

AFM 마이크로캔틸레버의 나노 비선형 동역학

이 수 일[†] · 홍 상 혁* · 이 장 무** · A. Raman*** · S. W. Howell**** · R. Reifenberger****

Nanoscale Nonlinear Dynamics on AFM Microcantilevers

S. I. Lee, S. H. Hong, J. M. Lee, A. Raman, S. W. Howell and R. Reifenberger

Key Words : Atomic force microscopy(원자현미경), Tapping mode(탭핑 모드), Nonlinear dynamics(비선형동역학), Bifurcation(분기)

Abstract

Tapping mode atomic force microscopy (TM-AFM) utilizes the dynamic response of a resonating probe tip as it approaches and retracts from a sample to measure the topography and material properties of a nanostructure. We present recent results based on nonlinear dynamical systems theory, computational continuation techniques and detailed experiments that yield new perspectives and insight into AFM. A dynamic model including van der Waals and Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) contact forces demonstrates that periodic solutions can be represented with respect to the approach distance and excitation frequency. Turning points on the surface lead to hysteretic amplitude jumps as the tip nears/retracts from the sample. Experiments are performed using a tapping mode tip on a graphite sample to verify the predictions.

기호설명

A	Hamaker constant
R	tip radius
z	instantaneous tip-sample gap
E*	effective elastic modulus
E _{tip}	Young's modulus of tip
E _{sample}	Young's modulus of sample
ν _{tip}	Poisson's ratio of tip
ν _{sample}	Poisson's ratio of sample
a ₀	intermolecular distance
η*	equilibrium gap between the tip and sample
Z	approach distance
k	bending stiffness
F _i	total tip-sample interaction forces
ρ _c	cantilever material density
E _c	cantilever Young's modulus

1. 서론

1986년 Binnig 등[1]에 의해 개발된 원자현미경(AFM: Atomic Force Microscopy)은 나노스케일의 대상을 직접 관찰할 수 있는 장비로서, MEMS 가공한 마이크로캔틸레버 팁을 시료 표면에 접근시켜 나타나는 캔틸레버의 정적, 동적 변형과 주파수 특성을 이용하여 나노 표면 형상을 측정하게 된다. 이러한 마이크로캔틸레버 팁과 시료 사이의 간격 변화에 따른 연구는 최근 나노기술 분야의 중요한 주제로 대두되고 있다. 전통적으로는 마이크로캔틸레버의 정적 변형을 이용한 접촉(contact)모드 AFM 이 쓰여 왔으나, 최근에는 공진하는 마이크로캔틸레버 팁의 동특성을 이용한 비접촉(non-contact) 또는 탭핑(tapping)모드가 더 일반적으로 쓰인다. 탭핑모드와 같은 동적 모드를 이용하면 접촉모드에서 발생하는 팁-시료 마멸이나 파괴 현상을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 동특성으로부터만 구할 수 있는 위상 및 시료의 재질 특성 등을 활용하여 보다 나은 나노 이미지 및 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. 기존의 연구에서는 이러한 동적 모드를 이용하

[†] 서울산업대학교 기계설계자동화공학부
E-mail : leesooil@snut.ac.kr
TEL : (02)970-6396 FAX : (02)974-8270

* 서울대학교 대학원 기계항공공학부

** 서울대학교 공과대학 기계항공공학부

*** School of Mechanical Eng., Purdue University, USA

**** Department of Physics, Purdue University, USA

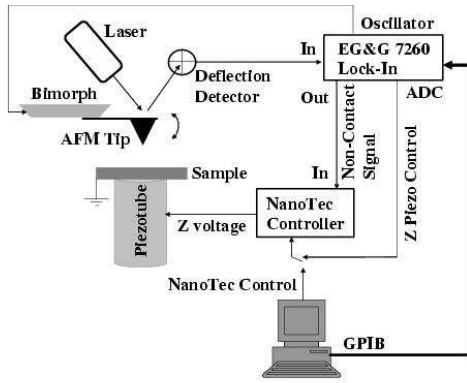


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for measuring the nonlinear behavior near resonance of microcantilever interacting with sample

