

AFM을 이용한 그래핀의 기계적물성 측정

이창구*
(성균관대학교)

1. 머리말

수나노미터에서 수백나노미터의 크기에 이르는 나노물질은 기존의 매크로스케일 물질에 비해서 격자구조나 화학적조성이 같더라도 물리적, 광학적, 화학적, 전기적, 기계적 물성이 현격하게 다르게 나타난다. 물질의 크기가 작아지면서 차원적인 한정이 이루어지게 되어 0, 1, 2차원으로 한정이 이루어질 때 각각의 차원에 따라서도 물성이 달라지게 된다. 이로 인해 나노물질의 물성에 관한 연구가 광범위하게 행해지고 있다. 이 물질들은 지극히 작은 크기로 인해 물성을 측정하는 방법에 있어서도 기존의 밀리미터 이상의 물질에 적용하던 방식과는 전혀 다른 새로운 방법들을 적용해야만 하게 된다. 최근에는 이들의 기계적 물성을 측정하는 방법에 있어서도 새로운 방법들과 도구들이 개발되어 왔다. 그 중에서도 원자현미경(AFM)을 이용하여 힘과 변형을 측정하는 방법들은 수나노미터정도의 크기를 가진 물질과 수나노뉴턴(nN)정도의 힘을 측정해야 하는 경우에 가장 적절하게 사용할 수 있는 도구로 생각 되어진다. 나노물질들 중에서 1차원, 2차원 물질로써 가장 활발하게 연구되는 물질은 탄소나노튜브와 그래핀이라고 할 수 있겠다. 이들은 공통적으로 흑연과 같은 탄소의 sp^2 결합으로 6각형의 벌집모양을 이루는 격자구조를 가지고 있

으며, 차이점은 탄소나노튜브가 원통형으로 말려 1차원 형태를 가지는 반면에 그래핀은 2차원 평면형을 가진다는 것이다. 탄소나노튜브는 1차원적인 형태를 지니고 있어 양끝단을 고정하고 잡아당기는 인장테스트에 의한 측정방법이 가장 유리할 것이다. 이러한 기대와 같이 2000년경에 탄소나노튜브를 두 개의 AFM의 끝단에 고정시켜 당김으로 인장변형을 가하면서 힘과 변형을 측정함으로써 그 기계적물성을 측정할 바가 있다(그림 1 참조). 이 방법에서 연구자들은 힘과 변형을 전자현미경으로 측정하였는데, 이는 전자현미경의 정밀도의 한계로 인해 정확한 기계적물성을 측정하는데 한계를 가지게 되었다. 하지만, 이후 MEMS장치를 이용하여 좀더 정밀한 물성치를 얻게 되었다(Peng, B. et al., 2008, Nature Nanotechnology, Vol.3, p.626).

탄소나노튜브와 달리 그래핀은 평면모양의 2차원 물질로써 나노튜브와 같은 방식으로의 측정이 지극히 어려운 형편이다. 그래핀은 2차원 물질이므로 직접적인 인장실험보다는 간접적인 인장실험을 통한 기계적 물성 측정이 바람직하다. 그래핀과 같은 박막형의 물질은 뾰족한 또는 뾰족한 인텐더로 박막의 가운데는 눌러 측정된 힘과 변형을 분석하는 나노인텐테이션방법과 균일한 압력을 박막에 가하는 부풀림(bulge) 방법이 유용한 것으로 보인다. 최근(2008년)에 AFM을

