척력(repulsive force)을 측정하게 되며, 인력은 반데르발스 힘, 정전기력(electrostatic force)을 포함하고, 척력은 보통 Pauli exclusion 또는 이온 반발력을 포함한다.⁵ 탐침과 시료표면 사이 상호작용하는 힘은 원자 간 결합 에너지로 표현이 되며, 이는 Lennard-Jones 전위로 나타낸다.^{5,6}

$$V_{LJ} = -4\epsilon \left(\frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right) \quad (1)$$

여기서 ϵ 은 전위 우물 깊이, σ 는 전위가 0이 되는 거리, z 는 원자간 거리를 나타낸다. 위 식에서 첫번째 항은 반데르 발스 인력을 두번째 항은 두 원자 사이 척력을 의미한다. 원자힘 현미경의 경우 크게 접촉모드(contact mode)와 비접촉 모드(non-contact mode)로 구분을 하며 각각 척력과 인력이 작용하는 거리에서 표면 분석을 진행한다. 또한 척력과 인력이 작용하는 경계에서 표면 분석을 하는 방식을 tapping 모드라고 하며 작은 힘으로 표면에 접촉하면서 형상 정보를 얻을 수 있다. 비접촉 및 tapping 모드의 경우 캔틸레버를 공명 진동수 부근에서 진동을 시켜주며, 탐침-시료 상호작용에 의해 변화된 진폭(amplitude)과 위상(phase)을 측정하여 표면 형상을 얻을 수 있다.

2.2 전도성 원자힘 현미경(Conductive AFM, C-AFM)

전도성 원자힘 현미경, C-AFM,은 그림 2와 같이 접촉 모드를 이용하며 탐침과 시료사이 전위차로 인해 시료 표면에 흐르는 전류를 측정하는 기술이다. 미소 영역에서 흐르는 미세전류를 측정하기 때문에 전류를 증폭시켜줄 수 있는 preamplifier가 사용되며, 전류가 잘 흐를 수 있도록 보통 전도성 금속이 코팅되어 있는 탐침을 사용한다.

2.3 Kelvin Probe Force Microscope(KPFM 또는 SKPM)

KPFM은 시료의 표면전위를 나노미터 수준에서 측정 가능한 기술로 탐침을 시료 표면에서 일정 높이까지 들어올려 비접촉 방식으로 분석하는 lift mode를 이용한다. KPFM을 통해 전도성 탐침과 시료 사이에 접촉 전위차(contact potential difference, CPD) V_{CPD} 를 측정할 수 있다. V_{CPD} 는 시료와 전도성 탐침 일함수(work function) 차이로 아래 식으로

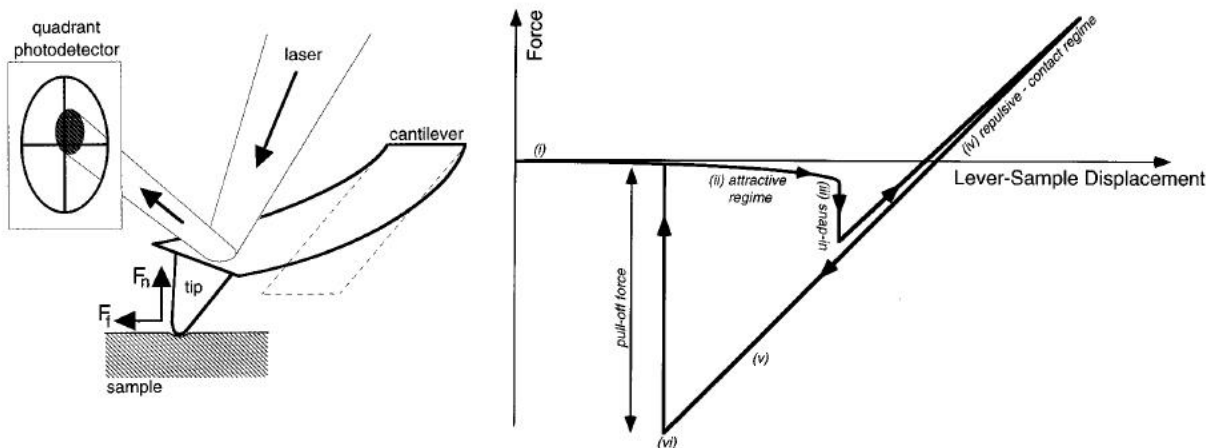
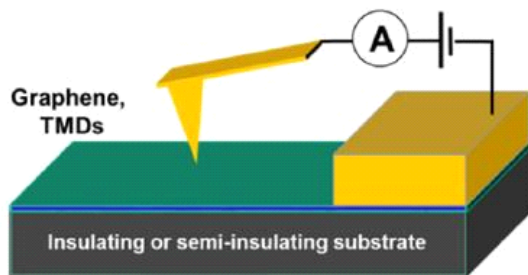