여 공진하는 팁의 진폭과 위상으로부터 시료의 점탄성 손실을 측정하였고[2], 또한 공기 중[3] 또는 액체[4]상태에서의 재질을 측정할 바 있으며 생체 시료[5]에까지 적용하였다. 이러한 연구에서는 탭핑모드의 응답 특성이 시료의 탄성에 민감함을 이용해 복합 재질 시료의 탄성 이미지를 구할 수 있었다. 이러한 연구와 관련하여 많은 연구자들이 AFM 마이크로캔틸레버의 동특성 분석을 시도하였으나[6-10] 팁의 비선형 동특성에 대한 이해나 정확한 분석이 아직 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 실제 이용되는 AFM 탭핑모드 응답을 기준으로 실험과 팁-시료 거동의 근사 모델을 통하여 해석적인 접근을 시도하였다. 실험적으로는 실리콘(Si) 팁과 HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) 시료표면에 대하여 일정한 팁-시료 간격에서 팁의 가진주파수를 증가/감소시켜 팁의 주파수 응답 특성을 구하였고, 이때 발생하는 비선형 특성을 관찰하였다. 다음으로 실험 결과의 효과적 분석을 위하여 팁-시료간 상호력을 반데르발스(van der Waals) 힘과 DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 접촉으로 모델링하여 구한 비선형 응답을 실험과 비교하였다.

2. 실험

본 연구를 수행하기 위하여 NanoTec 사의 AFM과 WSxM 소프트웨어를 이용하였다. Fig.1 은 실험장치 구성을 나타낸다. 이 실험장치에는 AFM 마이크로캔틸레버(microcantilever)의 비선형 응답

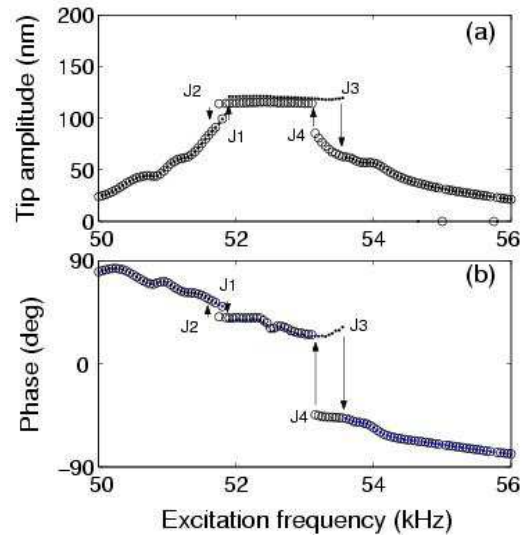


Fig. 2 Experimental amplitude and phase (w.r.t. driving frequency) response of the silicon tip on HOPG sample. Nonlinear tip amplitude (a) and phase (b) response with 60nm tip-sample approach distance (in monostable region). Dots: response during frequency sweep-up; circles: response during frequency sweep-down. The arrows indicate the abrupt discontinuities in amplitude and phase that are important signatures of the nonlinear interaction potential. Tip amplitude indicates the peak-to-peak tip oscillation amplitude of the microcantilever.

을 측정하기 위하여 가진 주파수를 순차적으로 변화시키면서 팁과 시료 사이에 일정한 간격을 유지하도록 간격에 대한 제어를 하였다. 이 때 응답의 진폭과 위상을 가진주파수의 함수로 기록하였다.

AFM 마이크로캔틸레버의 비선형 주파수 응답을 구하기 위하여 공진주파수 구간을 포함하는 주파수 영역에서 가진 주파수를 증가/감소시키면서 팁의 진동 진폭과 위상을 측정하였다. 먼저 팁과 시료 사이의 간격이 멀어 팁-시료 접촉이 일어나지 않는 위치에서부터 일정한 간격을 줄여가면서 충분히 팁-시료 접촉이 일어날 때까지의 응답을 측정하였다.