* E-mail : peterlee@skku.edu / Tel : (031)299-4844

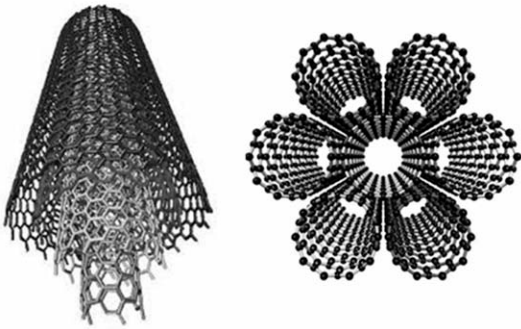
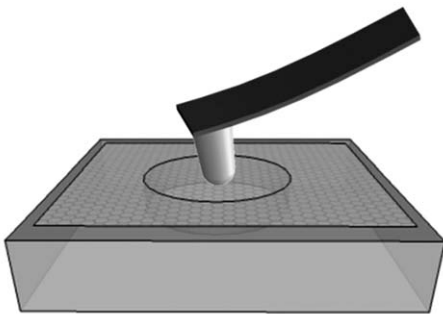
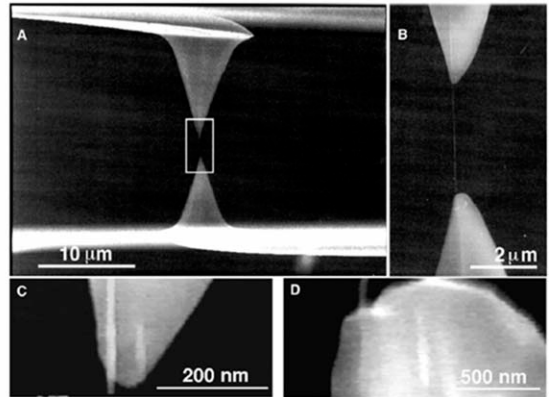
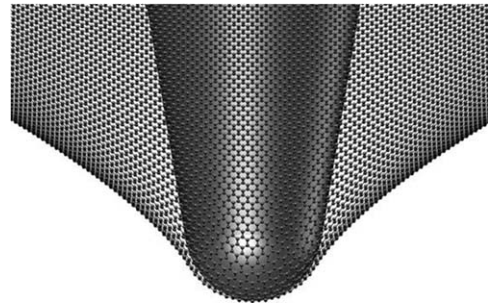


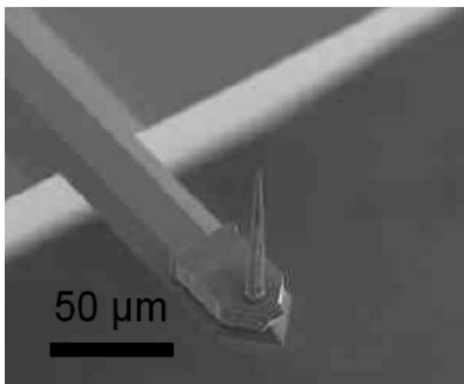
그림 1 탄소나노튜브와 AFM을 이용한 탄소 나노튜브의 기계적 물성 측정방법(Yu, M. et al., 2000, Science, Vol.287, p.637)



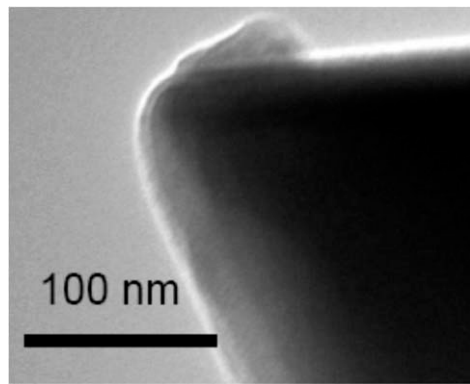
(a) 그래핀 indentation 모식도



(b) Indentation에 의해 인장 변형된 그래핀



(c) 다이아몬드 팁의 SEM 사진



(d) 다이아몬드 팁끝의 TEM확대사진

그림 2 AFM indentation을 이용한 그래핀의 기계적 물성 측정 방법(Lee, C. et al., 2008, Science, Vol.321, p.385)

이용한 나노인덴테이션방법으로 그래핀의 탄성 계수 및 파괴강도를 정밀하게 측정한 연구가 있어 이를 다음과 같이 소개한다. 이 방법은 이후로 그래핀과 같은 지극히 얇은 물질에 대해 정밀한 기계적 물성 측정에 사용되어지고 있다.

2. 그래핀의 기계적 물성 측정방법

그래핀의 기계적 물성은 그림 2와 같이 AFM팁으로 자유지지 그래핀의 중앙부분을 누르는 나노인덴테이션 방법으로 처음으로 측정되었다.

