

탄소나노튜브 탐침의 나노 비선형 동역학

Nanoscale Nonlinear Dynamics of Carbon Nanotube Probe Tips

이수일*
Soo Il Lee

Key Words : Nonlinear Dynamics(비선형동역학), Carbon Nanotube(탄소나노튜브), Atomic Force Microscopy(원자현미경).

ABSTRACT

Carbon nanotube (CNT) tips in tapping mode atomic force microscopy (AFM) enable very high-resolution imaging, measurements, and manipulation at the nanoscale. We present recent results based on experimental analysis that yield new insights into the dynamics of CNT probe tips in tapping mode AFM. Experimental measurements are presented of the frequency response and dynamic amplitude-distance data of a high-aspect-ratio multi-walled (MW) CNT tip to demonstrate the non-linear features including tip amplitude saturation preceding the dynamic buckling of the MWCNT. Surface scanning is performed using a MWCNT tip on a SiO₂ grating to verify the imaging instabilities associated with MWCNT buckling when used with normal control schemes in the tapping mode. Lastly, the choice of optimal setpoints for tapping mode control using CNT probe tip are discussed using the experimental results.

1. 서론

AFM(원자현미경)을 이용한 나노측정에 이용되는 탄소나노튜브(CNT: Carbon Nanotube) 탐침은 고가임에도 몇가지 장점으로 인해 최근 그 활용도가 높아지고 있다. 즉, 탄소나노튜브 재질이 갖는 작은 튼 반경, 높은 길이 대 지름 비, 그리고 큰 굽힘 강성 등을 장점으로 꼽을 수 있다. [1-3] 또 최근에는 탄소나노튜브 탐침을 이용한 탭핑(tapping) 모드 측정방법이 소개된 바 있다.[4] 그러나 이러한 측정에서 발생하는 이미지 불안정 현상이나 나노튜브 탐침의 예상치 못한 좌굴 등 복잡한 현상에 대하여는 아직 연구결과가 발표되고 있지 못하다. 비록 Snow 등[5, 6]이 비접촉(non-contact) CNT 탐침에 대하여 기초연구를 발표한 바 있으나 CNT의 불안정 현상 등을 포함한 비선형 동역학적 특성에 대하여 소개되거나 측정된 것은 없다. 따라서 본 논문에서는 기존 탐침과 CNT 탐침의 중요한 차이에 대하여 비교 평가를 시도하고 비선형 동역학 특성을 바탕으로 실험 결과를 분석하고자 한다.

2. CNT 탐침의 실험

2.1 실험 개요

CNT AFM 탐침의 비선형 특성 실험을 위하여 AFM 시스템에 추가의 제어장치와 데이터 획득장치를 부착하여 CNT 탐침의 진동 진폭 및 위상을 동시에 측정하였다. 실험에 사용된 CNT 탐침은 Fig. 1 에 보이는 바와 같으며, 이때 CNT의 증착

에 이용된 기술은 참고문헌[7]에 기술되어 있는 것과 같다. 기본이 되는 캔틸레버 팁은 Veeco사의 FESP 타입($f_0 = 72.5$ kHz, $k=1\sim 5$ N/m)이며, 전체 시스템의 구성은 참고문헌 [8]에 기술된 바와 같다. 본 연구에서는 4 가지 범위의 실험이 시도되었는데, (1) 정적 힘-거리 관계, (2) 주파수 응답, (3) 동적 힘-거리 관계, (4) 제어기준점에 따른 실제 이미지 측정이 그것이다.

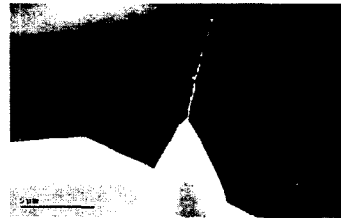


Fig. 1 CNT probe tips (SEM micrograph)

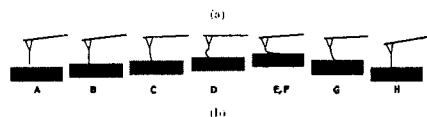
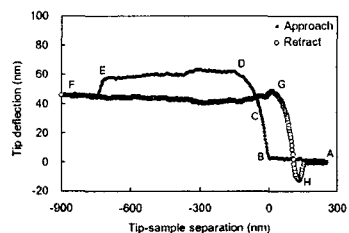


Fig. 2 Static force-distance curve (a) and schematics of tip deflection (b).