팁과 시료의 간격이 60nm 일 때 위의 과정에 따라 얻을 수 있는 전형적인 비선형 응답을 Fig.2 에 나타내었다. Fig.2 에서는 특정 가진 주파수(52kHz, 53.4kHz 근방)에서 진폭과 위상이 불연속적으로 전이함을 관찰할 수 있으며, 불연속점 사이에 점프(jump)가 일어나고 이 점들 사이에서는 포화된(saturated) 진폭 응답을 보인다. 이러한 현상은 일반적인 가진 구조의 공진주파

수 근방에서 응답과는 상당히 다른 왜곡된 비선형 응답임을 알 수 있다. 또한 가진주파수를 증가/감소 시킬 때 점프가 일어나는 점이 서로 다른 이력현상(hysteretic)을 볼 수 있다.

이러한 비선형 응답의 특성은 팁과 시료 표면 사이의 몇 가지 비선형 파라미터들의 상호작용의 결과로 보이며, 따라서 이러한 비선형 특성들(불연속점 주파수, 이력(hysteresis) 구간의 범위 등)을 정확히 측정하고 예측하면 나노 영역에서의 재질과 관련된 특성을 추출할 수 있을 것으로 예상된다.

3. 모델링

3.1 팁과 시료의 상호력과 운동방정식

AFM 마이크로캔틸레버 팁과 시료 사이의 상호작용을 분석하기 위해서는 구(팁)와 평평한 표면(시료) 사이에 반데르발스힘과 DMT 접촉력[11]을 가정하였다. Fig.3 에서 보는 바와 같이 팁이 시료와 떨어져 있을 때는 반데르발스 힘(Fig.3(a))만을 적용하고 시료와 접촉을 하면 비로소 DMT 접촉 모델 (Fig.3(b))을 적용하는 구간별 비선형 모델을 설정하였다.

$$F_{vdw}(z) = -\frac{AR}{6z^2} \quad \text{for } z > a_0 \quad (1)$$

$$F_{DMT}(z) = -\frac{AR}{6z^2} + \frac{4}{3}E^*\sqrt{R}(a_0 - z)^{3/2} \quad \text{for } z \leq a_0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1 - \nu_{sample}^2}{E_{sample}}$$

위 방정식 (1), (2)를 이용하여 팁-시료 간격에 대한 상호 작용력을 나타내면 Fig.4 와 같다. 팁-시료 상호력에서 둘 사이의 인력(attractive force)은 주로 반데르발스힘에 기인하는 반면에 척력(repulsive force)은 DMT 접촉력으로 모델링할 수 있다.

3.2 비선형 정적 평형

실제 AFM 랩핑(tapping)모드에서 팁의 동적 거동을 해석하기 위해서는 위에서 모델링한 상호력 범위에서의 정적 평형(Fig.6 (a))을 먼저 고려해야 한다. 우선 동적 가진 없이 정적인 캔틸레버의 처짐을 다음의 식(3)을 이용하여 계산할 수 있다.

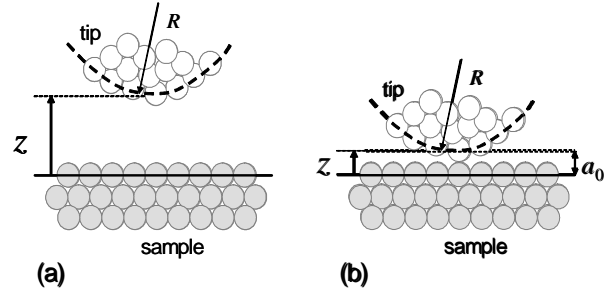


Fig. 3 Two different tip-sample interaction regimes: (a) when the tip is located far from the sample ; and (b) when the tip-sample contact is initiated