그래핀은 1 μ m 정도 직경의 구멍들이 배열을 이루며 무수히 파인 실리콘 기판에 스카치테이프를 이용한 기계적 박리법으로 구멍들 위에 자유 지지형태의 박막으로 만들어지게 된다. 이 박막들을 AFM 팁으로 중앙부분을 누르며 가해진 힘과 박막의 수직변형 값을 측정하여 이를 이미 유도되어진 공식에 적용하여 탄성계수와 파괴강도를 계산해 내게 된다. 이 때에 사용되는 AFM 팁은 다이아몬드로 만들어졌다. 기존에 AFM 팁으로 널리 사용되는 실리콘팁은 실제로 원자 한 층에 불과한 그래핀을 파괴하지 못하고 쉽게 부러지고 만다. 그래핀 한 층을 파괴하기 위해서는 대략 6~7 GPa 정도의 응력을 견뎌야 하는데 단결정 실리콘이 강한 편이기는 하나 이 정도의 응력을 견디지는 못한다. 이렇게 높은 응력을 견딜 수 있는 물질은 많지 않으며 다이아몬드는 비록 결점이 있을지라도 단결정일 경우 이 정도의 높은 응력을 견딜 수가 있다.

3. 그래핀의 기계적 물성

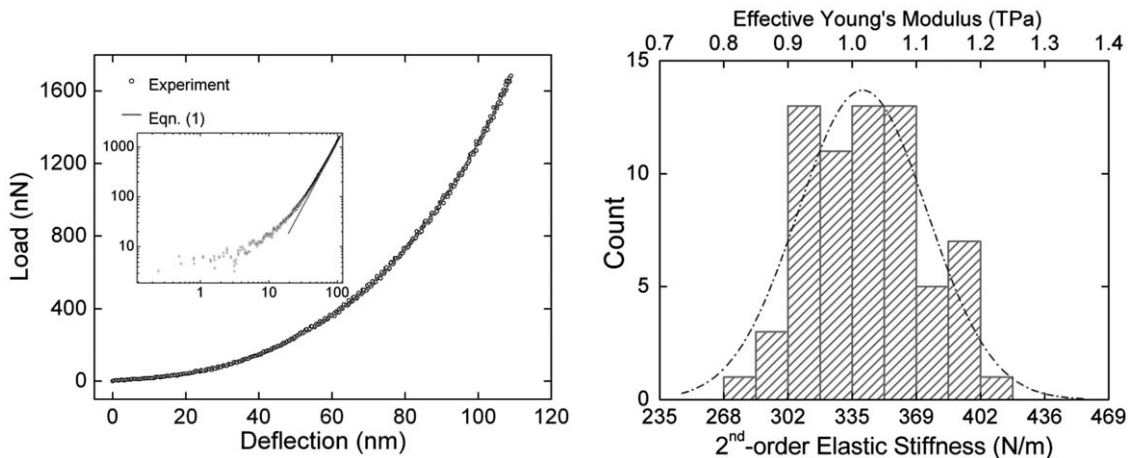
AFM 나노인덴테이션으로 얻어진 힘과 변형 데이터는 그림 3(a)와 같은 형태로 얻어지게 된다. 그래핀을 누름으로 인해 탄성변형되는 깊이는

약 100 nm 정도까지이다. 이보다 더 누르게 될 경우에는 그래핀이 파괴되고 만다. 또한 파괴되기 직전까지 눌렀을 때 힘은 약 1.5 마이크로뉴턴(μ N) 정도로 팁의 곡률반경에 따라 달라진다. 그림 3(a)의 작은 상자 안의 그래프는 큰 그래프를 로그 스케일로 표현한 것이다. 이 그래프는 그래핀을 AFM 팁으로 눌러서 변형을 가했다가 다시 힘을 제거할 때의 두 개의 그래프를 함께 그린 것이다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 두 개의 그래프에 아무런 차이가 없는데, 이는 그래핀이 파괴되기 직전까지 거의 완벽하게 탄성변형을 이루는 것을 알 수 있다.

