UHV Scanning Tunneling Microscope

구자용

머리말

전자소자 등을 만들 때 여러 가지 다른 물질들을 층층이 쌓아서 만들기 때문에 제품의 성능을 위해서는 각 물질들 사이의 계면의 특성이 중요하고 결국은 각 물질 표면의원자구조와 그에 따르는 물성이 중요하다. 또한 촉매작용등의 여러 가지 화학반응에서도 표면 물성은 매우 중요하다. 이런 여러 가지 이유들로 오래 전부터 물질의 표면 물성에 대한 관심이 컸으므로 이미 1960년대부터 많은 연구가 진행되었고 이에 관련된 기술들이 비약적으로 발전해왔다.

물질의 전기적, 화학적, 광학적, 기계적 등의 특성들을 측정하기 위해서 많은 기술들이 개발되었는데, 특히 전자 범이나 이온범 등을 이용하기 위해서는 초고진공(Ultra—High Vacuum) 환경이 필수적이다. 또한 대기 중에는 대부분의 물질과 강하게 반응하는 산소가 전체 공기 중에서 20% 정도를 차지하며 이 밖에도 수증기와 다른 기체들도 여러 가지가 포함되어 있다. 따라서 산소나 수증기 등의 이물질에 오염되지 않은 원래의 깨끗한 시료 표면의 물성을 조사하기 위해서는 10^{-11} Torr 수준의 초고진공환경을 만들어야 한다.

시료물질의 다양한 표면 특성은 하나의 장치나 기술로 는 완벽하게 조사될 수 없으므로 여러 가지 기술들이 개발 되었다. 특히 물질의 표면 특성은 그 물질의 표면에 어떤 원자들이 어떻게 배열되어 있는가에 의해 결정되므로 궁 극적으로 표면의 원자구조를 조사하기 위해 많은 연구가 진행되었다. 그러나 실공간에서 개별 원자 수준의 분해능은 애초 불가능할 것으로 누구나 예상했으므로 1980년대까지 표면의 원자구조를 측정하는 것은 전자빔이나 이온 빔 등을 이용한 회절이나 산란으로 행해졌다.

회절이나 산란으로 얻어지는 원자구조에 대한 정보는 실공간이 아니라 k-공간에 있으므로 실공간에서의 원자구조를 얻기 위해서는 이들을 다시 실공간으로 변환해야하고 이 과정에서 잃는 정보가 많으므로 복잡한 원자구조의 경우 실공간에서의 정확한 원자구조는 알지 못하게 된다. 대표적인 경우가 Si(111)-7x7 인데 다른 측정방법으로 7x7의 주기를 가진다는 것은 이미 알고 있었으나 정확한 원자구조에 대해서는 해결되지 않고 오랜 기간 논란이되어왔다.

1983년에 등장한 STM (Scanning Tunneling Microscope)은 기존의 선입관을 깨고 실공간에서 Si(111)-7x7 표면의 원자구조를 처음으로 보여주었다 [1]. 이것은 너무나 놀라운 결과였고 다른 연구진들이 이 기술을 한 동안 재현하지 못했으므로 초기에는 이것이 실제 측정결과인지 컴퓨터에 의한 가상의 시뮬레이션인지 논란도 있었다고 한다.

그러나 1980년대 중반부터 차츰 다른 연구그룹들도 STM을 제작하고 도체나 반도체 표면의 원자구조를 규명하면서 1986년 STM 개발자들은 노벨 물리학상을 받았고 이후 이 기술은 전세계로 급속하게 퍼져나갔다. STM의 최초 등장 후 30년이 지난 현재는 STM 및 관련 기술은 과학의 전분야에 큰 영향을 미치고 있으며 앞으로도 당분



〈저자 약력〉

구자용 박사는 1987년 KAIST에서 물리학으로 이학박사 학위를 받았고 1987년부터 한국표준과학연구원에서 근무하고 있다. (koojayon@kriss.re.kr)



간은 대체될 수 없는 기술로 존재할 것이다.

STM의 원자 분해능

대부분의 과학자들은 어떤 장비나 기술을 쓰더라도 시료 표면에서 원자 분해 능을 얻을 수 없을 것이라고 생각했던 듯하다. STM이 처음 소개된 후에도 많은 사람들이 원자 분해능에 대해 의문을 가졌다.