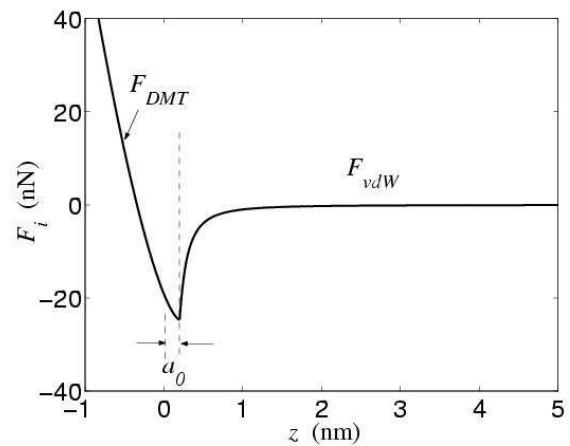


Fig. 4 Interaction model described by van der Waals and DMT contact forces. The interaction can be divided into two regimes: van der Waals force regime (Eq.(1)) and DMT contact regime (Eq.(2)). Negative interaction implies attractive force, whereas positive interaction in contact regime represents repulsive or elastic restoring force.

식(3)에서 캔틸레버의 복원력과 팁-시료표면의 상호력의 균형으로부터 팁-시료 간격에 대한 함수로 평형 간격을 구한다.

$$k(Z - \eta^*) = F_i(\eta^*) \quad (3)$$

Fig.5 는 팁-시료 상호력에 의한 팁의 정적 처짐과 안정성에 대한 평형해를 보여준다. 이 평형해는 시료로부터 어느 정도 떨어진 단안정(monostable) 영역과 시료와 아주 가까운 쌍안정(bistable) 영역으로 나눌 수 있다. 이 두 영역에서 마이크로캔틸레버의 거동은 완전히 별개의 비선형 거동 및 안정성을 보인다.

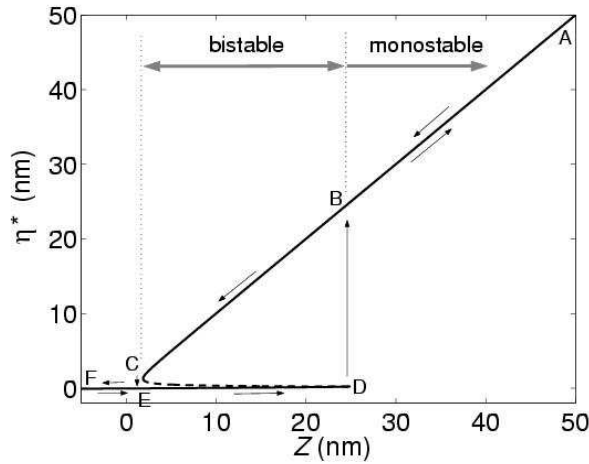


Fig. 5 Equilibrium solutions of the nonlinear equilibrium and their stability. The solid lines represent Liapunov stable solutions while the dashed line indicates an unstable equilibrium. Tip-sample approach: A→B→C→E→F. Tip-sample retraction: F→E→D→B→A.

3.3 동적 방정식

압전가진기로부터 마이크로캔틸레버의 기저 가진 운동(Fig.6 (b))에 대한 팁의 처짐 $u(t)$ 의 운동방정식은 연속 캔틸레버 모델의 단일 모드의 이산화를 통하여 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\rho_c A_c \ddot{u}(x,t) + E_c I_c (u''''(x,t) + w''(x)) = F_i(Z - w(L,t))\delta(x-L) + \rho_c A_c \Omega^2 Y \sin \Omega t \quad (4)$$

즉, 앞서 계산한 단안정 영역에서의 비선형 평형 위치에 대하여, 팁 끝단에 등가 상호력이 작용하고 비선형 강성 요소를 갖는 마이크로캔틸레버의 선형 모드와 고유주파수를 계산하였다. 이 때 첫 번째 굽힘 모드만을 적용하여 이산화하는 갤러킨 (Galerkin)방법[12]을 사용하였다. 따라서 팁의 변위 $u(t)$ 는 다음과 같이 변수분리 할 수 있다.

$$u(x,t) = \Phi_1(x)q_1(t) \quad (5)$$

여기서 $\Phi_1(x)$ 는 캔틸레버의 첫 번째 근사 고유함수이고 $q_1(t)$ 는 시간에 종속인 일반화된 좌표계이다. 식(5)를 식(4)에 대입하고 갤러킨 이산화 과정을 거치면 AFM 마이크로캔틸레버의 운동방정식은 다음과 같다.

