

## $V_2O_5$ 나노선의 나노 구조 분석

이형동, 피성훈, 장유진, 김규태, 박성준\*, 김용관\* 하정숙\*

고려대학교 전기공학과, 고려대학교 화학공학과\*

### Nano-structure Analysis on $V_2O_5$ Nanowires

Hyung-Dong Lee, Sung-Hoon Pieh, Yu-Jin Chang, Gyu-Tae Kim, Sung-Joon Park\*, Yong-Kwan Kim\*,  
Jeong-Sook Ha\*

Department of Electrical Engineering, Korea University, Department of Chemical & Biological Engineering,  
Korea University\*

$V_2O_5$  나노선의 구조 분석을 위해 STM(Scanning Tunneling Microscopy)과 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 단일  $V_2O_5$  나노선의 이미지를 얻었다.  $V_2O_5$  나노선은 상온에서 ammonium metavanadate( $NH_4VO_3$ )와 양이온 교환수지(DOWEX50×8-100)를 2차 증류수에 섞어 합성하였다. STM 시료는 3-APS(3-aminopropyltriethoxysilane)를 전 처리한 실리콘 기판에  $V_2O_5$  나노선을 올려 만들었고, TEM 시료는 200 mesh/copper 그리드에 침전시켜 준비하였다. STM과 TEM의 결과로부터  $V_2O_5$  나노선의 기하학적 단면이  $1.5nm \times 10nm$ 에 거의 근사하는 것을 확인하였으며 두 이미지의 비교를 통해  $V_2O_5$  나노선의 표면상태에 대해 논의하였다.

**Key Words** :  $V_2O_5$  나노선, STM(Scanning Tunneling Microscopy), TEM(Transmission Electron Microscopy)

### 1. 서론

합성된 나노선, 나노튜브와 같은 1차원 나노 구조에서 전기적, 광학적 특성을 얻을 수 있다는 것은 매우 흥미로운 일이다. 이러한 1차원 나노 구조를 이용한 전계효과 트랜지스터[1,2,3], 정류 다이오드, 광전자 소자로서의 응용[4]을 위한 실험이 활발히 진행되고 있다. 나노 크기의 소자에서 새롭게 나타나는 여러 현상들을 설명하고 새로운 형태의 나노 소자로서의 역할을 넓히기 위해서는 나노선, 나노튜브의 고유한 성질을 아는 것이 매우 중요하다. 1차원 나노 구조 중에서 매우 높은 전류밀도[5]를 가질 수 있는 탄소나노튜브는 이미 여러 영역에서

응용을 위한 실험이 진행되고 있다. 하지만 탄소나노튜브의 경우에는 지름과 chirality에 따라 금속성, 반도체성이 결정되고 균일하고 제어가능한 전자구조의 탄소나노튜브를 얻는 것이 어려워 특정한 형태의 순수한 튜브를 얻는 것이 현재 거의 불가능하다.[6,7] 그래서 균일한 구조의 나노선을 얻는 것이 매우 중요하다.  $V_2O_5$  나노선은 높이 1.5 nm, 폭 10nm, 길이 수  $\mu m$ 를 가지는 것으로 알려져 있어 구조적 균일성의 측면에서 매우 뛰어나다.[8,9] 구조와 전기적 특성과의 밀접한 관계를 고려할 때 우리는 나노선을 이용한 응용에서 더 정확한 해석을 할 수 있게 될 것이다.[10] 본 연구에서는 STM(Scanning Tunneling Microscopy)과

TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 얻은  $V_2O_5$  나노선의 이미지를 비교하여  $V_2O_5$  나노선의 표면상태에 대해서 논의할 것이다.

