

工學碩士 學位論文

테라헤르츠 전자기 펄스를 이용한  
탄소나노튜브의 특성 분석에  
관한 연구

A Study on the Characterization of Carbon Nanotubes by  
Terahertz Spectroscopy

指導教授 全 泰 寅

2003 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

電 氣 工 學 科

金 根 柱

本 論文을 徐康의 工學碩士 學位論文으로 認准함

委員長：工學博士 朴 寬 秀 ㉠

委 員：工學博士 吉 暻 碩 ㉠

委 員：工學博士 全 泰 寅 ㉠

2003年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電氣工學科 金 根 柱

# 목 차

## Abstract

제 1 장 서 론 .....	1
1.1 연구 목적 및 배경 .....	1
1.2 연구 내용 및 방법 .....	3
제 2 장 테라헤르츠 시간영역 분광법 시스템 .....	4
2.1 테라헤르츠 시스템 구성 .....	4
2.2 송신부 및 수신부 .....	8
2.3 설치 및 조정 .....	11
2.4 데이터 수집 .....	14
2.5 교류전압을 이용한 테라헤르츠 이진신호 .....	16
제 3 장 측 정 .....	21
3.1 수분에 의한 테라헤르츠 전자기 펄스 .....	21
3.2 Thin 필름 측정 .....	22
제 4 장 탄소 나노튜브 .....	25
4.1 탄소 나노튜브 .....	25
4.2 탄소 나노튜브의 성장 및 배열 .....	27
4.3 탄소 나노튜브의 측정 결과 .....	30
제 5 장 결 론 .....	42
참고 문헌 .....	44

# A Study on the Characterization of Carbon Nanotubes by Terahertz Spectroscopy

*by Kim, Keun-Ju*

Department of Electrical Engineering  
The Graduate School of Korea Maritime University  
Busan, Republic of Korea

## Abstract

We have measured the absorption and dispersion of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) films using an optoelectronic THz beam system for THz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The angle-dependent conductivities of anisotropically aligned nanotube films, which were prepared by a mechanical squeezing with a bar coater, were also characterized. Samples

were prepared raw SWCNT and purified SWCNT, respectively.

As the frequency increases, the power absorption coefficient of SWCNT increases. Also, the power absorption shows maximum at parallel orientation of the film to the THz beam polarization and minimum at perpendicular orientation, which was explained by a 'wire grid' model indicating that SWCNTs were aligned. The refractive indices decrease with increasing frequency. This trend is similar to that yielded by lightly doped semiconductors. The real conductivities increase with increasing frequency in the low frequency ranges. This is not congruent with the simple Drude theory.

# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구 목적 및 배경

본 연구는 테라헤르츠(THz) 전자기 펄스를 이용한 탄소나노튜브의 특성 분석에 그 목적이 있다. 광도전 스위치 방법에 의해 테라헤르츠 전자기 펄스의 발생과 검출이 개발된 이래 이를 이용한 여러 물질의 특성 분석에 활용되어 왔다[1, 2]. 테라헤르츠 전자기 펄스는 Fig. 1에서와 같이 파장으로는 0.3 mm, 에너지로는 4 meV에 해당하는 원적외선 영역의 전자기파이다. 이러한 테라헤르츠 전자기 펄스의 가장 큰 특징은 빛의 장점인 직진성과 전파의 장점인 반사성을 모두 가지고 있어 기존의 IR이나 GHz 영역에서 측정이 불가능했던 반도체, 광학적 결정체, 그리고 전도성 폴리머 등 여러 물질의 특성 분석이 가능하다. 이러한 특성 분석은 테라헤르츠 시간 영역 분광법 (THz time-domain spectroscopy : THz-TDS)에 의한 것으로 THz-TDS 측정은 신호대 잡음비가 10,000:1로 기존의 어떠한 측정보다도 결과의 정확도가 높다. 또한, 펄스의 폭이 매우 짧아 얇은 박막 형태도 측정 가능하다는 장점이 있다[3-7].

탄소 나노튜브는 그 응용 분야가 무한한 재료이기는 하나 아직까지 응용에 많은 한계를 가지고 있다. 그 중 가장 큰 문제로는 아직까지 탄소 나노튜브의 특성 분석이 그다지 정확히 이루어지지 않고 있기 때문이다. 실제, 탄소 나노튜브의 성장 과정에서 탄소나노튜브가 자라는 위치마다 (in chamber) 도체의 성질을 가지기도 하고 반도체의 성질을 가지기도 하기 때문이다[8]. 또한, 정제 시 특성 변화에 대한 연구도 많이 이루어지지 않고 있다. 따라서, 본 논문에서는 테라헤르츠 전자기 펄스를 이용

하여 탄소 나노튜브의 특성을 분석하여 보았다. 탄소 나노튜브의 특성 분석을 위해 윈도우 위에 수십  $\mu\text{m}$ 의 필름 형태로 만든 시료를 측정하였으며 정제 과정에 따른 특성 분석을 위해 raw와 purified SWCNT (Single-walled carbon nanotube)의 두 종류를 측정하였다.

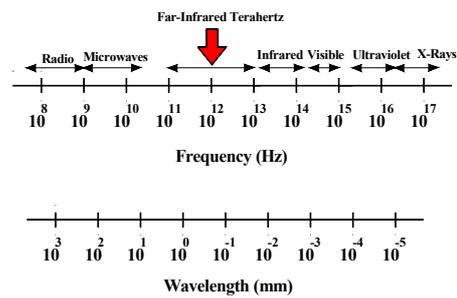


Fig. 1 The region of terahertz frequency

## 1.2 연구 내용 및 방법

이미 테라헤르츠 주파수 영역에서의 유리wa 도핑 되지 않은 실리콘에 대한 특성은 보고되었다[2, 9]. 특히 도핑 되지 않은 실리콘 웨이퍼는 테라헤르츠 영역에서 투명도가 매우 좋으며, 흡수율 또한 매우 작아 윈도우에 가장 적합한 재료로 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 특성을 이용하여 탄소 나노튜브를 유리기판과 실리콘 웨이퍼를 윈도우로 사용하여 특성을 분석하였다.

탄소 나노튜브를 정제하였을 경우의 특성을 분석하기 위해 불순물 함량이 약 15 wt%인 raw SWCNT와 정제과정을 거쳐 불순물이 거의 제거(<1 wt%)된 purified SWCNT의 두 나노튜브를 비교하였다. 나노튜브 내의 도체 성질을 확인하기 위해 철사 격자 효과(wire grid effect)를 이용하였다. 윈도우에 한 방향으로 정렬한 탄소나노튜브 필름을 테라헤르츠 전자기 펄스의 편광 방향과 나노튜브의 정렬 각도는 회전 장치를 이용하여 각각 수직, 45°, 수평의 각도를 주어 분석하였다. 또한, 습도에 대한 테라파의 영향을 최소화하기 위해 air tight dry box 안에 건조한 공기를 넣어넣었다[1, 10, 11]. 또한, 습도에 따른 공기의 굴절률의 변화를 보상하기 위해 외부에 초점거리 1 m의 렌즈를 설치하였으며 습도계를 설치하여 내부의 습도를 측정하였다.

특성 분석은 각 시료에 대한 흡수율, 굴절률, 도전을 및 anisotropy에 대하여 측정하였다.

## 제 2 장 테라헤르츠 시간 영역 분광법 (THz-TDS) 시스템

### 2.1 테라헤르츠 시스템 구성

Fig. 2.1(a)는 테라헤르츠 시스템을 간략하게 나타낸 것이다. 테라헤르츠 전자기 펄스의 발생과 검출을 위해 펄스 레이저를 사용하였다[11-13]. 사용된 펄스 레이저는 diode pumped 레이저를 이용한 Ti:Sapphire 펄스 레이저(KM labs product)를 사용하였다. Diode pumped 레이저는 532 nm의 파장을 가지며 보통 5 W의 'power mode'로 사용하여 최대의 출력을 얻으나 본 실험에서는 펄스의 안정화 및 레이저 출력에 따른 잡음을 줄이기 위해 4.5 W로 고정하여 사용하였으며 Ti:Sapphire 펄스 레이저는 90 fs, 820 nm의 파장, 86 MHz의 반복률을 가진다.