1972년 미국 NIST에서 Topografiner 라는 장치를 발표했는데 여기에 STM의 대부분의 특성이 이미 들어있다 [2]. 여기에서는 주로 field emission current를 이용하여 금속표면의 굴곡을 측정했는데 시료와 탐침 사이에 흐르는 전류를 일정하게 유지해주는 역되먹임(feedback) 회로를 이용하여 시료와 탐침의 거리를 일정하게 유지했고 2차원 방향으로 주사하여 시료 표면의 굴곡을 측정했다. 이 때 굴곡의 정밀도는 수평방향으로 400 nm, 수직 방향으로 3 nm 의 좋은 분해능을 달성했으나 원자 수준의 분해능과는 거리가 멀었다. 그 이유는 field emission current는 거리에 크게 민감하지 않고 수평 방향으로 국소적이지도 않기 때문이다. 이 연구에서 시료와 탐침 사이에 흐르는 tunneling current 를 직접 측정하고 거리에따른 민감도를 측정하기도 했으나 이를 이용한 시료 표면의 굴곡 측정은 더 이상 이루어지지 못했다.

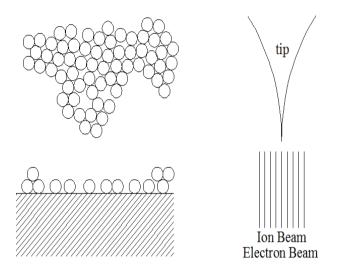
STM에서 원자 분해능을 얻게 해주는 것은 양자역학에서 개념이 만들어진 tunneling current의 독특한 성질 덕분이다

시료와 탐침 사이에 흐르는 tunneling current 는 둘 사이의 거리 r 에 의해 다음과 같이 결정된다.

$I \propto \exp(-2kr)$

위의 식에서 시료나 탐침의 일함수(work function) 가 4 eV 정도일 때 거리가 0.1 nm 멀어지면 tunneling current는 약 1/10 로 줄어든다. 더 나아가서 만약 이들 사이의 거리가 0.3 nm 멀어지면 tunneling current는 1/1000 로 줄어든다.

한편 끝이 뾰족한 금속 탐침은 여러 분야에서 많이 쓰였으므로 탐침의 끝을 뾰족하게 만드는 방법은 이미 오래 전부터 개발되어 왔다. 매우 단단한 물질인 텅스텐 선을 사용한 탐침이 대표적이다. 직경 0.3-0.5 mm 전후의 굵기



[Fig. 1] 상태가 나쁜 탐침의 과장된 모양(왼쪽)과 진공 중에서 이온빔이나 전자빔으로 추가로 탐침의 상태를 개선하는 방법(오른쪽).

인 텅스텐 선을 KOH 등의 약품을 이용하여 전기 화학적 부식으로 처리하면 끝이 뾰족한 탐침을 쉽게 만들 수 있다. 텅스텐 탐침의 경우 단단해서 유용하지만 화학적 반응성이 커서 공기 중에서도 쉽게 변하므로 반응성이 매우적은 Pt-Ir 선을 이용하여 탐침을 만들기도 한다. 이 경우전기 화학적 부식 방법은 어려우므로 Pt-Ir 선의 끝 부분을 직접 숫돌에 갈아서 뾰족하게 만들기도 한다. 이렇게만든 탐침을 그림 1의 오른쪽과 같이 진공 중에서 전자범이나 이온범을 이용하여 더 뾰족하게 가공하고 불순물 등의 이물질을 없앤다. 이렇게 하면 대체적으로 좋은 탐침을 만들 수 있다.

탐침의 끝 부분이 그림 1의 왼쪽에서와 같이 비교적 나쁠 경우에도 시료의 표면이 평평하면 STM으로 원자 분해 능을 얻을 수 있다. 탐침을 구성하는 텅스텐 등의 물질에서 원자 사이의 거리는 0.3 nm 정도가 된다. 위의 그림에서 탐침의 가장 낮은 부분에 있는 원자보다 바로 위에 있는 원자는 적어도 0.2 nm 정도 위에 있게 되며, 이를 통한 tunneling current 는 가장 낮은 원자에 의한 것에 비해 1/100 수준에 불과하다. 그보다 위에 있는 원자들에 의한 tunneling current는 전혀 고려할 필요가 없다. 따라서 위의 그림과 같이 상태가 완벽하지 않은 탐침이라도 tunneling current를 이용하는 STM에서는 단원자 탐침과 같은 효과가 있다. 즉, STM으로 원자 분해능을 얻을수 있다 [3].