이 탄성변형 실험에서 얻어진 힘과 변형량의 그래프를 아래 공식에 대입하여 탄성계수를 얻을 수 있다(그림 3(b) 참조). 계산에 사용된 공식은 다음과 같은 3차식의 형태를 갖고 있다.

$$F = \sigma_0 h (\pi a) \left(\frac{x}{a} \right) + E h (q^3 a) \left(\frac{x}{a} \right)^3 \quad (1)$$

여기서 F 는 힘, σ_0 는 초기응력, a 는 박막의 반경, x 는 박막의 변형량, E 는 탄성계수, h 는 박막두께, q 는 0.98의 상수값이다. 통계적 정확성을 위해 약 60여개의 데이터를 얻어 이를 통해서



(a) 탄성변형 그래프

(b) 통계적 탄성계수

그림 3 그래핀 탄성변형 측정(Lee, C. et al., 2008, Science, vol.321, p.385)

얻어진 평균탄성계수(Young's modulus)는 약 1 TPa이다. 그래핀은 원자두께 한 층인 2차원 물질이고 흑연에서 떼어내기 전 층간의 간격은 약 0.34 nm정도이다. 이 탄성계수를 얻는데는 이 층간의 간격값을 대입하였다. 하지만 실제로는 원자 한 층에 해당하는 그래핀 한 층의 두께를 정의하는 데는 물리적으로 볼 때 불편한 점이 있다. 따라서 탄성계수에 대한 기존의 3차원 매크로스케일 물질에 적용하던 단위인 N/m²(단위면적당 힘)를 사용하기 보다는 2차원 물질에 사용되는 탄성계수 단위인 N/m(단위길이당 힘)를 사용하는 것이 더 나은 것으로 여겨진다. 이 경우 탄성계수는 약 340 N/m 정도로 환산된다.

탄성 변형 실험 후 파괴강도를 구하기 위해 그래핀의 파괴부하를 측정하게 된다(그림 4(a)). 그림 4(a)에서 곡선의 끝부분에 있는 X자 표시는 파괴되었을 때는 데이터를 의미한다. 이 실험에서 곡률반경이 다른 두 개의 AFM팁을 사용하여 파괴부하를 측정한 결과 팁곡률반경이 작을 때, 낮은 부하에서 팁곡률반경을 클 때, 높은 부하에서 파괴됨을 볼 수 있다. 통계적으로 정확한 파괴강도를 얻기 위해 약 20개 정도의 그래핀박막을 파괴하여 파괴부하를 측정하였다(그림 4(b) 참조).

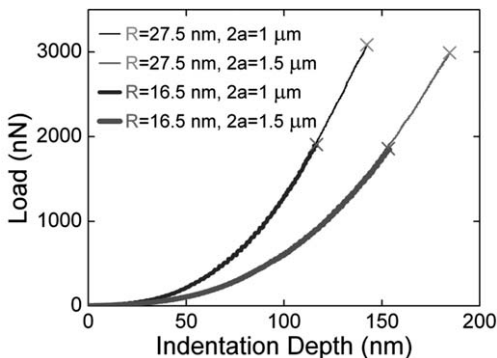
파괴강도를 구하기 위해서는 팁의 정확한 곡률반경을 아는 것이 중요한데 이 값은 TEM을 이용

하여 얻게 되었다. 이렇게 얻어진 파괴부하를 아래의 공식에 적용하면 파괴강도를 구할 수 있다.

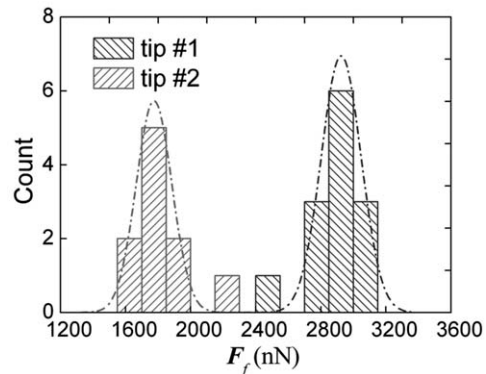
$$\sigma = \left(\frac{PE}{4\pi hR} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

여기서, σ 는 파괴강도, P 는 파괴부하, E 는 탄성계수, h 는 박막두께, R 은 팁의 곡률반경에 해당한다. 이 공식은 응력과 변형률사이를 선형관계로 가정하고 얻어진 공식이다. 이 공식을 적용하여 얻어진 그래핀의 파괴강도는 약 170 GPa 그리고 파괴시의 변형률은 약 15%가 된다. 여기서 15% 정도의 변형에서는 탄성이든 비탄성이든 일반적으로 응력과 변형률사이 비선형관계가 이루어지게 된다. 앞에서 탄성실험에서 그래핀은 파괴직전까지도 탄성변형 경향을 보임으로 미루어 그래핀은 파괴시에 비선형탄성파괴를 이룰 것으로 여겨진다. 또한 기존의 제1원칙 방법으로 계산된 값(일반적으로 100~120 GPa)에 비해 상당히 높은 값을 내는 것으로 보아 위의 공식으로 얻어진 파괴강도는 옳지 않은 것으로 보인다. 따라서 응력과 변형률사이 비선형관계를 가정하여 얻어진 위의 공식보다는 다음과 같은 비선형관계를 가정하여 파괴강도를 구하는 것이 옳다고 볼 수 있다.