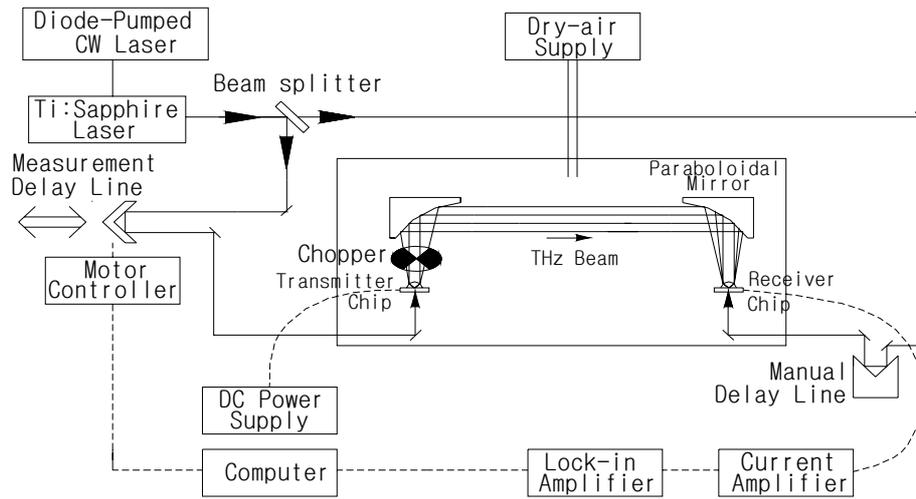
안정화된 레이저 펄스는 beam splitter를 사용하여 파워를 50:50으로 분리하였다. 분리된 레이저 펄스는 각각 송신기와 수신기에 도달하게 하였으며, beam splitter로부터 수신기에 이르는 두 경로의 길이를 동일하게 함으로써 같은 시간에 레이저 펄스가 수신기의 gate에 도달하게 하였다. 또한, 측정용 지연 선로에 이동에 의해 여기 레이저 펄스와 검출 레이저 펄스와의 시간적 차이가 발생하게 되며, 이를 스캐닝 함으로써 테라헤르츠 펄스를 얻을 수 있다.

Fig. 2.1(b)는 광전자 테라헤르츠 빔 시스템을 간략하게 나타낸 것이다. 타원 거울 사이의 거리는 각 초점거리의 두 배인 23.8 cm를 유지시켰으며, 테라헤르츠 전자기 펄스의 전 경로의 길이는 47.6 cm이다.

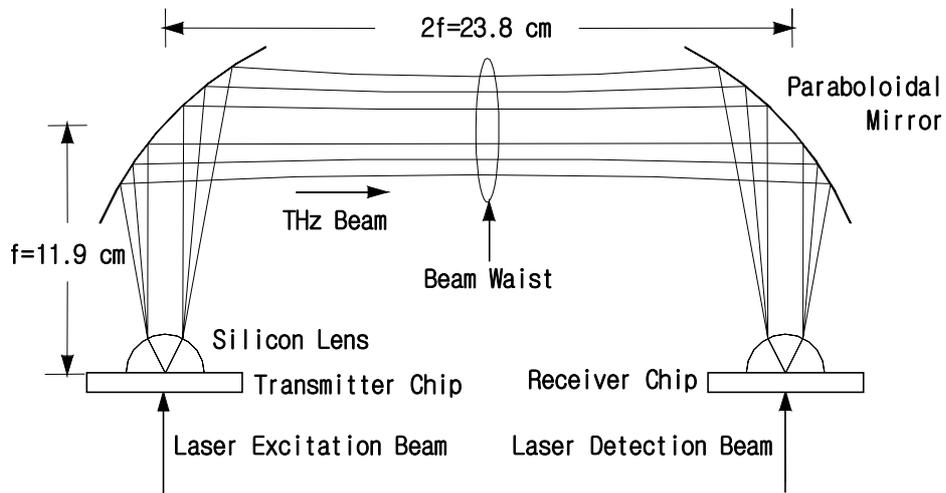
Fig. 2.1(c)~(d)는 테라헤르츠 시스템 사진으로 각부의 명칭을 나타내

었다. 측정용 지연 장치는 DAEIL 시스템의 No. DOCTRC-1H를 사용하였으며 한 스텝 시 이동거리는  $2.5 \mu\text{m}$ 이나 실험 시에는 레이저의 시간에 따른 변화 및 데이터 수집 시간을 최소화하기 위해 4 스텝씩 움직이도록 하였다. 수동용 지연 장치는 측정용 지연 장치가 멈추어 있을 때 손으로 거리를 조정하기 위해 사용하였다.

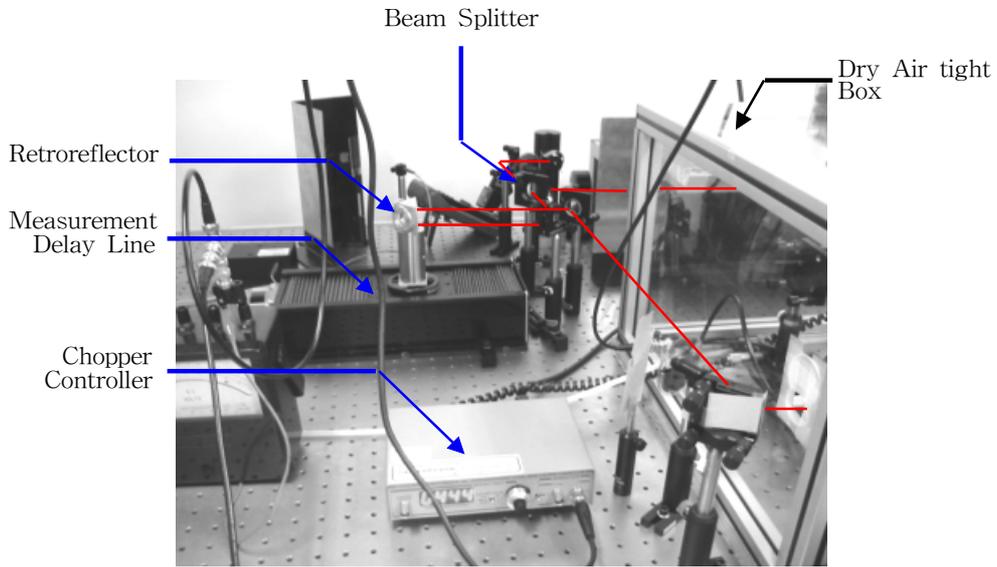
직류 전원 장치는 Agilent사의 E3612A를 사용하였으며 송신기에 11 V의 전압과 1 mA의 전류를 공급하도록 하였다. 또한, 전원 장치의 전류를 검출하여 송신기의 단락 유무를 확인하였다. 전 시스템의 제어 프로그램은 LabVIEW V6.02를 사용하였다. 테라헤르츠 빔 시스템은 수분에 의한 테라헤르츠 펄스의 잡음을 최소화 하기 위해 air tight box 안에 넣고 dry air generator를 사용하여 내부에 건조한 공기를 불어넣었다[1, 10, 11].



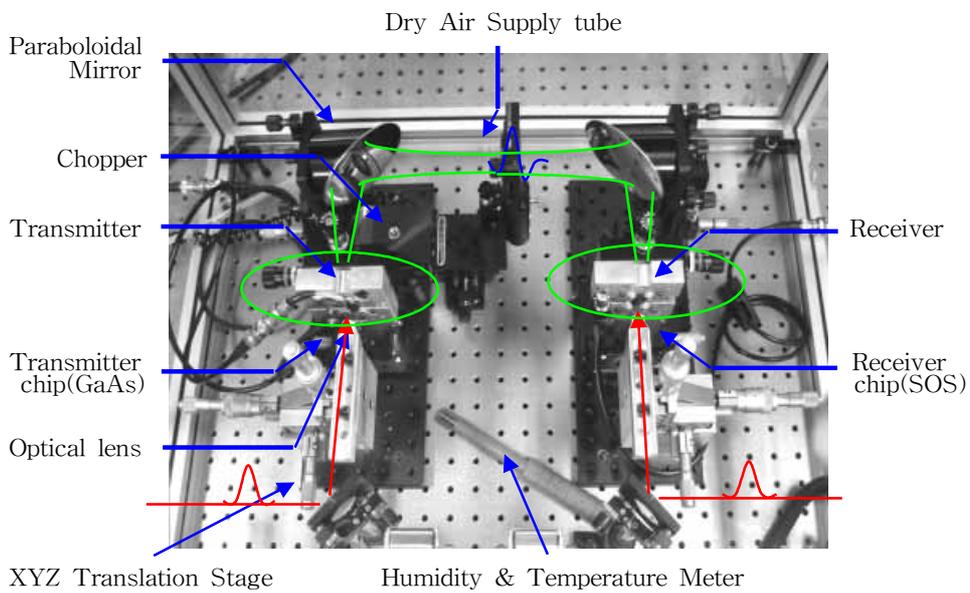
(a) Schematic diagram of the experimental setup



(b) Schematic diagram of the optoelectronic THz beam system



(c) Photograph of THz system and appellation of each parts



(d) Photograph of optoelectronic THz beam system and appellation of each parts

Fig. 2.1 Experimental setup

## 2.2 송신부 및 수신부

### 2.2.1 GaAs 10-30-10 송신기

송신기는 GaAs substrate 위에 수  $\mu\text{m}$ 로 분리된 두 개의 전송라인을 가지며 두 라인에 다이폴 안테나 구조로 되어 있다. Fig. 2.2 송신기의 구조로 두개의 전송라인은 10  $\mu\text{m}$ 의 폭과 20 mm의 길이 그리고 30  $\mu\text{m}$  떨어져 있으며 다이폴 안테나는 12.5  $\mu\text{m}$ 의 폭과 20  $\mu\text{m}$ 의 너비 그리고 5  $\mu\text{m}$ 의 gap을 가지고 있으며 라인은 크롬-금-크롬(Cr-Au-Cr)의 몇 겹의 적층 구조로 되어 있다. 이러한 적층 구조의 전송라인은 금속(line)과 반도체(substrate) 사이의 접촉을 향상시키기 위해 200 °C에서 2분, 420 °C에서 30초 동안 담금질시켰다. 두 라인 사이의 저항을 측정한 결과 형광등 아래에서는 약 1.3 M $\Omega$ 으로 나타났으며 gap 사이에 레이저 빔이 입사시킬 경우 약 6k $\Omega$ 정도로 급속하게 낮아지는데 이는 레이저 빔에 의해 substrate에 다수의 광 운반자(photo-carrier)가 발생되기 때문이다.