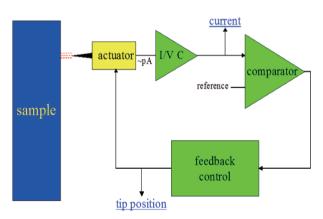
STM을 위해 필요한 주변 기술들

그림 2는 STM의 작동 원리를 나타내고 있다. 이것은 기본적으로 역되먹임(feedback) 회로이며 시료와 탐침 사이에 흐르는 tunneling current를 항상 일정하게 유지시키는 역할을 한다. 만약 시료와 탐침 사이의 거리가 약간 멀어지면 전류가 감소하므로 이를 검출하여 actuator에 걸리는 전압을 변화시켜 actuator를 약간 늘려서 탐침을 전진시키고 전류를 증가시켜서 원래의 전류값을 유지한다. 반대로 시료와 탐침 사이의 거리가 가까워지면 전류가 증가하므로 이를 검출하여 actuator를 약간 줄여서 탐침을 후퇴시키고 전류를 감소시켜서 원래의 전류값을 유지한다. 이와 비슷한 역되먹임 회로는 현대 산업의 많은 분야에서 오래 전부터 사용되어 왔다.

이렇게 시료와 탐침의 거리가 항상 일정하게 유지되는 상태에서 시료 표면 위에서 탐침을 2차원 주사를 시킨다. 시료의 표면 굴곡에도 불구하고 항상 일정한 tunneling current를 유지하도록 탐침이 아래 혹은 위로 움직이는데,이 때 필요한 보정 전압을 읽게 되면 시료 표면의 거칠기 정보를 얻을 수 있다. STM은 시료의 표면 거칠기에 매우 민감하여 하나의 원자를 지나가면서도 높이의 차이를 측정할 수 있기 때문에 결국 시료 표면의 원자 배치를 알 수 있다.

이를 위해 필요한 주변 기술들은 모두 극도의 정밀도를 가져야 한다.

-먼저 외부 진동을 완벽하게 차단해야 한다. 높이 정보 를 0.01 nm 수준보다 잘 측정하려면 외부 진동도 이



[Fig. 2] STM의 제어 회로. 시료와 탐침 사이의 tunneling current를 항상 일정하 게 유지한다

정도 수준으로 차단해야 하고 내부에서의 진동도 만들지 말아야 한다

- -시료와 탐침은 처음 간격이 1 cm 정도로 멀리 떨어져 있는데 이를 움직여서 부딪히지 않게 1 nm 이내까지 빠르게 접근시켜야 한다. 초기에는 이 기술이 매우 어려웠다.
- -탐침을 3차원 공간에서 0.01 nm 수준의 정밀도로 빠르게 움직이는 구동계가 필요하다.
- -Tunneling current는 pA 수준까지 매우 빠르고 정확 하게 측정해야 하며 noise를 최대한 억제해서 깨끗한 전기신호를 처리해야 한다.
- -2차원 면적에 대한 높이 정보를 측정하는 것이므로 정 보량이 많으며 컴퓨터에 의한 고속/자동화 측정을 해 야 한다.

이런 기술들은 1970년대에는 어려웠으나 1980년대에 STM을 개발하면서 모두 해결되었다.

STM과 진공 그리고 저온

STM은 시료와 탐침이 매우 가깝게 접근하여 이들의 전자구름들이 충분히 겹칠 때 생기는 tunneling current를 이용하는 것이므로 진공이 필수적인 것은 아니다. 실제로 공기 중에서 반응성이 거의 없는 금(Au)이나 graphene 등을 STM으로 측정하여 원자 분해능을 얻기도 한다. 그러나 공기 중에는 활성이 강한 산소가 20%를 차지하고 있으며 이외에도 수분이나 다른 불순물들도 많다. 대부분의 시료들은 산소나 수분 등과 활발하게 반응하므로 표면의 상태나 원자구조를 측정하려면 시료를 UHV 환경 안에 두어야 한다.