그림 1. 원자힘 현미경의 동작원리(왼쪽) 및 힘-변위 그래프(오른쪽).⁴

그림 2. 전도성 워자힘 현미경 모식도⁷⁾표현할 수 있다.⁹⁾

$$V_{CPD} = \frac{\varnothing_{tip} - \varnothing_{sample}}{-e} \quad (2)$$

여기서 α_{tip} 과 α_{sample} 은 각각 탐침과 샘플의 일함수를 의미한다. 탐침과 시료가 가까워질 때 페르미 준위(Fermi level) 차이에 의해 전기적인 힘이 탐침과 시료표면에서 발생하게된다. 이때 탐침과 시료 표면 사이의 정전기력 F_{es} 는 아래 식으로 표현된다.⁹

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \Delta V^2 \frac{dC(z)}{dZ} \quad (3)$$

$$\Delta V = V_{tip} \pm V_{CPD} = (V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (4)$$

$$F_{\text{es}}(z,t)=-\frac{1}{2}\frac{\partial C(z)}{\partial z}[(V_{DC}\pm V_{CPD})+V_{AC}\sin(\omega t)] \quad (5)$$

위에서 z 는 시료 표면에 수직방향이며, ΔV_s 는 V_{CPD} 와 원자힘 현미경 탐침에 인가하는 전압의 차이를 나타내며, dC/dz 는 탐침과 샘플표면 사이 정전용량 구배를 의미한다. 직류(V_{DC}) 및 교류전압(V_{ac}), V_s 는 시료 표면 전위를 의미한다. KPFM에서 탐침에 직류 및 교류 전압을 동시에 인가해주며 따라서 위 식에서 ΔV_s 는 직류와 교류성분의 합으로 나타내진다. 결과적으로 정전기력 F_{es} 는 아래 3개 항으로 표현이 된다.

$$F_{DC} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} \left[\frac{1}{2} (V_{DC} \pm V_{CPD})^2 \right] \quad (6)$$

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} (V_{DC} \pm V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) \quad (7)$$

$$F_{2\omega} = \frac{\partial C(z)}{\partial Z} \frac{1}{4} V_{AC}^2 [\cos(2\omega t) - 1] \quad (8)$$

F_{DC} 는 원자힘 현미경 탐침의 정적 처짐(static deflection), F_w 는 V_{CPD} , $F_{2\omega}$ 는 정전용량 현미경과 각각 관련된 항이다. 그림 3에서 보는 것과 같이 lock-in amplifier와 피드백 시스템이

V_{CPD} 를 측정하는데 이용되며, 측정방식은 F_{∞} 항이 0이 될 때 ($V_{CPD} = V_{DC}$) AFM 탐침에 인가되는 V_{DC} 값을 통해 표면 전위 값을 얻게 된다.

2.4 원자힘 현미경을 이용한 광-전기 복합물성 분석

최근 연구에서 나노미터 수준에서 소재의 광-전기적 특성을 분석하기 위한 용도로 원자힘 현미경이 많이 활용하고 있다. 전도성 원자힘 현미경의 경우 시료표면의 전류를 측정할 수 있는 기술로 최근 많은 연구들에서 외부에서 원하는 파장의 빛을 인가해주었을 때 발생하는 광 전류(photocurrent)를 맵핑하는 용도로 활용하고 있다.¹⁰⁻¹³

그림 4는 자기조립 나노스피어(nanosphere)와 나노와이어(nanowire) 구조를 갖는 고분자인 PCV-c-P3HT를 C-AFM을 통해 분석한 이미지 및 그래프를 보여준다.¹² 그림 4의 위쪽 이미지 및 그래프는 빛을 조사하기 전 고분자 표면에서 암전류(dark current)를 보여주며, 아래 쪽 이미지 및 그래프는 빛을 조사하면서 측정한 광 전류 이미지 및 그래프를 나타낸다. 그림에서 보는 것과 같이 광 전류 생성으로 인해 시료 표면에서 전류가 증가하는 것을 알 수 있고, 특히 나노와이어가 있는 부분에서 광 전류가 주로 발생하는 것을 전류 맵핑을 통해