전선과 전송 라인의 접촉을 위해 인듐을 사용하였다. 전송 라인 위에 인듐 조각을 위에 놓고 그 위에 전선을 올린 후 다시 인듐 조각을 올려 접촉이 잘 이루어지도록 하였다.

레이저 빔의 spot 영역에서 발생된 광 운반자는 수 MV/m의 강한 전기장에 의해 + 방향으로 급속하게 가속되며 이러한 광 운반자의 이동에 의해 테라헤르츠 전자기 펄스가 발생하게 된다[12-16]. 실제로 전송라인 구조의 송신기에서는 레이저 빔을 전기장의 세기가 가장 큰 양극(+) 라인에 걸쳐 입사시켜 광 운반자의 이동을 빠르게 하여 테라헤르츠 전자기 펄스의 크기와 스펙트럼을 확장한다[1, 2, 12-16]. 또한, 테라헤르츠 주파

수 범위를 고주파 쪽으로 이동시키기 위해 전송 라인에 공급하는 전압을 높이기도 한다[17].

본 연구에서는 다이폴 안테나 구조의 송신기를 사용하였다. 다이폴 안테나 구조의 경우 gap의 폭이 매우 좁기 때문에 gap의 중앙에서 가장 큰 테라헤르츠 전자기 펄스를 얻을 수 있다. 그러나, gap의 폭이 좁기 때문에 높은 전압인가 시 단락 위험이 있으므로, 본 연구에서는 11 V의 전압을 인가하였다.

발생된 테라헤르츠 전자기 펄스는 chip 표면에서 cone 방향으로 퍼져 나가며, 실리콘 렌즈를 통하여 공기 중으로 전파된다. 전파된 테라헤르츠 전자기 펄스는 타원 미러를 거쳐 회절하게 되며, 높은 직진성을 가지고 전파하게 된다. 본 연구에서는 송신기에 충분한 광 운반자를 야기하기 위해 평균 7 mW의 레이저 파워를 공급하였다.

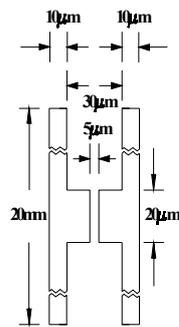


Fig. 2.2 Antenna structure of the transmitter chip

## 2.2.2 SOS 10-30-10 송신기

송신기는 silicon on sapphire (SOS)의 substrate 위에 두 개의 알루미늄 라인으로 되어 있다. 구조는 Fig. 2.3과 같이 송신기와 동일하다. Chip 표면은 SOS substrate에 발생된 광 운반자의 life-time을 최소화하기 위해 ion-implanted로 제조하였다[14, 16].

검출 레이저 빔에 의해 gap 사이에 과도 전압이 야기되며 이는 스위칭 역할을 하게 된다. 레이저가 도달하게 되면, 스위치가 on 상태를 유지하게 되며, 레이저 off 시 life-time이 매우 짧기 때문에 바로 off 상태로 돌아간다[18, 19]. 송신기에서 발생된 테라파는 두개의 타원 미러를 통하여 수신기에 입사되며 실리콘 렌즈를 통하여 다이폴 안테나의 gap 사이에 도달하게 된다. 도달한 테라파의 전기장에 의해 gap 사이에 전류가 발생하게 되며, 발생된 전류는 저잡음 전류 증폭기(SR570, Stanford Research System)를 통하여 전류를 증폭한 후 lock-in 증폭기(SR830)에서 잡음을 제거하여 신호원만을 찾는다.

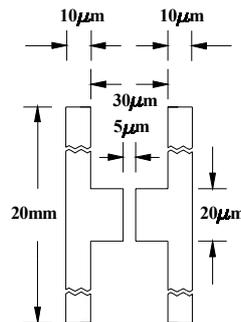


Fig. 2.3 Antenna structure of the receiver chip

## 2.3 설치 및 조정

### 광학 렌즈

광학 렌즈는 직경 2mm의 레이저 빔이 송신기와 수신기의 수  $\mu\text{m}$  안테나 gap 사이에 입사되도록 하기 위해 사용하며 렌즈의 초점에서의 지름은 수  $\mu\text{m}$  정도로 작아진다. 광학 렌즈의 설치는 Fig. 2.4(a)와 같이 제작된 알루미늄 받침대 위에 강력 접착제를 사용하여 안전하게 설치하였다. 광학 렌즈의 조정은 Newport사의 XYZ translation stage를 사용하여 조정하였으며 gap 간격이 5  $\mu\text{m}$ 로 매우 작기 때문에 레이저 spot이 정확하게 gap 중앙에 focusing 되도록 하기 위해 각 축에 마이크로미터를 사용하여 focusing의 정밀도를 향상시켰다. 또한, 여기 레이저 빔의 에너지가 최대한으로 gap에 입사되도록 하기 위해 레이저 빔이 수직으로 입사되도록 하였다.

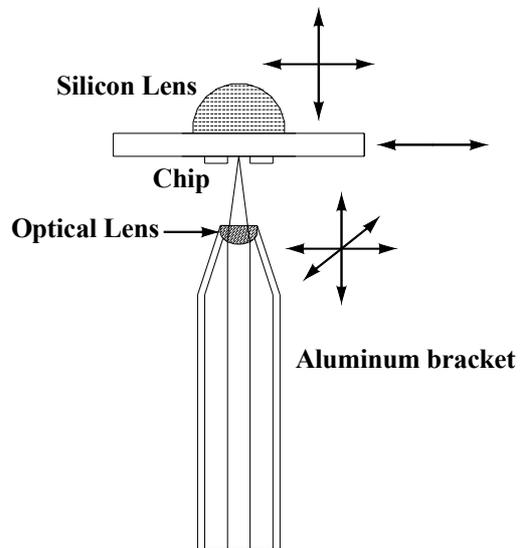
### 실리콘 렌즈

광 스펙트럼 중 가시 광역에서의 유리는 우수한 투명도를 가지며 빛을 거의 흡수하지 않는 재료로 잘 알고 있다. 그러나, 자외선이나 적외선 영역에서는 그렇지 못하다. 따라서, 이러한 영역에서는 다른 재료를 사용하여야 하는데 테라헤르츠 영역에서는 도핑되지 않은 단결정 실리콘은 아주 우수한 투명 재료이다. 실리콘 렌즈는 고저항 (10 K $\Omega$ ) 단결정 실리콘으로 구성되어 있다. 실리콘 렌즈의 치수는 Fig. 2.4(b)의 좌측과 같이

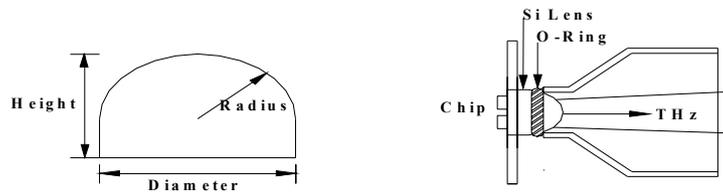
송신부와 수신부 모두 반경 5.0 mm, 높이 6.45 mm, 그리고 직경 8.9 mm의 것을 사용하였다. 실리콘 렌즈는 송신기의 뒷부분 즉, 테라헤르츠 전자기 펄스가 전파되어 나가는 곳과 테라헤르츠 전자기 펄스가 도달하는 즉, 수신기의 뒤 부분에 설치하였다. 실리콘 렌즈는 Fig. 2.4(b)의 우측과 같이 O-ring 위에 올린 후 약한 압력을 가하여 chip과의 접촉이 잘 이루어지도록 하여 렌즈와 chip 상호간의 손실 및 테라헤르츠 전자기 펄스가 굴절 없이 전파되도록 하였다. 또한, 실리콘 렌즈의 중앙에 레이저 빔의 초점이 오도록 하여 테라헤르츠 전자기 펄스의 최대값이 전파되도록 하였다. 렌즈의 위치 조정은 XY translation stage를 사용하였다.

## Chip

Chip은 알루미늄으로 제작한 chip holder에 고정하였으며 chip 하나에는 6개의 다이폴을 가지고 있다. Chip의 해체 및 조립 시 chip의 위치 즉 높이의 차가 발생하게 되어 모든 정렬을 새로 해야하는 번거로움뿐만 아니라, 좁은 다이폴 구조를 가지고 있어 사람 몸에서 나오는 정전기에 의해 쉽게 단락 되기 때문에 이를 방지하기 위해 x-translation stage를 사용하여 다른 라인으로의 이동이 쉽도록 하였다.