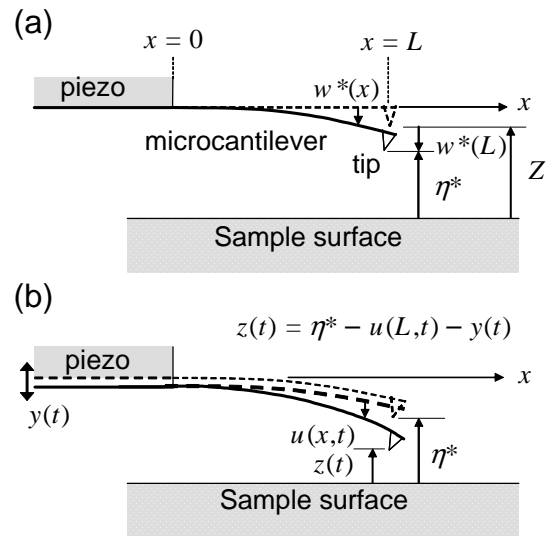


Fig. 6 Schematic diagram of the cantilever configurations: (a) Initial statically deflected configuration under van der Waals tip forces. Z is the approach distance in the absence of van der Waals forces. (b) Dynamic (current) configuration as cantilever vibrates about its electrostatic equilibrium.

$$\frac{d^2 \bar{\eta}}{d\tau^2} + D \frac{d\bar{\eta}}{d\tau} + \bar{\eta} = -C_1 + \bar{F}_i(\bar{z}) + B \bar{\Omega}^2 \bar{y}^2 \sin \bar{\Omega} \tau \quad (6)$$

$$\bar{\eta} = \frac{u(L,\tau)}{\eta^*}, \quad \bar{y} = \frac{Y}{\eta^*}, \quad \bar{\Omega} = \frac{\Omega}{\omega_1}, \quad \tau = \omega_1 t$$

$$D = \frac{1}{Q}, \quad B = \frac{\Phi_1(L) \int_0^L \Phi_1 dx}{\int_0^L \Phi_1^2 dx}$$

$$C_1 = -\frac{AR\Phi_1^2(L)}{6(\eta^*)^3 \omega_1^2 \rho_c A_c \int_0^L \Phi_1^2 dx}$$

$$\bar{F}_i(\bar{z}) = \begin{cases} C_1 / \bar{z}^2, & \text{for } \bar{z} > \bar{a}_0 \\ C_1 / (\bar{a}_0^2) + C_2 (\bar{a}_0 - \bar{z})^{3/2}, & \text{for } \bar{z} \leq \bar{a}_0, \end{cases}$$

$$C_2 = \frac{4E^* \sqrt{R\eta^*} \Phi_1^2(L)}{3\omega_1^2 \rho_c A_c \int_0^L \Phi_1^2 dx}$$

$$\bar{z} = 1 - \bar{\eta}(\tau) - \bar{y} \sin \bar{\Omega} \tau, \quad \text{and} \quad \bar{a}_0 = \frac{a_0}{\eta^*}$$

3.4 팁과 시료의 특성

정적 평형뿐만 아니라 비선형 동적 계산에 필요한 모든 파라미터를 Table.1에 나타내었다. Table.1에 나타난 일부 시스템 파라미터는 마이크로캔틸레버의 진동실험으로부터 얻어진 것이고, 그 밖의 값들은 다른 참고문헌으로부터 얻었다.

Table 1

Constants and properties of the Si microcantilever and HOPG sample used in numerical computation.