## 2. 실험

$V_2O_5$  나노선은 상온에서 ammonium meta vanadate( $NH_4VO_3$ )와 양이온 교환수지(DOWEX 50×8-100)를 2차 증류수에 섞어 합성하였다.(그림 1)[11] STM 시료는 두 가지 방법으로 준비하였다. 첫 번째 방법은 Si/SiO<sub>2</sub> 기판 위에 3-APS (3-aminopropyltriethoxysilane)를 이용하여 SAM (Self-Assembled Monolayer)층을 만들고 그 위에  $V_2O_5$  나노선을 올렸다.(그림 2)  $V_2O_5$  나노선을 SAM층 위에 올릴 때는  $V_2O_5$  용액 속에 3-APS를 전 처리한 기판을 충분한 시간동안 담가 놓는다. SiO<sub>2</sub> 표면에 APS를 전 처리하는 목적은 SiO<sub>2</sub> 표면에 양으로 대전된 암모늄 그룹을 만들어서 음극을 띠는  $V_2O_5$  나노선과의 흡착을 향상시키기 위해서이다.(그림 2)  $V_2O_5$  나노선의 표면은 수산기로 덮여있고, 이 수산기는 수성의 물질 속에서 떨어진 다. 결국 폐하지수(pH) 2에서 평균적으로 각각의  $V_2O_5$  단위체들은 약 -0.3의 부분 전하를 띠게 된다.[12]  $V_2O_5$  나노선의 표면이 음전하를 가지는 성질을 이용하여  $V_2O_5$  나노선을 Si/SiO<sub>2</sub> 위에 APS 전 처리한 기판에 쉽게 올릴 수 있게 된다. 두 번째 방법은 Si 위에 Ti와 Au를 10nm와 20nm를 각각 열 증착시킨 후에 스핀-코팅을 이용하여  $V_2O_5$  나노선을 올렸다.(그림 3a)  $V_2O_5$  나노선의 스핀-코팅은 3500[rpm]에서 40초간 행했다. 20초 동안은  $V_2O_5$ 가 흡착되었고 나머지 20초 동안은 2차 증류수로 세척을 했다.(그림 3b) Ti를 Si 기판에 올리는 이유는 Au와 Si 사이의 접착을 좋게 하기 위해서이다. Au를 20nm 이상 증착시켰을 경우에는 Au 박막 표면의 굴곡이 4nm이상이 되어서 STM의 피드백회로가 보정할 수가 없게 되기 때문에 ~20nm 정도의 얇은 박막을 증착하였다. TEM 시료는 두 달 동안 성장한  $V_2O_5$  나노선을 200 mesh, copper 그리드에 침전시켜 준비하였다. TEM을 이용하기 위한 나노선 시료를 준비할 때 높은 등급의 시료를 준비하기 위해서는 300mesh 이상의 그리드를 사용해야 하지만, 2개월 이상 된  $V_2O_5$  용액에서

검출한  $V_2O_5$  나노선은 점성액과 함께 검출되기 때문에 200 mesh 그리드를 사용할 수 있었다.

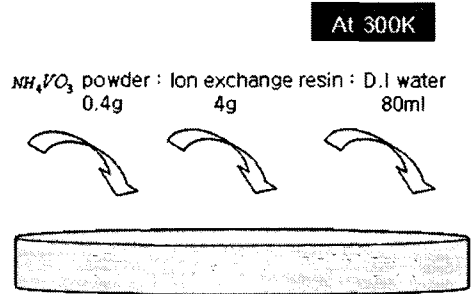


그림 1.  $V_2O_5$  합성

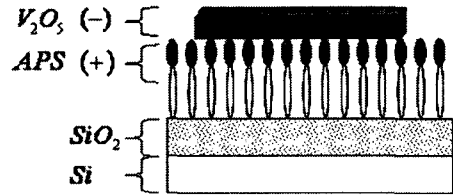


그림 2. SiO<sub>2</sub> 층에 APS 처리한 후  $V_2O_5$  증착

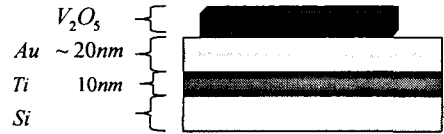


그림 3a. Ti, Au 증착 후에 스핀-코팅한  $V_2O_5$

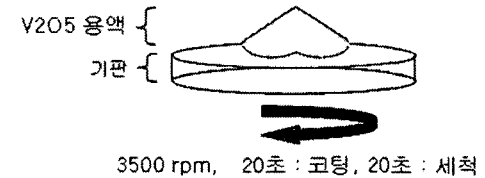


그림 3b.  $V_2O_5$  스핀-코팅 공정

STM과 TEM 실험과정은 다음과 같다. 탐침과 시료 사이에 전압을 인가하고 터널링 전류를 일정하게 유지시킨다. 탐침을 시료 표면 위에서 움직이면서 일정하게 유지되는 터널링 전류를 이용하여 표면의 형상을 얻을 수 있다. 기판에 SAM층을 형성시켜  $V_2O_5$ 를 올린 시료는 SAM층 때문에 인가 전압의 크기를 3V ~ 5V 범위에서 정하고 터널링