(a) Focus of the laser excitation beam by the optical lens

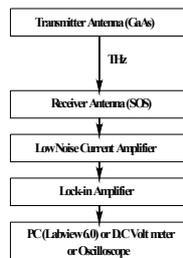


(b) Diagram and mount of silicon lens

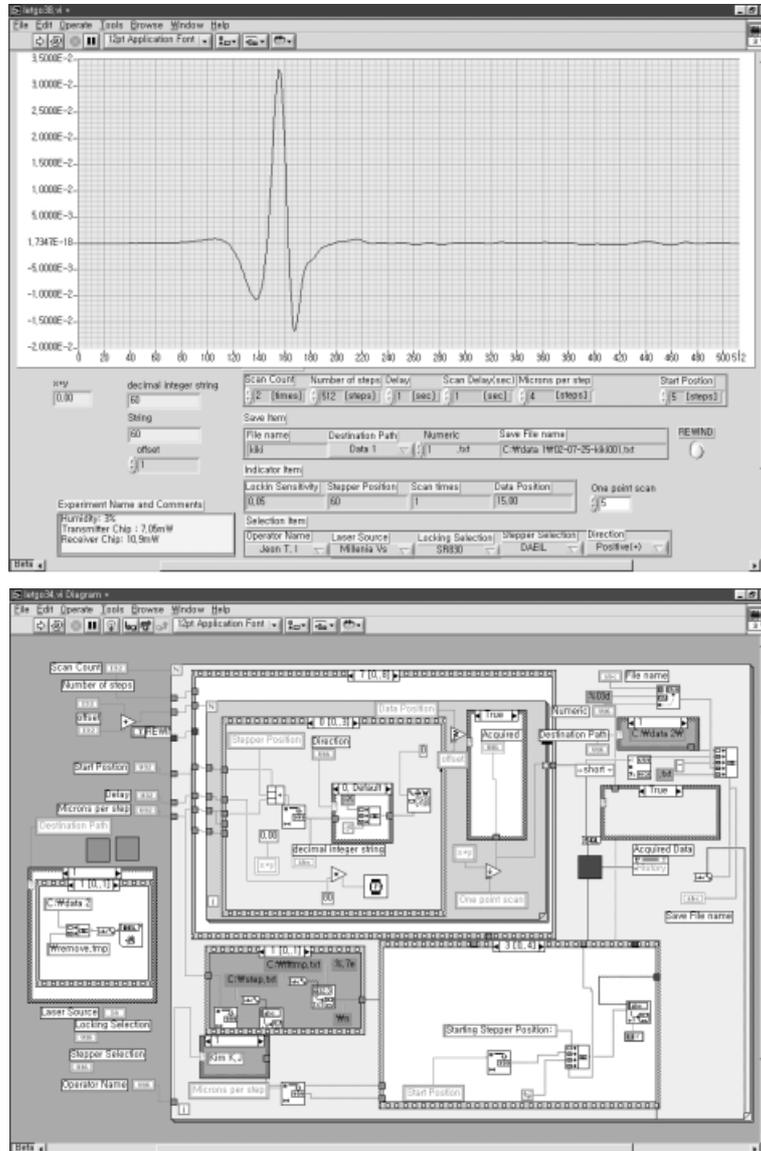
Fig. 2.4 Mount and adjustment

## 2.4 데이터 수집

Fig. 2.5(a)는 데이터 수집의 개략도이다. 송신기로부터 발생된 테라파는 수신기에 도달한다. 수신기에 검출된 전류는 저잡음 전류 증폭기에서 증폭되며, 증폭된 전류는 lock-in 증폭기에서 잡음을 제거, 전압 신호로 바꾼다. 출력된 전압 신호는 PC, DC 전압계 또는 오실로스코프를 이용하여 신호를 수집하였다. PC를 통한 데이터 수집은 Labview 6.0을 사용하였으며 Fig. 2.5(b)는 프로그램의 panel과 diagram을 나타낸 것이다. 교류 전압을 이용한 테라헤르츠 이진신호 발생 시 오실로스코프를 통하여 데이터를 스크린 및 저장하였다.



(a) Block diagram of data acquisition



(b) LabVIEW program (upper: panel, down: diagram)

Fig. 2.5 Data acquisition

## 2.5 교류 전압을 이용한 테라헤르츠 이진신호

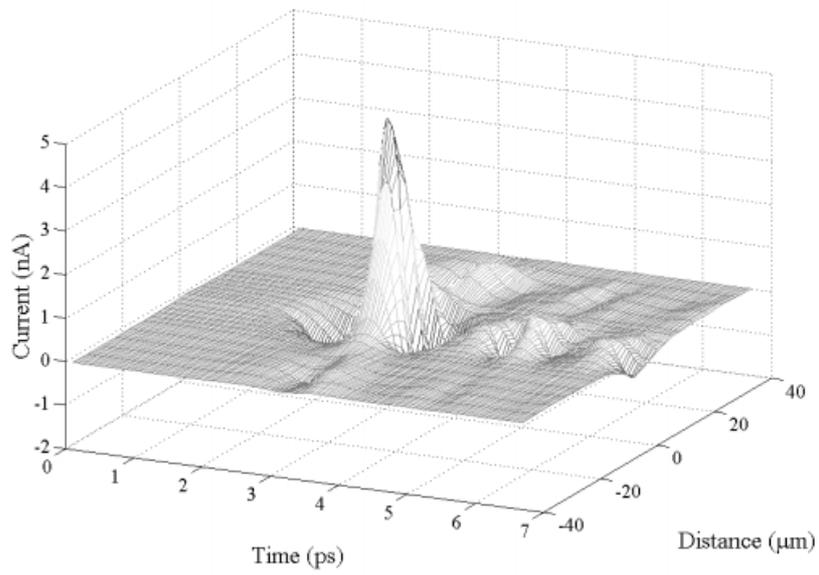
광도전 방법에 의한 테라헤르츠 전자기 펄스의 발생과 검출이 개발된 이래 테라파의 크기와 스펙트럼의 확장은 많은 과학자들의 관심의 대상이었다. 하지만 테라헤르츠라는 높은 주파수 영역의 전자기파임에도 불구하고 전송라인을 따라 전파하는 테라헤르츠 전자기 펄스에 대한 연구는 이루어졌으나[20, 21] 공기 중을 직접 전파하는 통신 영역에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 두 개의 전송라인에 공급되는 직류전압을 변화시켜 테라헤르츠 전자기 펄스의 크기를 변화시키는 연구는 수행되었지만[17], 다이폴 안테나 구조의 송신기에 공급되는 전압을 교류전압으로 사용하여 테라헤르츠 전자기 펄스의 진폭변조에 해당하는 연구는 아직 시도된 적이 없다. 다이폴 안테나 구조의 송신기와 수신기를 사용하여 교류입력 전압에 대한 테라파의 진폭변조에 해당하는 기초 연구를 수행하였다. 다이폴 안테나 구조의 송신기는 큰 전압이 요구되는 전송라인 구조의 송신기 보다 아주 작은 직류전압에 민감하게 테라파의 크기가 결정되므로 기존의 통신 시스템에 사용되는 신호원을 그대로 사용할 수 있다는 장점이 있다.

### 2.5.1 직류 전압의 변화에 따른 테라헤르츠 전자기 펄스

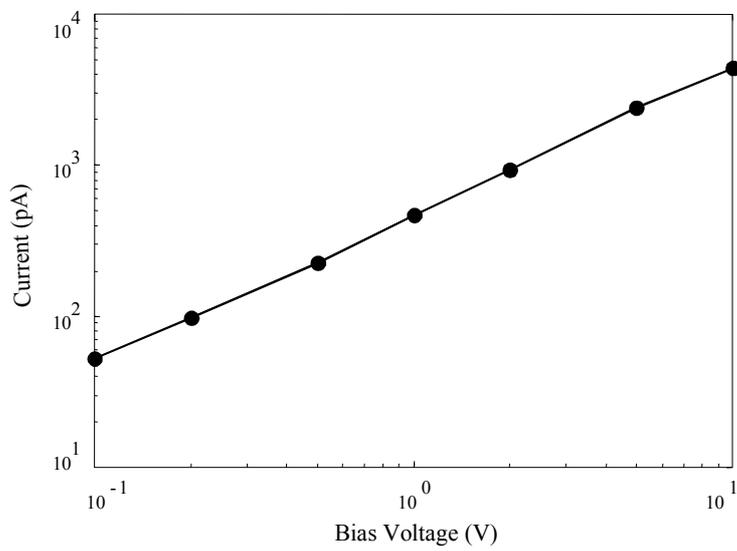
5  $\mu\text{m}$  gap을 가진 다이폴 안테나 구조의 송신기는 수십 혹은 수백  $\mu\text{m}$  떨어진 전송라인 구조보다 전기장이 gap 부분에 집중되어있다. Fig. 2.6(a)는 실험에서 사용된 GaAs 다이폴 안테나에 11 V의 직류전압을 인가한 후 다이폴 안테나를 따라 레이저빔을 이동시켰을 때 발생한 테라헤

르츠 전자기 펄스를 3차원적으로 보여주고 있다. 0  $\mu\text{m}$  지점이 다이폴 안테나의 gap 중앙부분으로 이곳에서 가장 큰 테라헤르츠 전자기 펄스가 발생되었으며, 다이폴 안테나 방향으로 레이저빔이 이동될수록 급속히 테라헤르츠 전자기 펄스가 감소됨을 알 수 있다. 다이폴 안테나 gap의 중앙지점에서 안테나 방향으로  $\pm 10 \mu\text{m}$  떨어진 지점이 gap의 중심지점보다 에서 보다 약 15 %의 작은 크기로 테라헤르츠 전자기 펄스가 감소되었는데 이는 gap 부분에서 전기장의 밀도가 가장 높으며 GaAs에서 발생된 광 운반자가 금속의 다이폴 안테나 방향으로 순간 가속을 하기 때문이다. 0  $\mu\text{m}$  부근의 테라헤르츠 전자기 펄스 뒤에 발생된 파동성분은 공기중의 수분에 의한 영향으로 수분이 제거된 건조한 공기를 넣으면 제거 될 수 있다[1, 10, 11].