STM은 자체에 구동장치와 여러 개의 전선이 들어가고 진동차단 장치 등도 갖추어야 하므로 대부분의 분석장치보다 훨씬 복잡하다. 또 에폭시로 접착되는 작은 부품들도 많아서 이들이 모두 UHV와 호환이 되는지 주의해야한다. 현재 전세계에서 사용되는 대부분의 STM은 주로UHV 환경에서 사용된다.

1980년대 후반부터 액체 헬륨을 사용하는 저온환경에서 STM을 제작하는 연구들이 진행되었다. 저온 STM은 완벽한 진동 차단이나 복잡한 내부구조 등으로 인해 제작하기 훨씬 어렵지만 많은 이점을 가진다.



[Fig. 3] 저온 STM으로 Xe 원자를 하나씩 이동하여 글자를 만들었다.

보통의 물질은 온도 변화에 따라 길이가 변하는 열팽창 계수를 가지며 열팽창 계수가 아주 작은 경우 온도가 1° 인 변할 때 10^{-6} 정도이고, 대부분의 물질들은 이보다 훨씬 크다. STM을 구성하는 많은 부품들은 길이가 1-10 cm 수준이므로 온도가 0.1° 인만 변해도 시료와 탐침의 상대적인 위치가 크게 바뀐다. 따라서 상온에서는 어떤 특정한 위치에서 오랜 시간 정밀측정을 하는 것은 매우 어렵다.

그러나 온도가 4 K 부근에 이르면 대부분의 물질은 열팽창 계수가 0에 가깝게 된다. 즉 이 온도에서는 STM을 구성하는 부품들이 온도 변화에 의한 팽창이나 수축을 전혀 겪지 않기 때문에 1주일 이상의 시간 동안 원자 하나위에 탐침을 고정시키고 정밀측정을 할 수도 있다. 또 자기장의 효과를 보기 위해 강한 초전도 자석을 기본적으로 장착하므로 새로운 영역을 연구할 수 있다. 1990년대 이후 많은 과학적 발견들이 저온 STM에 의해 이루어졌다.

1990년 D. Eigler는 액체 He에 의해 냉각된 저온 STM 을 이용하여 Ni(110) 표면에 붙은 35개의 Xe 원자들을 하나씩 이동하여 IBM이라는 글자를 만들었다 [4].

특정한 온도는 그 에너지만큼의 무질서한 noise로 작용하기 때문에 극저온은 초정밀측정에 매우 중요한 요소다. 가령 양자역학 개념인 spin은 매우 작은 에너지 범위에서 작용하는데 이를 측정하기 위해서는 액체 He의 온도인 4 K 부근보다 더 낮은 온도가 필요하다. 최근에는 10 mK 수준에서 작동하는 STM도 개발되어 이전에는 불가능했던 문제들을 해결하는 등 좋은 결과들을 내고 있다.

STM의 활용 사례

STM은 탐침에 전기를 흘려줄 수 있는 도체나 반도체 시료만을 볼 수 있다. 또 STM은 시료표면에서 탐침과 거 리가 항상 일정하도록 유지하는 것이 가장 기본 기능이므로 시료표면의 전자구름의 밀도를 본다고도 할 수 있다. 즉 STM으로 표면 원자의 위치를 직접 보는 것은 아니며 또 STM으로 표면 원자의 종류를 구별할 수도 없다.

시료 표면의 원소를 구별하기 위해서는 원자 내부의 전자들의 에너지 상태를 직접 측정하거나 이온 산란 등으로원자의 질량을 직접 측정해야 하는데 STM의 역사 초기부터 많은 사람들이 시도하고 있으나 아직 만족할 만한 결과가 나오지 못하고 있다. 가령 시료 표면에서 원자 분해능을 가진 이온 산란 장치를 만들 수 있다면 아주 이상적이라고 할 수 있겠다.

그러나 이론계산이나 다른 측정 기술의 도움을 받거나 매우 제한적인 범위에서는 원소의 종류를 구별할 수도 있다.

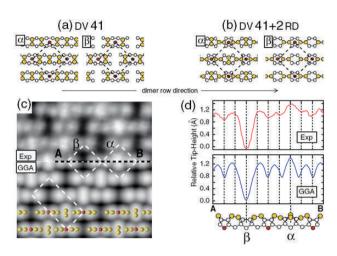
STM은 본질적으로 시료와 탐침 사이에 전압을 걸어서 흐르는 tunneling current를 측정하는 것이므로 I-V 관계를 측정할 수 있다. 기존의 다른 장치들과는 달리 I-V 관계를 시료 표면에서 원자 분해능으로 측정할 수 있어서 시료에 대한 이해의 폭을 훨씬 넓힐 수 있다. I-V 그래프에서 특이한 것이 있을 때 표면의 어떤 특별한 원자나 구조에 의해서 그것이 생기는지 등을 알 수 있다.