2.2 정적 힘-거리 관계

AFM 에서 팁-시료 간격과 그 사이에 존재하는 비선형력에 의해 탐침이 복잡한 거동을 보이는데 CNT 탐침의 경우는 여기에 추가로 CNT 자체의 좌굴 등 불안정 현상이 더해져 더 복잡한 현상이 발생한다. 일단 이러한 다양한 상호작용력 및 탐침 선단에서의 마찰, 미끌어짐 등의 효과를 보기 위해 정적(static)인 힘-거리 관계 실험을 진행하였다.(Fig. 2)

탐침이 시료 표면에 접근하면(A→F) 캔틸레버는 표면으로 접촉이 일어나고 점 B 에서 C 로 변형에 의한 선형적인 변위를 나타낸다. 점 C 로부터 Z 가 증가함에 따라 비선형 변위특성을 나타내는데 이러한 것은 CNT 의 좌굴에 의한 것으로 예측할 수 있다. D 점 이후의 일정한 변위는 이러한 CNT 의 좌굴을 보이는 증거라고 할 수 있다. 또한 점 E 이후로는 캔틸레버의 변위가 갑자기 줄어드는데 이것의 원인으로는 CNT 가 시료 표면 상으로 미끌어지는 것으로 예상하고 있다. 반면 탐침을 후퇴시키면(F→H) 접촉력등의 영향으로 접근시와는 또 다른 양상으로 미끌림이 발생하다가 선형적 변위과정을 거치는 것으로 보인다.

2.3 주파수 응답

주파수 영역에서의 별도의 실험을 통하여 CNT 탐침이 일반 탐침과는 또 다른 비선형 진동 특성을 나타내는 것을 발견할 수 있다. 이 실험을 위하여 각 팁-시료 간격에서 캔틸레버를 공진시키는 가진 주파수를 스위핑(sweeping)하여 캔틸레버 진동 진폭과 위상을 측정하였다. 자세한 실험과정은 참고문헌 [7]과 같다.

CNT 탐침이 시료와 멀리 떨어져 있을 때 주파수 응답은 전형적인 선형 공진 곡선과 같다. 그러나 Fig. 3 과 같이 간격이 65 nm 정도에서는 진동 진폭이 감소되고 탐침이 비로소 시료 표면을 두드리는(tapping) 특정 주파수 영역에서는 진폭이 포화되어 나타나는 것을 알 수 있다. 좀 더 간격을 감소시켜 45 nm 정도에 이르게 되면 포화된 응답 구간 중에 별도의 볼록한 진폭의 증가 현상을 관찰할 수 있다. 이 때 진폭이 갑자기 변화하는 점에서 위상의 점프가 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 진폭의 갑작스런 증가와 위상의 점프 현상이 CNT 의 좌굴에 의한 특성으로 예측하고 있다.

여기에서 기존 Si 탐침에서의 연구결과[8, 9]와는 다른 몇가지 중요한 특성이 발견되는데, 우선 주파수에 따라 단일 진폭 상태만 존재한다는 것이다. 이로부터 CNT 탐침의 경우에는 기본 tapping 모드에서는 불안정 진동 현상이 나타나지 않음을

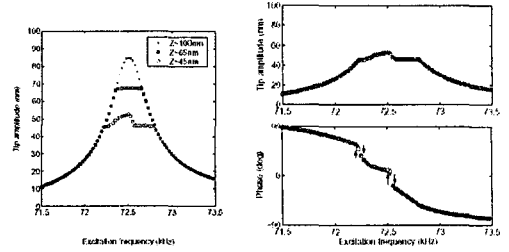


Fig. 3. Cantilever tip amplitude and phase (w.r.t. driving frequency) of the CNT tip over HOPG surface.