Fig. 2.6(b)는 레이저 빔을 GaAs 송신 다이폴 안테나의 gap 부분에 입사시킨 후 다이폴 안테나에 인가 전압에 따른 테라헤르츠 전자기 펄스의 최대값을 표시한 그래프로 0.1 V의 아주 작은 직류전압을 인가하여도 50 pA의 전류와 300:1의 SNR을 얻을 수 있어 테라헤르츠 진폭변조에 적합한 구조임을 알 수 있다. 본 실험에서 사용된 송신기의 GaAs 다이폴 안테나와 동일한 chip에 두 전송라인 사이의 간격을 200  $\mu\text{m}$ , 70 V의 직류전압을 인가했을 때 테라헤르츠 전자기 펄스의 최대값이 1.4 nA로 나타났다. 하지만 다이폴 안테나의 경우 10 V의 직류전압을 인가하여 최대 4.3 nA의 테라헤르츠 전자기 펄스의 최대값을 얻을 수 있어 다이폴 안테나 구조가 더 효율적임을 알 수 있다. 하지만 5  $\mu\text{m}$ 의 gap 구조로 인해 수 mA의 전류가 흐르면 단락 될 위험이 있어 실험 시 각별한 주의가 요망된다.



(a) THz pulses for each positions of dipole antenna



(b) Maximum value of THz pulse by input voltage

Fig. 2.6 THz pulse for laser beam and bias voltage

## 2.5.2 테라헤르츠 이진 신호의 발생과 검출

테라헤르츠 전자기 펄스에 의한 이진 신호를 발생하기 위해 레이저빔을 GaAs 송신기의 다이폴 안테나 gap에 입사시킨 후, 테라헤르츠 전자기 펄스의 최대값 부분에 지연 장치를 고정하고 구형파 교류전압을 송신기에 인가했다. 지연 장치가 고정되어 있으므로 송신기에 부여되는 교류전압의 크기에 따라 테라헤르츠 전자기 펄스의 최대값 크기가 결정되어 입력되는 교류전압과 동일한 형태의 파형을 얻을 수 있다. Fig. 2.7(a)은 다이폴 안테나에 입력된 최대값이 0.11 V, 주파수가 1 Hz인 구형파 교류전압이고 Fig. 2.7(b)는 입력 교류전압에 따른 테라라헤르츠 전자기 펄스의 이진신호이다. 테라파 이진신호에서 나타나는 리플 성분은 lock-in 증폭기의 시간 상수를 작게해서 생겨나는 현상으로 이를 제거하기 위해 시간 상수를 증가시키면 시간지연이 발생하여 진폭변조에 부적합하다. 하지만 이러한 리플의 크기는 시간 상수와 함께 항상 그 크기가 고정되어 있어 높은 교류전압을 인가했을 때 거의 무시할 수 있다. 이와 같은 현상은 모두 lock-in 증폭기에 의해서 일어나지만 이온이 주입된 SOS 수신기에서는 검출 레이저빔에 의해 형성된 광운반자는 송신기의 다이폴 안테나를 연결하여 on 상태를 유지한 후 약 600 fs 후에 소멸되어[12,16] 다이폴 스위치가 off 상태로 되므로 86 MHz의 레이저 반복률에 충분히 반응할 수 있다.

Fig. 2.7(c)는 교류전압을  $\pm 5 V_{D-P}$ , 주파수가 1 Hz일 때 측정된 테라헤르츠 전자기 펄스의 이진신호이고 Fig. 2.7(d)는  $\pm 5 V_{D-P}$ , 주파수가 5 Hz일 때 시간 상수를 3 ms로 두었을 때 측정된 테라헤르츠 전자기 펄스의 이진신호이다. 테라헤르츠 전자기 펄스의 이진신호가 “-”값을 가

지는 것은 다이폴 안테나의 극성이 바뀌어서 위상이  $\pi$  rad 만큼 변화되어 테라파의 최대값이 최소값으로 바뀌기 때문이다. 5 Hz의 이진신호는 1 Hz의 이진신호보다 리플의 크기는 증가하였지만 상승시간 및 하강시간은 48 ms에서 4.7 ms로 약 10 배 감소되었다.

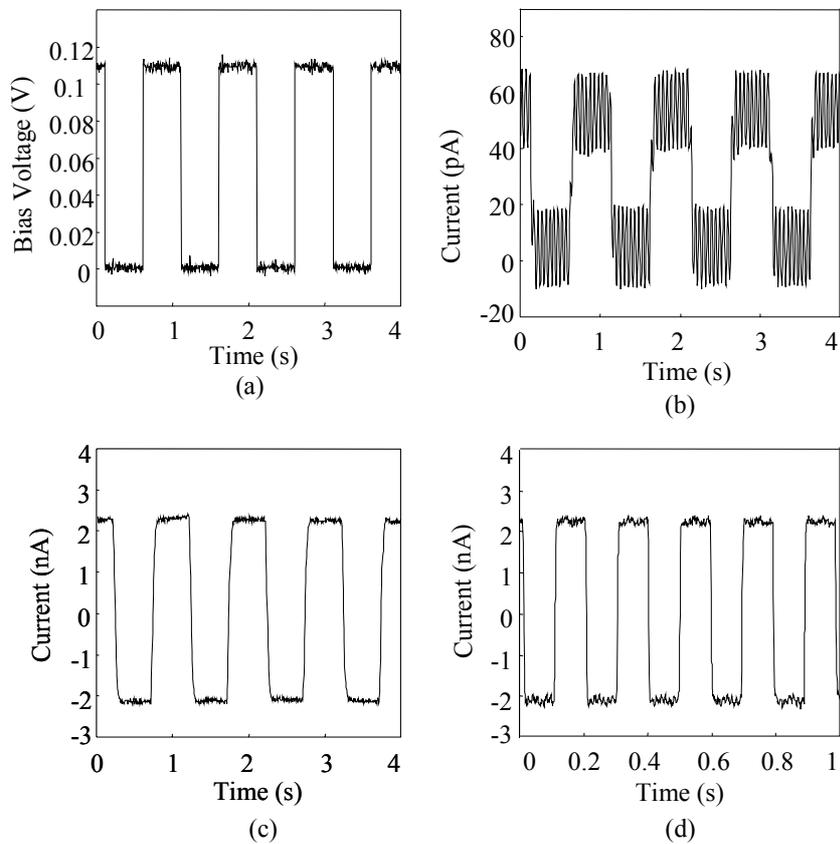


Fig. 2.7 THz binary signal (a) Input voltage of rectangle wave, (b) THz binary signal for (a) input, (c) Binary signal for  $\pm 5$  V, 1 Hz, (d) Binary signal for  $\pm 5$  V, 5 Hz

## 제 3 장 측 정

### 3.1 수분에 의한 테라헤르츠 전자기 펄스

테라파가 공기로 전파할 경우 공기중의 수분과 상호작용에 의해 신호에 영향을 받는다. 이미 수분에 의한 테라파의 흡수와 분산에 대해서는 많은 논문을 통하여 발표되었다[1, 2, 10, 11]. 본 논문에서는 깨끗한 출력 스펙트럼을 얻기 위해 광전자 테라헤르츠 빔 시스템을 air-tight dry box안에 위치시키고 dry-air generator로부터 건조한 공기를 내부에 불어넣었다. 건조한 공기를 약 10 분 정도 불어넣어 습도가 3 % 이하가 되도록 하였으며 3 %에서도 수분의 영향이 발견되어 2.2 % 이하에서 측정하였다. 습도 측정은 TECFEL사의 습도계를 사용하였다.

Fig. 3.1은 습도에 따른 스펙트럼으로 습도가 각각 2.2 %(실선)와 45 %(점선)일 때 각 테라파에 대한 스펙트럼이다. 습도에 따라 스펙트럼의 모양 및 주파수 범위에도 많은 영향이 있음을 확인 할 수 있으며, 습도가 2.2 %일 경우 깨끗한 스펙트럼을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

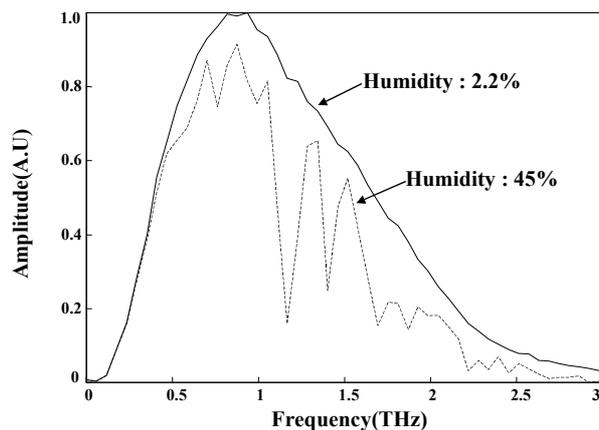


Fig. 3.1 Comparison of two spectra; 2.2%(solid line) and 45%(dash line)

## 3.2 Thin 필름 측정

### 3.2.1 전송 크기 및 위상 변화

최근들어 마이크로 전자 산업에서의 절연체나 광 재료에서의 코팅 등 많은 산업 부분에서 재료의 두께가 점차 얇아지고 있는 추세이다. 따라서, 제작 및 특성 분석 시에 thin 필름의 특성을 고려해 주어야 한다.