Description	Value
Tip radius	$R = 20\text{nm}$
Cantilever length	$L = 240\text{nm}$
Cantilever width	$b = 64\mu\text{m}$
Cantilever thickness	$h = 2.1\mu\text{m}$
Cantilever material density	$\rho_c = 2300\text{kg/m}^3$
Cantilever Young's modulus	$E_c = 176\text{ GPa}$
Effective elastic modulus	$E^* = 10.4\text{ GPa}$
Static bending stiffness	$k = 2.0\text{N/m}$
1st natural frequency	$f_1 = 52.4\text{kHz}$
Q factor (in air)	$Q = 66.7$
Hamaker constant (Si-HOPG)	$A = 2.96 \times 10^{-19}\text{ J}$
Intermolecular distance	$a_0 = 2.0\text{ \AA}$

4. 비선형 응답

일반적인 AFM 탭핑모드는 단안정 영역에서 작동을 하며 이에 따라 본 연구에서는 우선 단안정 영역에서의 비선형 특성을 살펴보았다.

Table.1 의 시스템 파라미터를 이용하여 비선형 연속해 프로그램인 AUTO 에서 계산한 결과는 Fig.7 과 같다. 각각 응답의 진폭과 위상은 Fig.7 에 나타난 바와 같고, 본 프로그램의 계산에는 일반적인 선형 가진 실험으로부터 계산한 가진 진폭 값 ($\bar{y} = 0.0145$)을 사용하였다.

앞선 실험 결과(Fig.2)와 비교할 때 해석 결과에서도 진폭 및 위상에 불연속 점과 점프 현상이 나타나고, 해석에서는 안정 응답에 추가하여 불안정 해까지도 구할 수 있는 장점이 있다. Fig.7 에서 보면 진폭 응답은 가진 주파수가 증가함에 따라 연화(softening)되다가 본격적으로 팁-시료 접촉영역에 들어서면 진폭 응답이 강화(hardening)되는 특성이 있다. 이러한 연화/강화 응답을 보이는 데는 응답 가지(branch)의 주기적 접힘(periodic-fold) 또는 안장점(saddle-node) 분기 [13]가 점 SN1-SN4 에서 일어나는 것으로 파악할 수 있다. 이 때 각 분기점에서는 안정 주기해와 불안정 주기해가 서로 바뀌는 것으로 볼 수 있다. Fig.7 역시 Fig.2 와 마찬가지로 이력현상이 관찰된다. 이러한 현상이 전형적인 단안정 영역에서의 응답이다. 이때 연화 비선형 응답은 반테르발스힘에 기인한 인력에 의한 것이고, 강화 부분의 응답은 나노범위에서의 접촉에 기인한다고 볼 수 있다.

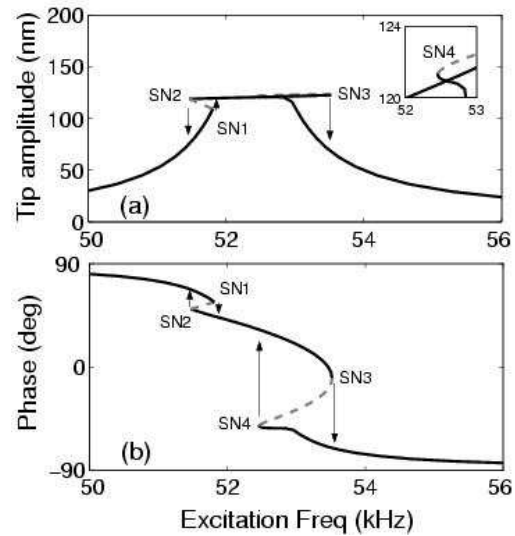


Fig. 7 The response prediction in monostable region using periodic solutions continuation and stability routines in AUTO. Solid/dotted lines indicate stable/unstable solutions, respectively. In (a), tip amplitude indicates the peak-to-peak tip oscillation amplitude of the microcantilever. In (b), phase between the first harmonic of response and the base excitation is computed in AUTO