알 수 있다. 다음으로 CNT 탐침의 경우에는 진폭 포화 상태가 끝나는 주파수에서도 위상 점프가 일어나지 않음을 알 수 있다. 이러한 이유로 CNT 탐침의 경우 기존 탐침에 비해 tapping 모드의 안정성 측면에서 추가의 장점이 있음을 알 수 있다.[8-10]

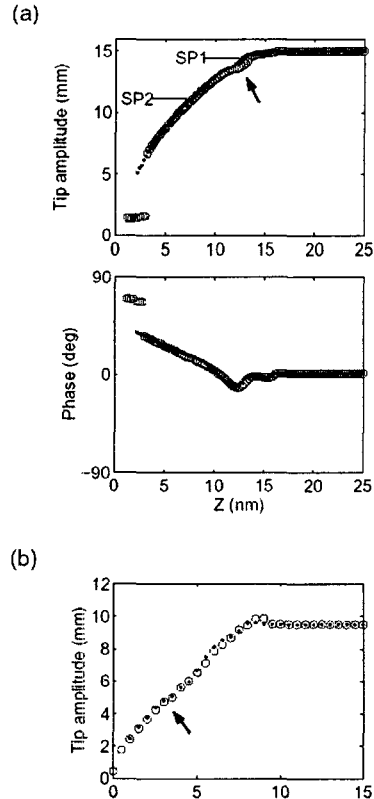


Fig 4 Dynamic force-distance curve (RMS vibration amplitude and phase) when the tip is driven at the resonance frequency of the microcantilever for driving voltage (a) \sim 50mV, and (b) \sim 30 mV. Arrows indicate the signature of the onset of CNT buckling

2.4 동적 힘-거리 관계

CNT 탐침의 탭핑모드 제어를 위한 기준점(setpoint)를 설정하기 위하여 동적(dynamic) 힘-거리 곡선을 구하였다. Fig. 4는 이 결과를 나타내는데 (a)와 (b)는 각각 캔틸레버 기저부 피에조(piezo) 가진 전압을 50 mV와 30 mV로 했을 때의 결과이다. 이러한 동적 힘-거리 관계 역시 기존 탐침과는 다른 양상을 보이는데 탭핑이 있는 경우 Z 간격에 따라 선형적으로 진폭이 변화하는 것이 아니고 일정 Z 간격이하의 범위에서는 비선형적으로 진폭이 증가하는 특성이 있음을 알 수 있다. 이러한 관계 역시 앞서 살펴 본 주파수 응답과 연결을 할 수 있는데 Fig. 4는 공진주파수가진을 할 때의 응답이므로 거리에 따라 CNT의 좌굴이 생기는 것으로 이해할 수 있다. 또 (a)와 (b)의 비교에 의해 가진 전압에 따라 좌굴이 발생하는 위치 또한 변화함을 알 수 있다.(Fig. 4에서 화살표시)

2.5 제어기준점에 따른 탭핑모드 이미지

AFM에서는 앞서 설명한 동적 힘-거리 곡선을 바탕으로 탭핑모드 제어 기준점을 설정하게 되는데 본 연구에서는 CNT 진폭에서 좌굴이 일어나지 않는다고 예상되는 점(Fig. 4(a)의 SP1)과 좌굴이 일어난다고 예상되는 점(Fig. 4(a)의 SP2)에서 단차가 있는 SiO₂ 시료 표면을 실제 스캔하였다. Fig. 5는 그 결과 얻어진 표면 형상의 이미지이다.