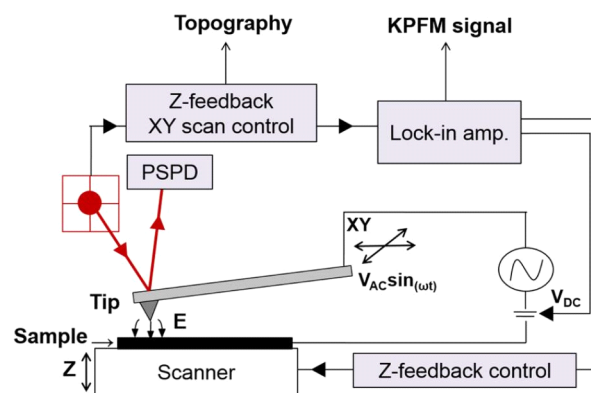
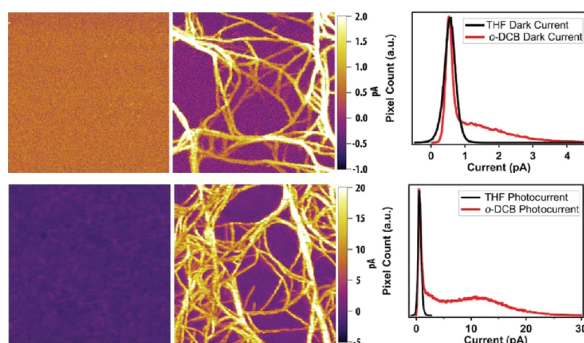
그림 3. KPFM을 이용한 표면전위 측정 모식도.⁸

그림 4. C-AFM을 이용한 고분자 나노소재의 광 전류 맵핑 분석연구 사례.¹²

알 수 있다. 원자힘 현미경을 이용함으로써 나노미터 수준의 국소 영역에서 광 전류가 생성되는 것을 실험적으로 증명할 수 있어 광 전류 생성 메커니즘을 분석하는데 유용한 기술이라고 할 수 있다.

KPFM을 이용하여 외부에서 인가하는 빛이 있을 때와 없을 때 시료의 표면전위 차이를 분석하는 연구들 또한 최근 많이 수행되어오고 있다.¹⁴⁻¹⁷ 앞서 설명한 것과 같이 KPFM을 통해 평형 상태에서 팁과 시료 표면 사이 페르미 준위 차이로 인한 정전기력을 측정할 수 있고, 외부 광 조사에 의해 변하는 시료 표면의 표면전위를 분석함으로써 광-전기 복합물성 분석이 가능할 수 있다. 그림 5는 KPFM 기술을 통해 형광 단백질(fluorescent proteins)이 기능화되어 있는 IGZO(indium-gallium-zinc oxide) 산화물의 표면 전위를 측정한 데이터를 보여준다.¹⁴

자외선 파장의 빛을 산화물 반도체 표면에 조사하게 되면, 표면전위 값이 변화하게 되며, IGZO 산화물의 특성으로 빛을 제거한 후에도 표면전위 값이 초기상태로 돌아가지 않고 유지되는 것을 볼 수 있다(그림 5a 위, 그림 5b). 반면에 형광 단백질이 표면 기능화 된 산화물 반도체의 경우 전하 전달(charge transfer)로 인해 빛을 제거한 후 표면전위 값이 초기상태로 돌아가는 것을 볼 수 있다(그림 5a 아래, 그림 5c). 자외선 조사 전과 후의 표면전위 값을 비교함으로써 전하 전달 메커니즘을 분석할 수 있음을 보여준다.

그림 6은 triazine-based carbon nitride(TCN)와 heptazine-based carbon nitride(HCN) 이중접합 소재에 가시광선을 조사하면서 KPFM 분석을 진행한 연구로 두 소재 계면에서 광 여기 전자 전달(electron transfer) 특성이 일어나는 메커니즘을 규명한 연구 사례이다. 위 연구에서는 각 소재 표면과 탐침 사이 접촉전위차이를 KPFM 분석을 통해 구하고 일함수를