해석 결과 진폭과 위상에서는 실험적으로 관찰한 응답과 매우 유사한 것을 알 수 있다. 실험에서와 마찬가지로 공진주파수 아래에서부터 점차로 가진 주파수를 증가시키면 응답은 안정 주기해를 따라가다가 분기점(Fig.7 의 SN1, SN3)을 만나게 되면 다른 안정 해로 점프하게 된다. (실험결과 Fig.2 의 J1, J3 에 해당) 이와 유사하게 가진 주파수를 점차로 감소하면 해석 결과에서도 다른 분기점(Fig.7 의 SN4, SN2)이 나타나고, 실험결과에서는 분기점에서의 진폭 점프(Fig.2 의 J4, J2)가 관찰이 된다. 이와 같이 진폭의 응답과 점프의 위치에 대해서 검토해보면 이론과 실험 사이에 아주 잘 일치 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 위상의 경우는 계산된 응답과 실험에 의한 응답의 차이가 현저함을 볼 수 있다. 이 차이는 접촉/탭핑하는 동안의 복잡한 동적 메커니즘 및 에너지 소실과정 적절히 모델링 되지 않은 것으로 추측할 수 있다.

5. 결론

결론적으로 팁과 시료 간의 상호력은 기본적으로 팁-시료 간격에 의존하는 비선형력이기 때문에 팁의 진동 응답 역시 팁-시료 간격에 따라

달라지는 비선형 특성을 가지게 된다. 본 연구에서는 일반적으로 적용되는 단안정 영역에서의 실험결과를 바탕으로 이 때 발생하는 비선형 특성을 반데르발스힘과 DMT 접촉 모델을 통하여 설명하였다. 이러한 모델과 AUTO 프로그램을 통한 해석 결과, 각 비선형 응답의 특성(포화응답, 불연속점, 점프, 응답이력 등)의 원인을 진단함과 동시에 실험과 이론의 정확한 정량적 비교가 가능하였다. 그러나 위상 부분에서의 실험과 이론 결과의 차이로부터 접촉/탭핑 구간에서는 좀 더 개선된 모델이 필요함을 알 수 있다.

참고문헌

- (1) G. Binnig, C. Gerber, C. Quate, 1986, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters*, Vol.56, pp. 930~933.
- (2) G. Haugstad, R. R. Jones, 1999, "Mechanisms of dynamic force microscopy on polyvinyl alcohol: region-specific non-contact and intermittent contact regimes," *Ultramicroscopy*, Vol.76, pp. 77~86.
- (3) P. J. de Pablo, J. Colchero, M. Luna, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, 2000, "Tip-sample interaction in tapping-mode scanning force microscopy," *Physical Review B*, Vol.61, 14179.
- (4) M. Lantz, Y. Z. Liu, X. D. Cui, H. Tokumoto, S. M. Lindsay, 1999, "Dynamic force microscopy in fluid surface and Interface Analysis," *Surf. Interface Anal.*, Vol.27, pp. 354~360.
- (5) A. San Paulo, R. Garcia, 2000, "High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes," *Biophysics Journal*, Vol.78, pp.1599~1605.
- (6) X. Chen, M. C. Davies, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, P. M. Williams, N. A. Burnham, 2000, "Optimizing phase imaging via dynamic force curves," *Surf. Sci.*, Vol. 460, pp.292~300.
- (7) R. Garcia, A. San Paulo, 2000, "Dynamics of a vibrating tip near of in intermittent contact with a surface," *Physical Review B*, Vol.61, R13381.
- (8) R. Garcia, A. San Paulo, 2000, "Amplitude curves and operating regimes in dynamic atomic force microscopy," *Ultramicroscopy*, Vol.82, pp. 79~83.
- (9) B. Anczykowski, D. Kruger, K. L. Babcock, H. Fuchs, 1996, "Basic properties of dynamic force spectroscopy with the scanning force microscope in experiment and simulation," *Ultramicroscopy*, Vol.66, pp. 251~259.
- (10) L. Nony, R. Boisgard, J. P. Aime, 2001, "Stability criterions of an oscillating tip-cantilever system in dynamic force microscopy," *Eur. Phys. J. B*, Vol. 24, pp. 221~229.
- (11) B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, 1975, "Effect of Contact Deformation on the Adhesion of Particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.53, pp.314~326.
- (12) L. Meirovitch, 1997, "Principles and Techniques of Vibration," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- (13) J. Guckenheimer, P. Holmes, 1991, "Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields," Springer, Berlin.