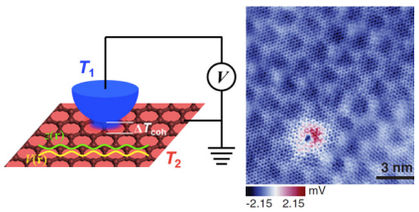
Seebeck Effect at the Atomic Scale

현실의 물질을 형성하는 기본 구성단위인 원자 수준의 미시세계를 양자역학은 파동함수로 성공적으로 기술하고 있다. 원자로 이루어진 물질 내에서 전자의 운동을 기술하는 파동함수에 접근 가능한 수단으로서 주사 터널링 현미경(Scanning Tunneling Microscope, STM)은 응집물질 물리학에서 매우 중요한 기여를 하였다. 이는 전자의 양자역학적 터널링을 이용함으로써 STM이 원자수준의 파동함수를 직관적인 실공간에서 영상화하는 능력 때문이다. 그렇다면 원자수준 파동함수에 대한 원리적으로 다른 접근법이 가능할까?

1821년 물리학자 Seebeck가 처음 발견한 열전효과(thermoelectric effect)가 제시하는 것은 전기전도성 물질 내에 온도차이가 존재할 때 전하를 띤 이동 가능한 입자와 열에너지의 상호작용을 통해 입자의 분포가 어떻게 결정되는지이다. 다른 온도로 정해진 서로 다른 물질을 접촉하게 되면 이러한 시스템의 열전효과는 열전도도(thermal conductivity) 및 계면열저항(thermal boundary resistance) 등이 열에너지의 전달과 더불어 나타나게 된다. 열확산(thermal diffusion)이 주도적인 경우 열전효과는 접촉하는 시스템으로부터 발생하는 전압을 통해 측정할 수 있다. 이때 발생하는 열전전압은 열전대(thermocouple) 온도계의 작동원리처럼 접촉하는 두 물질의 제벡계수의 합과 온도 차이의 곱으로 나타난다. 한쪽의 물질을 주사 터널링 현미경의 탐침으로 대체하여 반도체 p-n 접합에서의 열전효과를 측정하였을 때 전자 및 양공의 분포를 나노미터 수준에서 파악하는 것이 가능하다는 결과를 2004년 사이언스지에 게재한 바 있다.

연구팀에서는 주사 터널링 현미경 대신 원자력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 사용하여 열전전압을 평면공간에 대한 영상으로 조사하는 것이 가능함을 2013년 네이처 머티어리얼즈지에 게재한 논문을 통해 보였다. 해당 논문에서 열전전압을 2차원 영상화하는 기술적 진보를 통해 에피택셜 그래핀 물질시스템에 적용하여 열전전압이 국소 전자상태밀도(local density of states, LDOS)를 페르미에너지 준위 부근에서의 에너지에 대한 미분으로 반영함을 보였다. 더하여 격자 내의 원자 및 원자수준 결함의 영상을 시현하였다.



▲김용현 교수, 여호기 박사 연구팀이 원자수준 열전효과가 탐침-시료 계면을 통해 전하와 열에너지의 결맞은 수송의 작용으로 구현되는 원리를 실험과 이론으로 규명하였다.

이러한 결과로부터 탐침을 사용한 열전전압 측정에서 두 가지 핵심적인 질문을 제기할 수 있다: (1) 원자수준 파동함수가 어떠한 방식으로 기여하는가? (2) 온도의 역할은 무엇인가? 위의 질문들에 답하기 위하여 열전현상에 대한 물리를 중시계(mesoscopic scale) 혹은 그 이하의 원자수준으로 고찰하고 확장하고자 하였다.

연구팀의 결론을 요약하면, 탐침과 시료의 접촉계면을 통해 측정하는 열전전압은 고전적인 확산(diffusion)에 의한 기여와 결맞은(coherent) 기여의 합으로 나타낼 수 있다. 여기서 원자수준의 영상 또는 LDOS를 표현하는 것은 결맞은 기여분의 역할이다. 이러한 역할은 탐침-시료 계면을 통해 이루어지는 전자와 열에너지의 결맞은 수송의 곱으로 표현할 수 있다.

온도차이가 존재할 때 전자 또는 양공의 벌크 내 확산이 기여하는 부분은 탐침의 위치와는 원칙적으로 무관하다. 그러므로 제벡(Seebeck) 계수만을 고려하여 Mott 공식으로 근사할 수 있으며 거시적인 특성에 해당한다. 이에 반해 탐침-시료 사이의 나노 크기 접촉계면을 통한 열에 의한 전자의 결맞은 수송을 고려하면 제벡계수는 Landauer 공식으로 표현되고 탐침의 위치에 따라 변하는 미시적 특성에 해당한다. 이렇게 표현한 결맞은 제벡계수는 파동함수를 이용한 first-principles 계산으로 얻을 수 있다. 연구팀에서는 이론적인 고찰 및 실험결과와의 비교를 통해 제벡계수만을 고려해서는 원자수준 분해능을 보이는 열전전압 영상을 설명하기에 불충분함을 알게 되었다.