더 나아가 I-V 그래프의 V에 대한 1차 미분인 dI/dV 나 2차 미분인 d^2I/dV^2 의 그래프도 측정할 수 있어서 여러 가지 응용의 폭을 넓힌다. 전자 밀도의 정도를 나타내는 dI/dV는 STM의 역사 초기부터 기술이 개발되어 반도체 시료 등에서 많이 사용되었다.

2차 미분인 d²I/dV² 를 측정하기 위해서는 한층 정밀한 측정기술이 필요하다. W. Ho는 저온 STM을이용하여 IETS (inelastic electron tunneling spectroscopy) 방법을 개발했고 시료 표면에 흡착한 단일 분자의 진동 에너지를 측정하는데 성공했다. 분자의 진동수는 구성 원자의 질량에 따라 달라지므로 같은 분자라도 동위원소에 따라 차이가 생기며 STM에 의한 IETS는 이러한 특성들을 단일 분자 수준에서 측정할 수 있다 [5].

또한 탐침에 자기장을 가지는 물질을 사용하여 시료 표면의 자화(magnetization) 방향이나 개별원자의 spin 상태를 측정할 수도 있다.

UHV 환경에서는 원자빔이나 분자빔을 매우 약하게 하여 시료 표면 위에 몇 개의 원자나 분자를 올릴 수 있다. 이들의 특성을 STM으로 정밀하게 측정하면 원래의 시료 와는 구별되는 외부 원자의 특성을 알 수 있다. 이후 열처



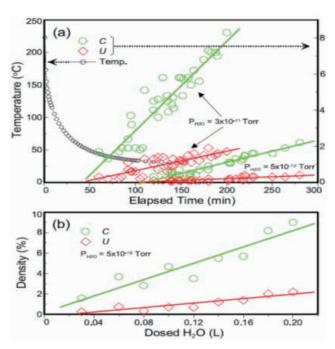
[Fig. 4] 탄소원자가 Si(001) 표면 아래 침투했을 때의 위치. (a) 일반적으로 생각할수 있는 원자구조. 그러나 STM 연구결과 사실이 아니다. (b) 이것이 실제원자구조다. (c) STM 측정에 의한 표면 모양(위)과 이론계산에 의한 표면모양(아래). (d) 그림 (c)에서 점선을 따라가며 측정한 STM 결과(위)와 이론계산에 의한 표면 굴곡(아래). 매우 잘 맞는다.

리나 화학적 처리 등을 통해 이들 외부 원자들이 어떻게 행동하는지 알 수 있다.

실리콘 등의 공유결합을 하는 물질은 내부에 다른 원자가 침투하면 찌그러짐 등으로 표면에도 그 영향이 나타난다. 외부 물질의 양을 정량적으로 측정하고 이를 이용하면 실리콘 표면 아래 침투한 탄소 원자의 위치와 그 주변의 원자구조를 알 수도 있다 [6].

그림 4는 Si(001) 표면에 탄소원자가 침투하여 만드는 Si(001)-c(4x4) 구조에 대한 결과다. 이 구조는 40여년 의 역사를 통해 많은 사람들이 연구했는데 그럼에도 불구하고 전혀 해결을 하지 못했다. 이 문제가 어려운 이유는 탄소는 작고 가벼운 원소라서 표면 부근에 있는 탄소 원자들의 양을 정확하게 측정하는 것이 어렵기 때문이었다. STM을 이용하여 여러 단계의 정량적 측정을 통하여 탄소의 양은 1/8 monolayer 라는 것이 결정되었고 STM으로 측정된 표면형상과 이론계산의 도움으로 이 구조의 원자구조가 완벽하게 풀릴 수 있었다 [7].