전류를 0.5nA 근처로 유지하면서 실험하였다. Au를 증착하여 준비한 시료는 시료의 전도성을 높게 하여 Scanning Tunneling Spectroscopy를 얻기 위한 기술적 전 단계로 준비하였다. 이 시료는 인가전압을 0.3V ~ 0.7V 범위에서 정하고 터널링 전류를 0.25nA 근처에서 유지하도록 하여 실험을 했다. (그림 6)의 TEM 이미지 (a), (b)는 각각 가속 전압을 155kV, 47kV에서 실험을 했다. (그림 6a)의 회절 이미지는 10kV에서 얻은 것이다.

### 3. 결과 및 고찰

SiO<sub>2</sub> 위에 SAM 층을 만들어 실험한 결과가 (그림 4)이다. 인가전압을 3V, 터널링 전류를 0.5nA로 정하여 실험을 했다. 이미지의 크기가 180nm×180nm 이기 때문에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 폭이 대략 ~20nm인 것을 확인할 수 있다. (그림 4)의 작은 이미지는 같은 지점을 240nm×240nm 크기로 얻은 것이다.

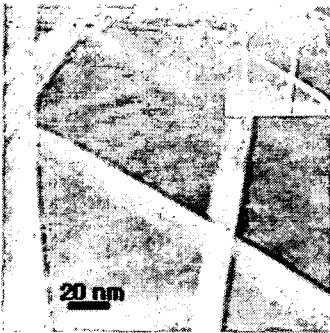


그림 4. SAM층 위의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> STM 이미지 (3V, 0.5nA, 180nm×180nm)

Au위에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 스핀-코팅하여 얻은 실험결과 (그림 5)이다. 인가전압을 0.5V, 터널링 전류를 0.25nA로 정하여 180nm×180nm 영역을 실험했다.

이 시료의 Au 표면이 울퉁불퉁한 것을 확인할 수 있다. 이것은 Au와 Ti를 얇게 증착시켰을 경우 Si 표면의 굴곡이 그대로 Au로 전사된 것처럼 보인다. Au를 보통 200nm 이상 증착시켰을 경우 Au의 표면 굴곡이 4nm 이상이 되어 STM의 피드백 회로가 터널링 전류를 일정하게 유지할 수 있는 영역을 터널링 전류가 넘어가 버렸다. (그림 5)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 (그림 4)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 이미지와 비교해 선명하지 않은 것은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 위에서의 터널링 전류와 Au 표면

에서의 터널링 전류 차이가 크지 않기 때문이다. (그림 5)의 작은 이미지는 같은 지점을 300nm×300nm 크기로 얻은 것이다.

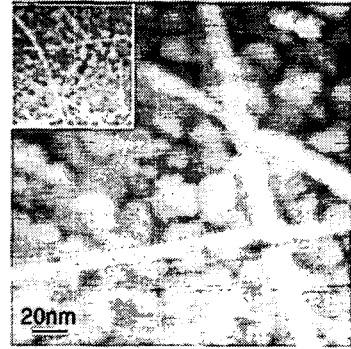


그림 5. Au 위의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> STM 이미지 (0.5V, 0.25nA, 180nm×180nm)

(그림 6b)에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 외에 주위에 약간의 점성액이 묻어 있는 것을 확인할 수 있다. (그림 6a)에서 ~20nm 보다 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 폭이 크게 관찰되는 것은 점성액이 한 요인이 될 수도 있다. 다른 요인으로 단일 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선이 여러 개가 뭉쳐 폭과 두께가 가끔씩 일정하지 않은 경우를 관찰 할 수 있다. 단일 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선도 4개의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>원자 층이 쌓여 이루어지기 때문에 그 폭과 두께가 드물게 다를 수 있다. (그림 6a)의 회절 이미지를 보면 비정질성을 나타내는데 이것은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선의 표면 때문에 나타나는 것이다. (그림 7)은 같은 시료의 HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)으로 관찰한 결과이다. (그림 7a)에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선의 내부는 결정성을 이루고 표면은 비정질성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. TEM 이미지에서 어둡게 나타나는 곳은 전자가 회절되어 직진하지 못하는 곳으로 밝고 어두운 영역을 구별할 수 있는 것은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 내부에 전자의 진행이 일정한 층이 존재하는 것을 의미한다. 곧 앞서 언급했듯이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선이 여러 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 원자층으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. (그림 7b)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선 내부에서 어두운색으로 나타나는 선모양은 (그림 4)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선의 밝은 색과 어두운 색으로 나타나는 곳과 비교할 수 있다. (그림 7b)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노선에서 어두운 부분은 (그림 4)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