연구팀에서는 온도의 역할을 고찰하여 접촉계면에서 탐침과 시료의 열적 연결이 탐침-시료간의 반데르발스 상호작용 에너지와 대략 선형의 관계임을 제시하였다. 즉, 탐침-그래핀 계면에 형성되는 열적간극(heat transfer gap)은 반데르발스 작용과 대략적으로 반비례하며 이를 결맞은 제벡계수와 결합하여 고려할 때에만 원자수준 분해능 열전전압 실험 결과에 부합하는 이론적 결과를 얻을 수 있었다.

이 연구결과는 양자역학이 지배하는 미시세계에 실공간에서 접근 가능한 새로운 원리와 방법론을 제시하고 그 기제를 규명한 의미를 지닌다고 하겠다. 또한 원자수준 열전전압 영상 시뮬레이션 기법을 제시함으로써 추후 실험결과 해석의 기틀을 마련하였다.

이의섭(KAIST), 조상희, 여호기(KRISS), 김용현(KAIST), Phys. Rev. Lett. **112**, 136601 (2014).

Evidence of Disorder in Biological Molecules from Single Molecule Pulling Experiments

단백질이나 핵산 혹은 이들로 구성된 복합체는 생명의 기본적인 구성단위다. 고전적인 생물학 실험에서는 이들 생체고분자의 개별적 특성을 이해하기 위해 흔히 앙상블 실험을 수행하고 그 결과를 분석해 왔다. 플라스크에 담긴 용액 내에 존재하는 다수의 동일분자들이 갖는 특성의 기대치를 얻고, 이를 개별분자들의 특성을 파악하자는 것이 주목적이다. 하지만 앙상블 실험에서 얻은 분자들의 평균적 성질로부터 개별분자가 갖는 성질을 유추할 수 있으려면 실험하는 샘플이 균일해야 한다. 즉 단일 분자수준에서 어떤 분자를 관측하든지 물리적으로 혹은 생물학적으로 유의미한 시간 안에서 같은 성질을 가지고 있어야 한다. 즉 샘플 자체의 균일성이 보장되어야 한다. 유리로 대표되는 비결정성 물질인 경우는 이 완시간이 너무 느려서 실질적으로 샘플이 불균일한 경우에는, 앙상블 평균과 개별분자의 특성은 전혀 다를 수가 있다. 예를 들어, 빨간 공과 파란 공이 섞인 주머니에서 공을 무작위로 표본추출하고 나서 얻은 평균값에 따라 주머니 안에 있는 공은 보라색이라고 결론을 내리는 것과 같은 이치다. 보라색은 평균값이 될 수는 있을지언정 개별 공의 색과는 거리가 멀다. 개별 공의 색깔은 파란색 아니면 빨간색이지 보라색이 아니다.

지난 10여 년 동안에 단일분자실험이 생물학연구에 도입이 되면서 기존 생물학 실험에서는 관측이 불가능하던 것들이 가능해졌다. 나노미터 크기의 단백질이나 핵산의 개별 분자 동역학을 실시간으로 관측할 수도 있으며, 이들 분자에 직접 외력을 가해서 분자의 구조에 변형을 시키고 그에 따른 이완동역학을 분석할 수도 있다. 놀라운 것은 이렇게 단일분자실험을 통해 관측한 생체고분자들이 동역학적 불균일성을 가지고 있다는 사실이다.

현재 많은 생물물리의 생체분자이론 및 통계분석방법은 과거 통상적인 앙상블 실험에 맞춰서 정립되어 있다. 아미노산의 특수한 서열로 정의되는 단백질은 생물학적 기능을 가진 유일한 구조로 가역적이고 재빨리 접힌다는 안핀센의 열역학가설(혹은 안핀센의 도그마)은 같은 아미노산 조성을 가진 단백질의 앙상블은 균일한 샘플이라고 암묵적으로 가정한다. 하지만 실제로 단일분자실험을 통해서 개별분자의 움직임을 관측해 보면 불균일한 경우가 많다. 마치 각각의 분자들이 초기조건에 대한 기억을 가진 것처럼 관측시간 동안에 느리게 움직이는 분자는 지속적으로 느리게 움직이고 빠르게 움직이는 분자는 계속 빠르게 움직인다. 분자모터인 키네신이나 RecBCD의 움직임을 실제 관찰해 보면 이와 같은 동역학적 불균일성의 존재는 자명해진다. 물리적으로 유의미한 시간 동안에 이들 분자들은 위상공간의 특정 도메인에서 빠져 나오지 못하고 오래 머물러 있는 경우, 어느 도메인에 머무느냐에 따라 분자마다 가지는 동역학적 패턴이 모두 다르게 발현이 될 것이다. 지난 10여 년간 생물물리 실험에서는 이러한 관측들이 조심스럽게 보고되어 왔지만 단지 재미있는 관측이라거나 상황이 좀 더 좋지 않은 경우에는 잘못된 실험이라는 평가를 받아 왔다.