STM은 원자 분해능으로 표면의 형상을 실공간에서 직접 측정하므로 기존의 표면 분석 장비에 비해 여러 가지 장점을 가진다. 표면에 흡착하는 분자의 경우 2가지 이상의 원자구조를 가지기도 한다. 이런 경우에는 기존의 다른 장비로는 완벽하게 이해하기 어렵다. 그러나 STM은 각 구조에 대해서 대칭성이나 빈도 등을 정밀하게 측정하



[Fig. 5] UHV 환경에서 물분자가 시간에 따라서 Si(001) 표면에 흡착하는 과정. H₂O 분자는 표면에 흡착하면서 H 와 OH로 분해되어 실리콘 원자들과 화학 적인 결합을 한다. C 와 U의 두 가지 모양이 관찰된다.

므로 완벽하게 문제를 풀 수 있다.

그림 5에는 UHV 상태에서 물 분자가 Si(001) 표면에 흡착하는 과정을 나타낸다 [8]. H₂O 분자는 흡착하면서 H 와 OH 로 분해되어 Si 원자들과 결합하여 STM 측정 결과에 2가지 모양의 흔적을 남긴다. 그런데 이 2가지 모양은 기존에 Si(001) 표면에서 vacancy 등의 원래 생길수 있는 자연적 점결함과 거의 구별할 수 없는 모양이라는 것을 알 수 있다. 이렇게 정량적으로 측정하면 기존의 잘못된 정보들을 바로 잡을 수 있고 문제를 완벽하게 해결할 수 있다.

또한 STM은 넓은 범위에서 원자 하나하나를 측정할수 있으므로 매우 감도가 높다. 예를 들면 기존의 표면 분석 장치들을 이용한 연구에서는 CO 분자는 실온에서 Si(001) 표면에 전혀 흡착하지 않는다고 알려져 왔다. 그러나 STM을 이용한 연구는 실온에서 CO 분자는 Si(001) 표면에 매우 강하게 화학적으로 결합한다는 사실을 밝혀주고 있으며 다만 흡착계수가 1/10000 정도로 매우 작다는 것이다. 기존의 분석 장비들로서는 이렇게 작은 흡착계수는 측정할 수 없었다.



맺음말

표면 물성을 궁극적으로 이해하기 위해서는 결국 원자구조를 알아야 한다. 이전에는 불가능하다고 모두가 생각했던 실공간에서의 원자분해능을 STM은 달성해서 돌파구를 열었다. 연구에 활용된 지 30년이 넘는 기간 동안 STM은 자체적으로 많은 발전을 했고 또한 과학의 여러분야에 많은 기여를 해왔다. 거의 같은 기술을 사용하는 atomic force microscopy가 개발되어 부도체에서도 원자 분해능이 가능하게 되었고 광학 현미경을 능가하는 초고해상도 정보를 획득하게 했으며 magnetic force를 사용하여 시료 표면의 자성체의 방향을 고해상도로 보여주기도 했다. 1980년대 초에는 나노 기술의 개념이 생기던시기였는데 STM 기술의 덕분으로 현재는 나노 기술이 활짝 꽃을 피우고 있다.

실공간에서 원자 수준의 분해능을 보여주는 다른 대체 기술이 없으므로 앞으로도 당분간은 STM은 과학의 여러 분야에서 중요한 역할을 계속 할 것이다.

References

- "7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space," G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- [2] "The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography," Russell Young, John Ward, Fredric Scire, Rev. Sci. Instrum. **43**, 999 (1972).
- [3] "Scanning tunneling microscopy from birth to adolescence," G. Binnig, H. Rohrer, Rev. Mod. Phys. 59, 615 (1987).
- [4] "Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope," D. M. Eigler, E. K. Schweizer, Nature 344, 524 (1990)
- [5] "Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy," B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, Science 280, 1732 (1998).
- [6] "Initial stage of carbon incorporation into Si(001) and one-dimensional ordering of embedded carbon," W. Kim, H. Kim, G. Lee, J.-Y. Koo, Phys. Rev. Lett. 89, 106102 (2002).
- [7] "Two-dimensional carbon incorporation into Si(001): C amount and structure of Si(001)-c(4x4)," H. Kim, W. Kim, G. Lee, J.-Y. Koo, Phys. Rev. Lett. **94**, 076102 (2005).
- [8] "Extrinsic nature of point defects on the Si(001) surface: dissociated water molecules," S.-Y. Yu, H. Kim, J.-Y. Koo, Phys. Rev. Lett. 100, 036107 (2008).