나노선에서 어두운 부분과 대응될 것으로 예상된다. 곧 (그림 4)의 어두운 부분의  $V_2O_5$  나노선 결정구조에서 전자의 상태밀도가 낮다는 것을 알 수 있다.

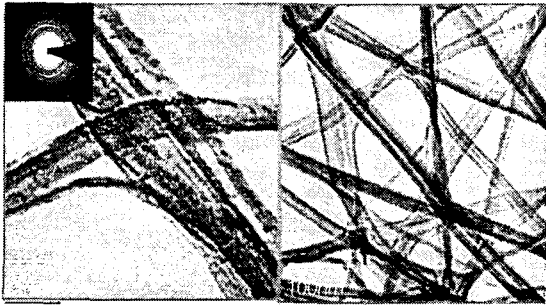


그림 6.  $V_2O_5$  TEM 이미지

표면의 형태가 모두 같고 내부의 결정구조에서 차이가 나더라도 터널링 전류는 달라질 수 있다는 의미이다.

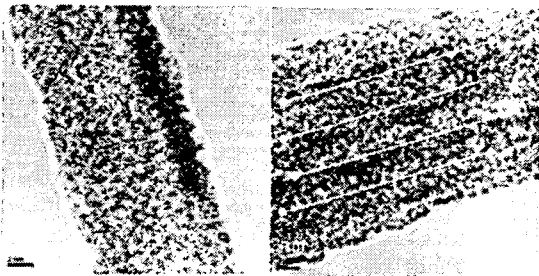


그림 7.  $V_2O_5$  HRTEM 이미지

#### 4. 결론

우리는  $V_2O_5$  나노선의 단면적이 대략 높이 1.5nm, 폭 10nm 인 것을 확인할 수 있었고  $V_2O_5$  나노선의 구조가 여러  $V_2O_5$  원자층으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 또한 나노선이 탄소나노튜브에 비해 높은 직선성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 단일  $V_2O_5$  나노선의 STM 이미지를 얻기 위해 사용한 Au 표면이 울퉁불퉁한 것은 Si의 표면이 전사된 결과이다. STM이 모든 원자 현미경 중에서 수직 분해능이 가장 뛰어나기 때문에 시료의 표면을 평평하게 만드는 것이 아주 중요하다. STM 이미지는  $V_2O_5$ 의 표면의 상태밀도

를 나타내고 TEM 이미지는 주로 내부의 결정구조를 나타내기는 하지만 앞으로 연구가 더 진행되면  $V_2O_5$  나노선의 결정구조와 전기적 특성을 더 정확히 관련지어 생각할 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-042-C00017)

#### 참고 문헌

- [1] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, 393, 49.
- [2] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2447.
- [3] G. T. Kim, J. Muster, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1875.
- [4] Gang Gu, M. Schmid, Po-Wen Chiu, A. Minett, J. Fraysse, Gyu-Tae Kim, S. Roth, M. Kozlov, E. Munoz, R. H. Baughman, *nature materials*, **2003**, nmat880.
- [5] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science* **1998**, 280, 1744.
- [6] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London **1998**
- [7] H. T. Soh, C. F. Quate, A F. Morpurgh, C. M. Marcus, J. Kong, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 627.
- [8] T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 669.
- [9] J. K. Bailey, G. A. Pozarnsky, M. L. Mecartney, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 2530.
- [10] J. Muster, G. T. Kim, V. Krstic, J. G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 420.
- [11] N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem, J. Lefebvre, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2758.
- [12] J. Livage, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 178-180, 999