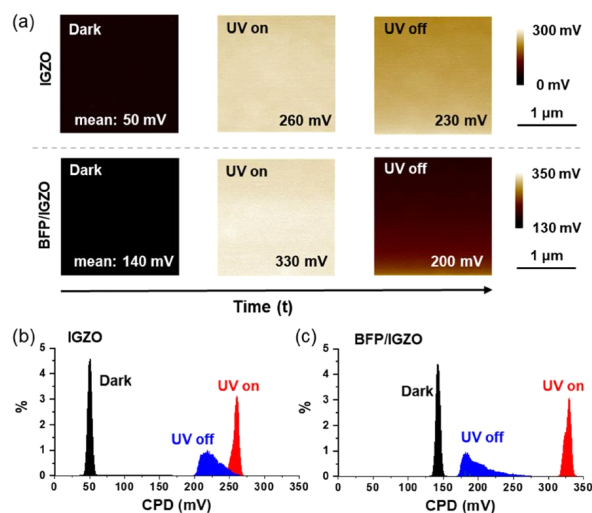


그림 5. KPFM 기반 자외선 조사 유/무에 따른 산화물 반도체 표면전위 분석연구 사례.¹²

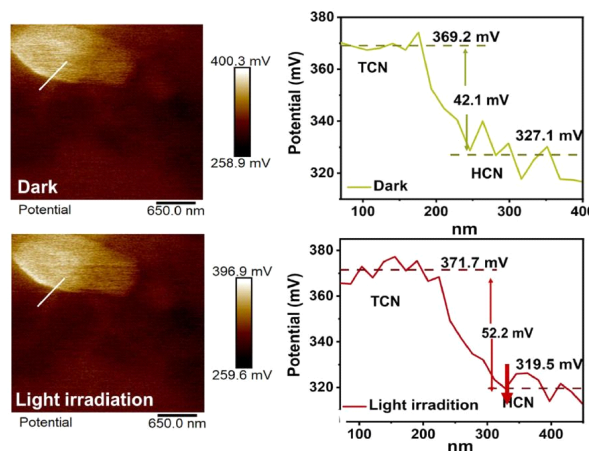


그림 6. KPFM을 이용한 carbon nitride 소재 광 여기 전자 전달 특성 분석연구 사례.¹⁷

계산한 뒤 이를 기반으로 에너지밴드 구조를 예측하여 빛이 조사될 때 전자가 전달되는 메커니즘을 설명했다.

3. 결론

본 총설에서는 나노미터 수준에서 소재의 형상과 기계적, 전·자기적, 광학적 특성 등 복합물성을 분석할 수 있는 원자힘 현미경의 기본적인 동작원리와 광-전기 분석을 위해 사용되는 전도성 원자힘 현미경 및 KPFM의 원리에 대해 간략하게 다루었다. 이와 더불어 실제 전도성 원자힘 현미경과 KPFM을 통해 유·무기 소재의 광-전기 특성을 분석한 사례들을 소개하였다.

원자힘 현미경을 이용한 분석들은 기존 분석법에 비해 나노미터 수준의 국소영역에서 일어나는 다양한 현상들을 복합적으로 분석할 수 있는 장점이 있어 기초연구에서 산업 현장까지 폭넓게 사용되고 있으며, 앞으로도 소재의 신물성을 분석하고, 새로운 소재를 개발하는데에 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
2. A. N. Patel and C. Kranz, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **11**, 329 (2018).
3. G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Chapter 1, 2012.
4. R. W. Carpick, M. Salmeron, *Chem. Rev.*, **97**, 1163 (1997).
5. Y. Seo and W. Jhe, *Rep. Prog. Phys.*, **71**, 016101 (2008).
6. N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics*, **14**, 907 (2004).
7. F. Giannazzo, E. Schiliro, G. Greco, and F. Roccaforte, *Nanomaterials*, **10**, 803 (2020).

8. G. Y. Kim, J. Kim, W. Jo, D. -H. Son, D. -H. Kim, and J. -K. Kang, *Nano Convergence*, **1**, 27 (2014).
9. W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, *Surf. Sci. Rep.*, **66**, 1 (2011).
10. S. Sahare, P. Ghoderao, A. Dey, S. Datar, and T. Bhawe, *Mater. Today Commun.*, **12**, 11 (2017).
11. C. Li, Y. Ding, M. Soliman, J. Lorenzo, N. Dhasmana, P. Chantharasupawong, A. V. Ievlev, A. J. Gesquiere, L. Tetard, and J. Thomas, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 4730 (2016).
12. D. A. Kamkar, M. Wang, F. Wudl, and T. -Q. Nguyen, *ACS Nano*, **6**, 1149 (2012).
13. Y. Kalachyova, O. Guselnikova, V. Hnatowicz, P. Postnikov, V. Svorcik, and O. Lyutakov, *Polymers*, **11**, 1856 (2019).
14. S. Yoo, D. S. Kim, W. -K. Hong, J. I. Yoo, F. Huang, H. C. Ko, J. H. Park, and J. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 47784 (2021).
15. C. Yang, P. Du, Z. Dia, H. Li, X. Yang, and Q. Chen, *ACS Appl. Mater. Interface*, **11**, 14044 (2019).
16. H. Yoo, C. Bae, Y. Yang, S. Lee, M. Kim, H. Kim, Y. Kim, and H. Shin, *Nano Lett.*, **14**, 4413 (2014).
17. F. Li, X. Yue, Y. Liao, L. Qiao, K. Lv, and Q. Xiang, *Nat. Commun.*, **14**, 3901 (2023).