THz-TDS는 이러한 thin 필름 형태의 재료에 대한 흡수 및 분산에 대한 측정이 가능하다. Thin 필름의 광 흡수는 서로간의 간섭에 의한 것으로 주파수의 분포를 알면 측정이 가능하며 thin 필름 시료에 대한 전달 방정식은 이미 논의되었다[22].

Fig. 3.2는 테라헤르츠 전자기 펄스가 공기 중의 얇은 필름을 투과할 경우 필름 내부에서의 다중 반사와 굴절을 나타낸 것이다. 따라서, 실제 thin 필름 형태의 시료에 대한 데이터 해석 시 이러한 점을 필히 고려해 주어야 한다.

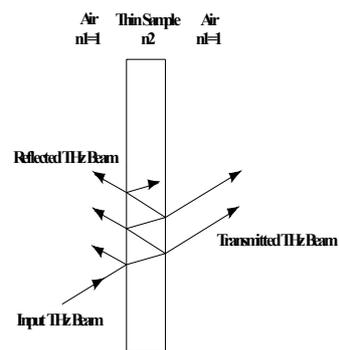


Fig. 3.2 Multiple reflection and refraction form of a thin film

### 3.2.2 흡수율 및 굴절률

Fig. 3.3과 같이 thin 필름 내를 테라헤르츠 빔이 전파한다고 하자. 각 매질의 굴절률이  $n_1, n_2, n_3$  일 때, 각 매질의 경계면에서의 반사 및 전송 계수는

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}, \quad t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}, \quad r_{23} = \frac{2n_2}{n_2 + n_3} \quad (3.1)$$

이며, 다중 반사와 굴절을 고려한 전체 투과비는

$$t = \frac{t_{12}t_{23}\exp(-\alpha d/2)\exp(i\beta_0)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(-\alpha d)\exp(i2\beta_0)} \quad (3.2)$$

로 기준 펄스와 출력 펄스의 스펙트럼의 비와 두 펄스의 위상차와 동일하다. 지수 함수는 위상과 관련되며  $\alpha$ 는 흡수 계수,  $\beta_0 = 2\pi n_2 d / \lambda_0$ 이며  $\lambda_0$ 는 자유 공간에서의 파장,  $n_2$ 는 시료의 복소 굴절률이다.

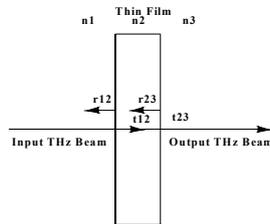


Fig. 3.3 Propagation of the THz pulse through the thin film

### 3.2.3 도전율

복소 유전상수  $\epsilon$ 은 복소 굴절률  $n = n_r + i n_i$ 의 제곱과 동일하다. 즉,

$$\epsilon = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma}{w \epsilon_0} = (n_r + i n_i)^2 \quad (3.3)$$

$$\epsilon_\infty + i \frac{\sigma}{w \epsilon_0} = n_r^2 - n_i^2 + i 2 n_r n_i \quad (3.4)$$

이다.  $\epsilon_\infty$ 는 최고 주파수에서의 값이며,  $\epsilon_0$ 는 자유 공간에서의 유전율 ( $= 8.854 \times 10^{-12} F/m$ ). 위의 식에서 복소 도전율 구하여 보면

$$\epsilon_\infty + i \frac{(\sigma_r + i \sigma_i)}{w \epsilon_0} = n_r^2 - n_i^2 + i 2 n_r n_i \quad (3.5)$$

로 다시 정리된다. 식으로부터 실수부와 허수부의 도전율을 구하여 보면,

$$\sigma_r = 2 n_r n_i \cdot w \epsilon_0 \quad (3.6)$$

$$\sigma_i = (n_i^2 - n_r^2 + \epsilon_\infty) \cdot w \epsilon_\infty \quad (3.7)$$

이다. 위 식에서 허수 굴절율  $n_i$ 는  $\alpha = n_i 4\pi / \lambda_0$ 로 부터 구할 수 있다.

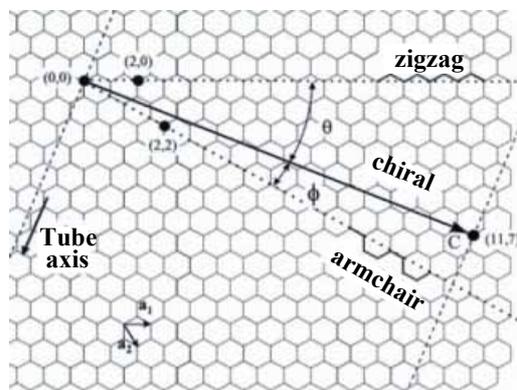
## 제 4 장 탄소 나노튜브

### 4.1 탄소 나노튜브

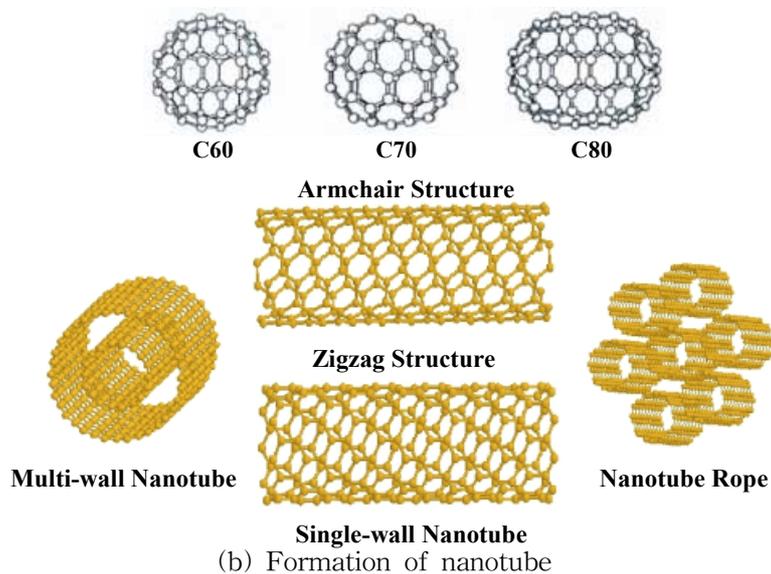
탄소는 지상에서 흑연 및 다이아몬드의 두 가지 결정 형태로 존재하는 물질로 잘 알려져 있다. 다이아몬드는 매우 단단한 물질인 반면, 흑연은 연필심으로 쓰일 정도로 부서지기 쉬운 물질이다. 그러나, 실제로 흑연은 여러 장의 판들을 쌓아 놓은 구조를 갖고 있어 판들끼리는 쉽게 떨어지기 때문에 부서지기 쉬운 것처럼 느껴지지만, 판 하나하나는 다이아몬드보다 더 단단하다. 이런 판 하나를 둥글게 말아 놓은 것이 탄소나노튜브이다. 탄소분자 C<sub>60</sub>이[25, 26] 처음 발견된 이래 수미오 이지마에 의해 탄소구조가 형성된 것을 전자현미경을 통해 확인, 미국 Rice 대학의 스몰리(Richard E. Smalley) 교수가 처음으로 탄소나노튜브 합성에 성공하였다. Fig. 4.1(a)는 탄소 나노튜브 종류에 따른 배열 구조를 나타낸 것이고, Fig. 4.1(b)는 탄소나노튜브의 종류에 대한 형태를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 탄소 나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합되어 있고 육각형 벌집 무늬를 이룬다[25-27]. 나노튜브 하나는 속이 빈 튜브(혹은 실린더) 모양을 가지고 있는데 튜브의 직경이 보통 1 nm 정도로 극히 작기 때문에 나노튜브라 하며 나노튜브의 배열 각과 직경에 따라 특성도 변한다고 한다.

이러한 탄소 반도체를 응용하여 현재 전계 방출 소자[28], 수소저장[29, 30], 대용량 캐패시터, 트랜지스터 소자[8] 등 여러 분야에 응용하기 위한 연구가 진행 중이다. 그러나, 이러한 응용에 많은 제작을 받고 있는게 사실이다. 우선 고도의 생산 기술을 요하므로 대량생산이 아직 요원하고

원하는 기억소자나 트랜지스터를 만들기 위한 회로 문제 그리고, 기존의 실리콘에서는 기본적으로 실리콘 위에 화학적으로 회로를 그리는 기술이 필요했지만 여기서는 이미 존재하는 가는 선을 원하는 대로 배열시키는 기술 등이 필요하다. 현재로서는 탄소 나노튜브, 그 다발(로프), 혹은 튜브들의 뭉치들이 구체적으로 어떻게 이용될 것인지 미지수이다.