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2 \quad (3)$$



(a) 탄성변형 후 파괴 그래프. R=AFM팁의 곡률반경, a=그래핀박막의 직경



(b) 여러 개의 그래핀박막 파괴실험에서 얻어진 파괴부하

그림 4 그래핀 파괴강도 측정(Lee, C. et al., 2008, Science, Vol.321, p.385)

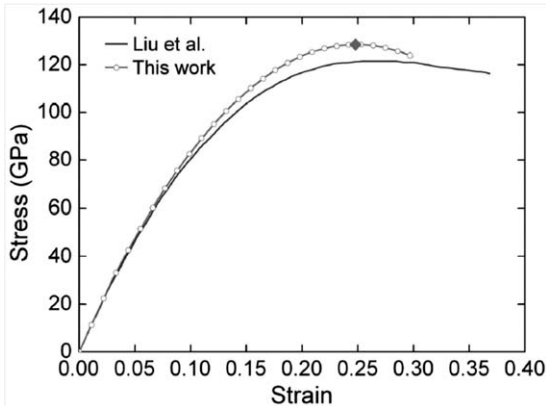


그림 5 그래핀의 비선형탄성변형 관계(Lee, C. et al., 2008, Science, Vol.321, p.385)

여기서는 D 는 비선형탄성계수이다. 이에 비선형관계를 가정하여 튼의 곡률반경과 파괴부하 그리고 탄성변형실험에서 얻어진 탄성계수를 유한요소법을 이용한 컴퓨터계산으로 처리하여 파괴강도 및 비선형탄성계수를 구한 결과 그림 5와 같은 결과를 얻게 된다. 이 계산에서 그래핀의 비선형탄성계수는 -2.0 TPa (또는 690 N/m)이며 파괴강도는 130 GPa (또는 42 N/m) 그리고 파괴변형률은 25%에 이른다.

여기서 그래핀의 파괴강도는 보통강철의 파괴강도(약 0.5 GPa)의 200배이상의 값을 가짐을 볼 수 있으며, 지금까지 강도가 측정된 모든 물질중에서 가장 강한 것으로 알려진다. 이렇게 강하고 탄성변형을 함에도 불구하고 25%의 높은 변형

률은 다른 어떤 물질보다도 높은 유연성이 있음을 알 수 있다. 그래핀의 이러한 뛰어난 기계적 물성은 흔히들 탄소원자들간의 sp^2 결합에 기인한다고 여겨지고 있다.

4. 맺음말

AFM을 이용한 그래핀의 기계적 물성은 위에서 보여진 바와 같이 아주 정밀하게 측정되어졌다. 위의 측정결과는 이후 여러 연구그룹에서 제 1원칙계산과 분자동역학계산을 통해서 상당부분 그 정확성이 검증되어졌다. 이를 통해서 AFM 나노인텐테이션 방법을 이용할 경우 아주 얇고 작은 물질을 비교적 용이하면서도 정밀하게 측정할 수 있음을 알 수 있다. 그래핀 이후 여러 종류의 2차원물질들이 연구되어지고 있는데, 이들에 대해서도 비슷한 방법을 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 이 실험을 통해서 얻어진 결론과 같이 그래핀은 지극히 얇으면서도 세상에서 가장 강하고 유연한 물질이다. 그래핀을 기계적 구조물이나 복합물질에 사용할 경우 기계적 물성을 높이 향상시킬 수 있어 이미 테니스 라켓이나 스포츠용품 등에 이미 상용화가 시작되었다. 앞으로 다른 구조물에도 광범위하게 사용될 것으로 생각되며 미래의 산업에 획기적인 변화를 가져올 것으로 기대된다. **KSNVE**