단일분자 힘 분광학(single molecule force spectroscopy)에서는 개별분자나 복합체에 시간에 따라 일정하게 증가하는 외력을 가함에 따라 이들 분자구조가 와해되는 순간의 외력의 분포를 이론적으로 얻은 외력의 확률분포함수 $P(f)$와의 비교를 통해서 개별분자의 특성을 정량화한다. 생체분자 샘플의 균일성을 가정하고 유도된 통상적인 단일분자 힘 분광학의 외력 분포함수는 $P(f)=\exp(f-e^f)$와 같은 꼴의 굼벨 분포(Gumbel distribution)를 이루는 것으로 제안이 되어 왔고 지난 10여 년간 수많은 실험 데이터의 해석에 이용되어 왔다.

그러나 샘플 내에 존재하는 생체고분자들이 다양한 상태를 가지고, 각 상태 사이를 특정한 전이속도를 가지고 옮겨간다. 관측시간 동안에 분자가 각 에너지 상태들을 빠른 속도로 자유롭게 옮겨 다닐 수 있다면 이들 상태의 평균적인 특성을 얻게 되겠지만, 그 반대의 경우는 초기조건이 어디냐에 따라 전혀 다른 특성이 측정된다. 전자의 예와 같이 개별분자의 동역학이 빨라서 샘플의 무질서도가 어닐링이 되어 있는 경우(annealed disorder)에는 $P(f)$가 굼벨 분포를 이루지만, 후자의 샘플처럼 분자 자체의 내부 운동 시간이 외력에 의해 분자가 와해되는 시간보다 느린 경우, 따라서 무질서가 상대적으로 고착화되어 있는 경우(quenched disorder)에는 큰 힘의 영역에서 $P(f)$에 기다란 꼬리가 나타난다.

본 논문은 기존 단일분자 힘 분광학 이론에 동역학적 불균일성의 효과를 고려하여 새로운 $P(f)$를 해석적으로 유도하고, 새로 얻어진 $P(f)$를 통해 기존 실험 데이터에 새로운 해석을 가했다.

앙상블 실험과 안핀센의 도그마에 의해 그동안 가려져 있던 생체고분자의 기초적인 사실들에 대한 베일이 단일분자 실험에 의해 하나둘씩 걷히고 있는 형국이다.

C. Hyeon(고등과학원), M. Hinczewski, D. Thirumalai(Univ. of Maryland), Phys. Rev. Lett. **112**, 138101 (2014).

Photoelectron Spectroscopic Imaging and Device Applications of Large-area Patternable Single-layer MoS_2 Synthesized by Chemical Vapor Deposition

박막 형태의 2-D 물질은 매우 얇고, 이로 인해 잘 휘어지며, 투명한 특성을 가지기 때문에 미래 전자 소재로 각광받고 있다. 최근 전이 금속 다이칼코게나이드(transition metal dichalcogenide) 중 MoS_2(molybdenum disulfide)가 연구되고 있다. MoS_2는 자체적으로 밴드갭을 가지며 단일층에서는 1.8 eV의 direct 밴드갭을 가지는 것이 특징이다.

2011년 단일층 MoS_2에 HfO_2 유전층을 적용하여 10^8의 On/Off 전류비를 가지는 FET(field effect transistor)의 연구 [Radisavljevic 외, Nature Nanotechnology **6**, 147-150 (2011)]가 보고되면서, MoS_2를 이용한 다양한 연구, 개발이 이루어지고 있다. 최근 박완서 박사과정(서울대학교)과 백재윤 박사, 신현준 교수(포항가속기연구소), 이탁희 교수(서울대학교)팀은 기존의 물리적 박리법이 가진 한계를 극복하기 위해 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 단일층 MoS_2의 대면적 성장에 성공하였다. [박완서 외 ACS Nano **8**, 4961-4968 (2014)]

연구진은 이렇게 성장된 박막에 대해 AFM, Raman spectroscopy와 같은 기본적인 물성 분석뿐만 아니라 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 구성 성분 및 성분비를 분석해내는데 성공했다. 또한, SPEM(scanning photoelectron microscopy)를 통해 200 nm 분해능을 가진 XPS 분석으로 다른 성분이 섞여 있거나 균일하게 MoS_2가 분포되었는지 여부에 대해서도 성공적인 결과를 얻어내었다. 또한, MoS_2를 성장하는 단계부터 고열에 견딜 수 있는 마스크를 사용하여 원하는 부분에만 MoS_2 단일층이 형성될 수 있도록 하였다. 이러한 패턴에 동조된 전극 마스크를 사용하여 간단하고 쉽게 많은 소자를 만들 수 있었다. 이러한 간소화를 통해 식각 및 리소그래피 등의 공정을 하지 않게 될 뿐 아니라, 그 과정에서 생기는 오염을 미연에 방지할 수 있게 되었다.