(a) Nanotube kinds by axis direction of tube



(b) Formation of nanotube

Fig. 4.1 Carbon nanotubes

## 4.2 탄소 나노튜브의 성장 및 배열

탄소나노튜브는 크게 단층 탄소나노튜브와 다층 탄소나노튜브로 나누어져 있다[31, 32]. 이들의 합성법으로는 나노튜브의 특성과 응용을 연구하기 위한 실험실 수준에서 실행되고 있는 아크방전법과 레이저 증발법이 있으며, 평면 디스플레이 및 나노 소자 등에 응용하려는 화학 기상 증착법, 그리고 상업화를 목적으로 탄화수소를 열분해 하여 합성하려는 방법 등이 있다[8]. 이들 방법에 의해 합성된 탄소나노튜브는 여러 가지 나노탄소 물질, 비정질 탄소 및 사용된 전이금속 등이 섞여 있어 이를 제거하기 위한 정제법 역시 필요하다. 본 연구에 사용된 시료는 아크 방전에 의해 합성되어진 것을 사용하였다[8,23].

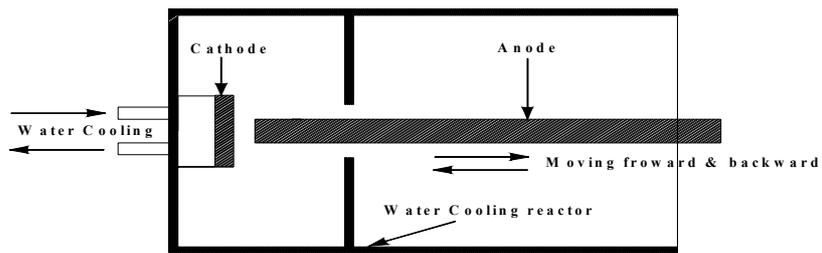
Fig. 4.2(a)는 아크 방전법의 개략도이다. 아크를 발생하기 위해서, 두 개의 다른 직경의 탄소봉을 사용하는데, 실험 시 소모가 되는 양극쪽 탄소봉 보다 음극쪽 탄소봉 직경을 보통 크게 한다. 반응관은 이중으로 만들어서 냉각수를 흐르게 하여 냉각시킬 수 있게 되어 있다. 냉각하는 속도가 나노튜브의 생성에 중요한 역할을 하는데, 냉각이 잘 안되면, 나노튜브보다는 나노물질이 많이 형성된다. 반응관을 일정압력으로 유지시켜 주기 위한 기체(헬륨 등)를 사용한다. 전극사이에 걸어주는 직류 전압을 걸고 아크가 시작되면 두 전극간의 거리를 일정하게 유지시켜 아크를 안정적으로 만든다. 보통 전극 거리는 1 mm 이내로 유지시킨다.

아크방전에 의해 만들어지는 탄소나노튜브는 촉매로 사용되는 전이금속이 없이 탄소봉만 사용하는 경우 다층의 탄소나노튜브가 생성된다. 단층 탄소나노튜브는 전이금속을 탄소봉에 섞어 아크방전 시킨 경우에 생성된다. 단층 탄소나노튜브는 다층 탄소나노튜브와는 달리, 반응관 전체

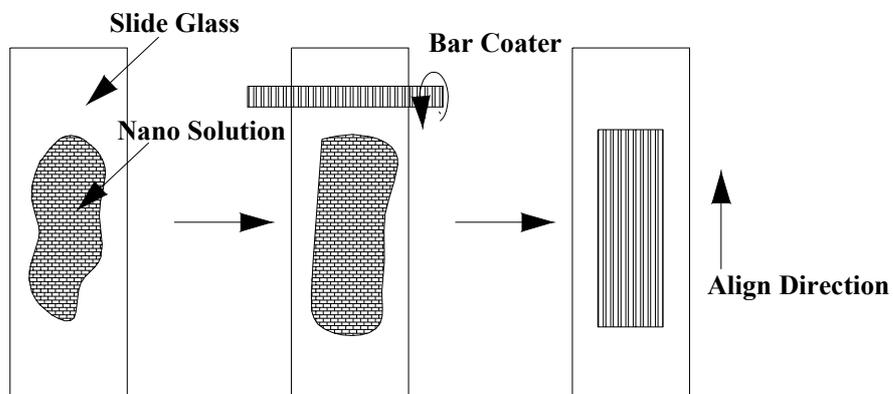
에 검게 달라붙어 있는 soot에 형성되며, 생성된 위치에 따라 순도에 많은 차이가 난다. 순도가 가장 높은 부분은 음극 쪽에 달라붙어 있는 부분(collar)으로, 70~90 %가 단층 탄소나노튜브이다. 그리고 음극과 그 뒤쪽의 반응관 벽에 생성된 soot가 다음으로 순도가 높으며 반응관 안에 생성된 탄소나노튜브의 순도가 가장 낮다. 아크방전에 의해 합성된 단층 탄소나노튜브는 직경이 대개 1.0 nm의 분포를 보이나, 사용되는 전이금속의 종류에 따라 직경이 큰 탄소나노튜브가 생성되기도 한다.

이렇게 합성된 탄소나노튜브에는 원시료에 포함되어 있던 금속성분에 의해 부산물로 비정질 탄소, 풀러렌 등의 탄소 함유물질들과 성장을 위해 촉매로 작용되는 전이금속들이 포함되어 있다. 따라서, 순수한 탄소나노튜브를 얻기 위해서는 정제 과정을 필요로 한다.

Fig. 4.2(b)는 탄소나노튜브를 정렬하는 방법을 나타낸 것으로 thin 필름을 만들기 위해 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼 위에 타르를 놓고 bar coater(흙이 나있는 막대기)로 압착하였다. Raw와 purified 모두 이러한 방법으로 만들어졌으며 시료는 성균관대학교로부터 제공받아 특성 분석을 하였다. 두께는 수  $\mu\text{m}$ 이내의 오차를 가지나 시료 두께 측정 시 여러 곳을 측정하여 평균값을 취하였다.



(a) Arc discharge method



(b) Align on the glass

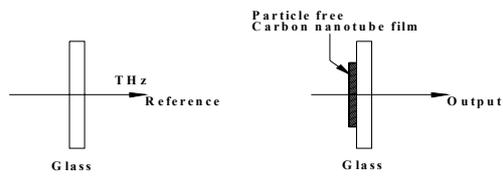
Fig. 4.2 Growth and align of carbon nanotube

### 4.3 탄소 나노튜브의 측정 결과

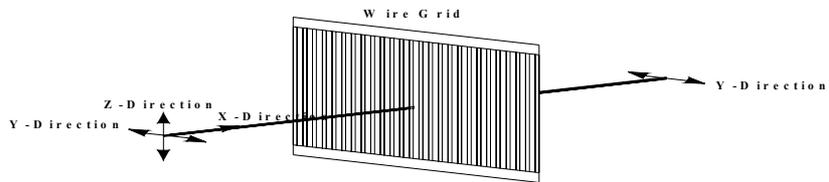
Fig. 4.3(a)는 THz-TDS를 이용한 탄소나노튜브의 측정 개략도이다. 윈도우로는 유리기판 또는 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 출력은 기준 윈도우에 탄소나노튜브를 필름 형태로 편 후 측정하였다. 측정 시 철사 격자 효과를 이용한 탄소나노튜브의 도체 특성을 확인하기 위해 나노튜브를 한 방향으로 정렬한 후 회전시켰다. 철사 격자 영향은 Fig. 4.3(b)와 같이 yz의 전자기 펄스가 촘촘한 철사 격자를 통과할 경우 철사 격자와 평행한 z파는 도선 내의 전자들과 상호 작용에 의해 열로 소모되고 반대로 z파는 격자를 통과한다. 이러한 효과를 이용하여 정렬된 나노튜브의 내에 도체 및 반도체의 성질 유무 및 그 정도를 확인할 수 있다. 회전 방향은 테라헤르츠 전자기 펄스의 편광 방향과 나노튜브 정렬 방향과의 각도를 각각 수직, 45°, 수평으로 주어 측정하였다.

유리기판 위에 정렬된 나노튜브를 Fig. 4.3(c)와 같이 테라헤르츠 전자기 펄스의 방향과 나노튜브의 정렬 방향과의 특성을 분석하기 위해 유리기판을 회전 장치에 부착하여 회전하였으며 실리콘 웨이퍼의 경우도 이와 동일한 방법으로 측정하였다. 또한, 각도 조정 시 뚜껑을 열고 닫는 번거로움 외에 개방시 내부에 습도 변화가 발생하게 된다. 이러한 습도 변화를 최소화하기 위해 외부에서 로프를 연결하여 회전 장치를 회전시켰다.