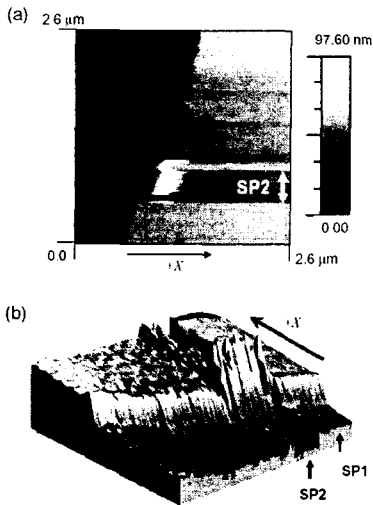


Fig 5 Tapping mode scanning result of SiO₂ grating sample having ~ 30 nm high step edges. (a) Topographic image; (b) 3-D view.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 SP1 설정 영역에서는 신뢰할만한 깨끗한 형상 이미지가 얻어진 반면, CNT 좌굴이 발생하는 SP2 설정 영역에서는 CNT 탐침이 좌굴되고 시료 단차부분의 옆 벽과 간섭을 일으켜 이미지가 불안정함을 알 수 있다. 이러한 현상은 기존 탐침을 바탕으로 제작된 일반적인 AFM Controller를 이용할 때 발생하는 문제로 향후 CNT 탐침을 적용하는 AFM 측정에서는 이러한 CNT의 비선형 좌굴 특성까지 고려하는 새로운 제어 루틴의 적용이 반드시 필요하다고 할 것이다.

3. 결론

본 연구에서는 길이가 7.5 mm 짜리 다중벽(Multi-wall) CNT를 부착한 AFM 탐침의 비선형 동역학 특성을 실험적으로 살펴보았다. 정적/동적 힘-변위 관계, 탐침의 주파수 응답 특성 실험을 통하여 CNT 자체 좌굴과 같이 CNT 탐침이 기존 탐침과는 상당히 다른 비선형 거동을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 이러한 비선형 불안정 현상이 실제 AFM 측정시 어떤 영향을 미치는지 파악하기 위하여 실제 AFM 측정을 시도한 결과 CNT 좌굴이 일어나리라고 예상되는 진폭 기준점에서 AFM 스캐닝 이미지도 불안정함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구를 통하여 CNT 탐침을 이용한 AFM 측정에서는 별도의 최적 제어 기준점을 찾기 위한 비선형 특성 해석과 분석이 반드시 필요함을 알 수 있다.

후 기

본 연구를 위해 저자와 함께 연구 토론과 실험을 진행한 Purdue University의 Arvind Raman 교수, Ron Reifengerber 교수, Sandia National Lab의 Steve Howell 박사, 그리고 CNT 탐침을 연구용으로 제공한 NASA Ames Research Center의 Cattien Nguyen 박사에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) Dai, H., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., 1996, "Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy," *Nature*, Vol. 384, pp 147-150.
- (2) Li, J., Cassell, A. M. and Dai, H., 1999, "Carbon nanotubes as AFM tips: measuring DNA molecules at the liquid/solid interface," *Surface and Interface Analysis*, Vol. 28, pp 8-11.

- (3) Stevens, R. M. D., Frederick, N. A., Smith, B. L., Morse, D. E., Stucky, G. D. and Hansma, P. K., 2000, "Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy," *Nanotechnology*, Vol. 11, pp 1-5.
- (4) Moloni, K., Buss, M. R. and Andres, R. P., 1999, "Tapping mode scanning force microscopy in water using a carbon nanotube probe," *Ultramicroscopy*, Vol. 80, pp 237-246.
- (5) Snow, E. S., Campbell, P. M. and Novak, J. P., 2002, "Single-wall carbon nanotube atomic force microscope probes," *Applied Physics Letters*, Vol. 80, pp 2002-2004.
- (6) Snow, E. S., Campbell, P. M. and Novak, J. P., 2002, "Atomic force microscopy using single-wall C nanotube probes," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 20, pp 822-827.
- (7) Lee, S. I., Howell, S. W., Raman, A. and Reifenberger, R., 2002, "Nonlinear dynamics of microcantilevers in tapping mode atomic force microscopy: a comparison between theory and experiment," *Physical Review B*, Vol. 66, No. 115409.
- (8) Lee, S. I., Howell, S. W., Raman, A. and Reifenberger, R., 2003, "Nonlinear dynamic perspectives on dynamic force microscopy," *Ultramicroscopy*, Vol. 97, pp 185-198.
- (9) Kühle, A., Sørensen, A. H., and Bohr, J., 1997, "Role of attractive forces in tapping tip force microscopy," *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, pp 6562-6569.
- (10) Lee, S. I., Howell, S. W., Raman, A., Reifenberger, R., Nguyen, C. V. and Meyyappan, M., 2004, "Nonlinear tapping dynamics of multi-wall carbon nanotube tipped AFM microcantilevers," *Nanotechnology*, Vol. 15, pp 416-421.