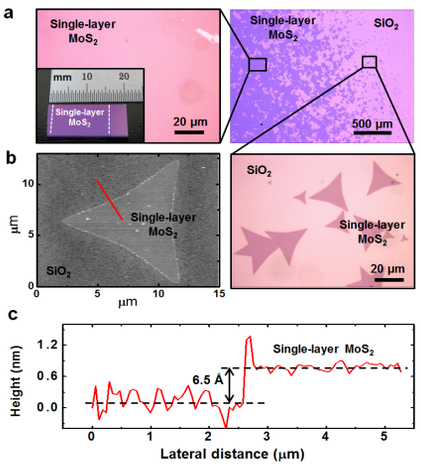


그림 1. (a) CVD를 이용하여 성장한 MoS_2의 광학 이미지 (b) AFM 이미지 (c) MoS_2의 단차데이터.

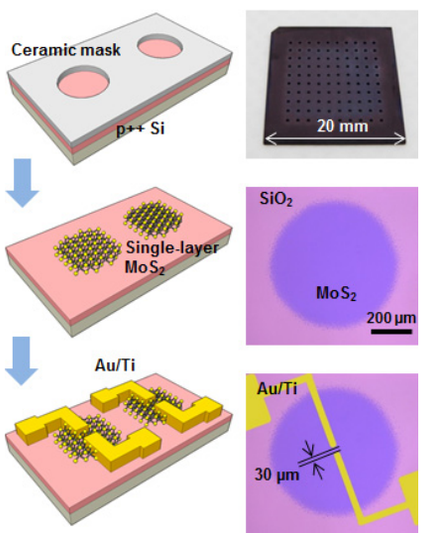


그림 2. 섀도우 마스크를 이용한 성장된 MoS_2를 이용한 FET 제작 공정도.

이러한 MoS_2 FET의 임계전압, 전하 이동도, On/Off 전류비와 같은 전기적 특성을 통계적으로 분석하였다 (그림 3).

본 연구에서는 단일층 MoS_2의 성장을 성공하였고, MoS_2에 대한 다양한 물성 분석을 통해 양질의 박막임을 확인하였고, 이를 기반으로 전자소자를 원하는 패턴으로 제작할 수 있음을 보였다. 이러한 연구 결과를 기반으로 성장 가능한 박막 반도체 물질의 물성 분석 및 활용을 위한 가능성을 제시하였다.

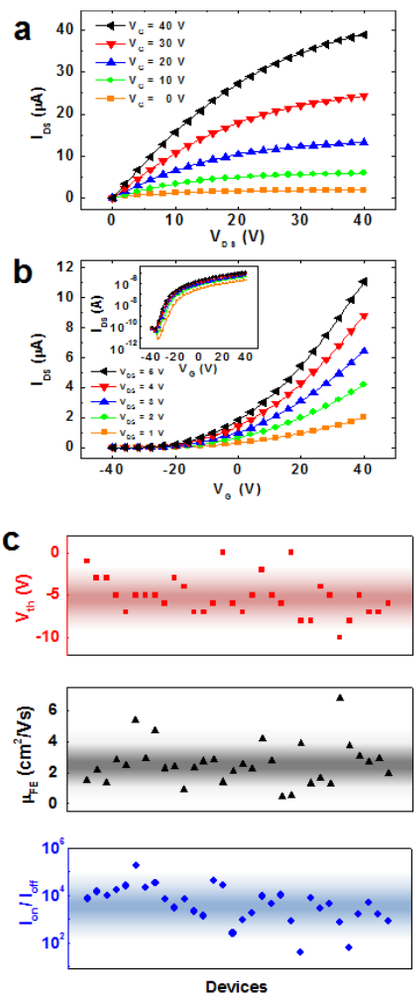


그림 3. (a) 서로 다른 게이트 전압에 따른 특성곡선 (b) 서로 다른 드레인 전압에 따른 전하 수송 곡선 (c) 임계전압, 전하 이동도, On/Off 전류비에 대한 통계 데이터.

박완서(서울대학교), 백재윤, 신현준(포항가속기연구소), 이탁희(서울대학교), ACS Nano **8**, 4961 (2014).