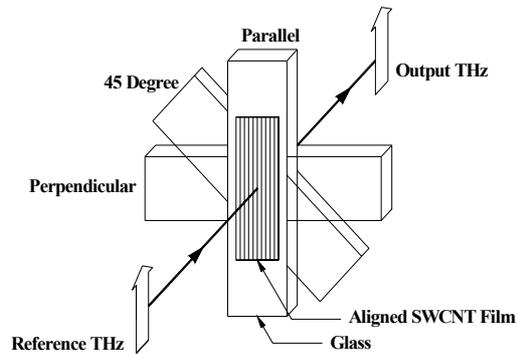
유리기판의 경우 1 THz, 실리콘 웨이퍼의 경우 2.5 THz 까지의 데이터를 얻었으나 잡음을 고려하여 유리기판의 경우 0.1~0.8 THz, 실리콘 웨이퍼의 경우 0.2~2 THz 까지의 데이터만을 고려하였다.



(a) SWCNT film THz-TDS measurement



(b) Wire grid effect



(c) Aligned SWCNT film measurement by THz time-domain spectroscopy

Fig. 4.3 SWCNT film measurement by THz-TDS

### 4.3.1 Raw SWCNT with glass

유리기판의 두께는 0.956 mm, 시료의 두께는 39  $\mu\text{m}$ 이며 두께의 오차는 수  $\mu\text{m}$ 인 시료를 준비하였다. 두께의 정확도를 위해 여러 지점에서 측정 한 후 평균값을 취하였다. Raw SWCNT 시료의 경우 촉매로 사용한 전이금속 등 시료에 약 15 wt%의 불순물이 섞여 있는 것을 사용하였다.

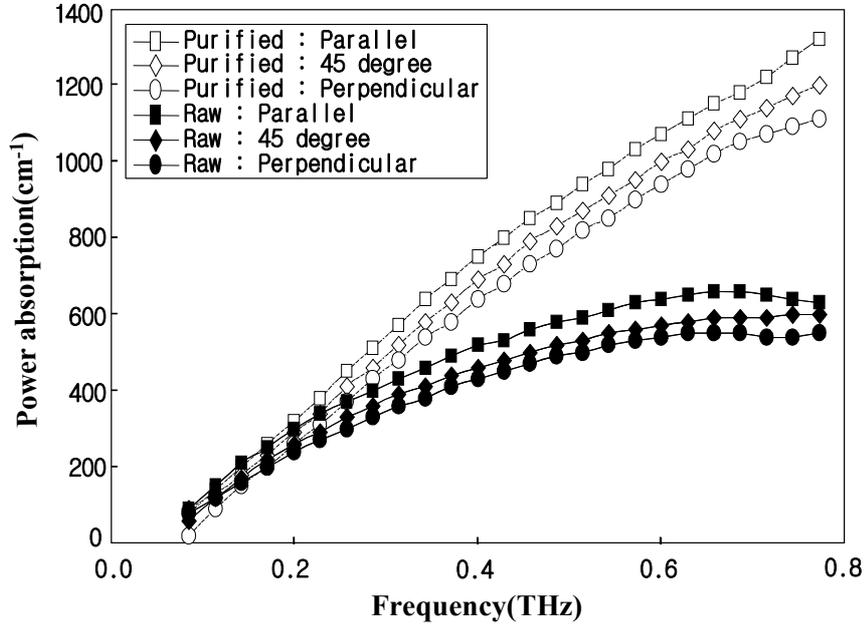
Fig. 4.3(a)~(d)의 아래쪽(검게 칠한 것) 데이터가 raw SWCNT에 대한 측정값이다. Fig. 4.3(a)는 raw 시료에 대한 흡수율을 나타낸 것이다. 흡수율은 주파수의 증가에 따라 증가하였다. 테라헤르츠 전자기 펄스와 나노튜브의 정렬 방향이 평행할 경우의 흡수가 수직일 때 보다 더 큼을 확인할 수 있으며, 45°의 경우 두 값 사이에 위치하였으며 raw의 경우 45°의 값이 수직 데이터 쪽으로 많이 치우쳐 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 시료 내의 뒤엉킨 구조에 의한 것으로 보인다. 또한, 0.7 THz 영역에서부터 감소 특성을 보이는데 raw SWCNT의 나노튜브의 길이가 purified 시료의 길이보다 평균적으로 더 길기 때문인데 이러한 이유는 나노튜브 정제 시 튜브가 부서지기 때문이다[33]. 그러나, 바인더로 쓰인 폴리머와 윈도우가 가지고 있는 흡수율에 의한 영향도 배제할 수 없으므로 더 많은 측정에 의해 정확한 분석이 있어야 할 것으로 보인다. 측정 주파수 범위에서 흡수율은 purified의 절반의 크기를 보였으며 0.8 THz에서 평균 550  $\text{cm}^{-1}$ 이었다. 측정은 1 THz까지 하였으나 0.8 THz 이후부터 에너지 크기가 너무 작아 데이터 값을 신뢰 할 수 없어 제외시켰다. Fig. 4.4(b)는 굴절률로 주파수가 증가할수록 감소함을 보였다. 굴절률 값은 0.1 THz에서 약 6 정도의 값을 가졌다. 또한, 주파수의 증가할수록 값의 감소 폭이 줄어들었으며 0.8 THz에서 약 2.5 정도의 값으로 나타났다. Fig. 4.4(c)는 도전율을 나타낸 것으로 도전율 값은 0.1~0.2

THz 주파수 범위에서는 급격하게 증가하였으나 0.2 THz 이후부터 거의 일정한 값을 가졌다. Fig. 4.4(d)는 anisotropy( $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ )로 purified보다 큰 값으로 나타났다. 0.1 THz에서의 값은 1.45로 나타났으며, 0.8 THz에서는 1.18의 값으로 주파수의 증가할수록 전체적으로 감소하는 특성을 보였다. 이러한 값은 뒤엀킨 구조에 의한 것으로 추측된다.

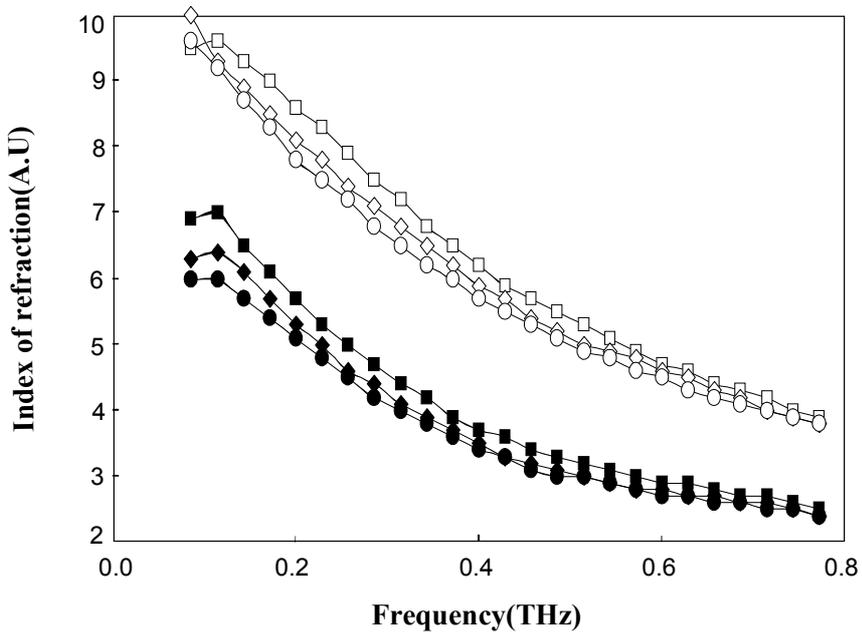
### 4.3.2 Purified SWCNT with glass

Purified 시료는 raw 시료를 정제 과정을 통하여 불순물을 제거하여 만들어졌다. 정제 과정은 시료 내의 전이금속 및 나노물질을 제거하기 위해 raw SWCNT를 질산( $HNO_3$ ) 용액에 넣고 470. C에서 30분간 가열하는 등 여러 정제 과정을 통하여 금속 성분을 거의 제거(<1wt%) 한 후 만들어진 타르를 증류수 안에 넣고 5 wt%의 바인더를 섞은 후 초음파 발생기에 3시간 동안 놓아두었던 것을 사용하였다.

유리기판의 두께는 0.952 mm이며 raw 시료의 두께는 15  $\mu\text{m}$ 인 것을 측정하였다. Fig. 4.4(a)~(d)의 위쪽 데이터가 purified SWCNT에 대한 것이다. Fig. 4.4(a)는 흡수율로 raw 시료와 동일하게 주파수에 따라 증가함을 보이며, 0.8 THz까지 거의 직선적으로 증가하였다. 흡수는 raw 시료의 두 배의 크기로 나타났으며 0.8 THz에서는 각도에 대해 약 50  $\text{cm}^{-1}$ 의 차이를 보였으며, 0.8 THz에서는 평균 1200  $\text{cm}^{-1}$ 이었다. 또한, 45°의 경우 raw 시료와는 달리 수직과 수평의 두 값 중간에 거의 위치하였다. Fig. 4.4(b)는 굴절률로 raw 시료와 동일하게 주파수가 증가할수록 감소함을 보였다. 0.1 THz에서는 약 10 정도로 나타났으며 0.8 THz에서는 4 정도의 값을 가졌다. 감소비는 raw 시료와 비슷하나 raw 시료의 굴절률 값과의 폭이 좁아짐을 볼 수 있다. 또한, 0.8 THz라는 좁은 주파수 범위에서는  $\epsilon_{\infty}(=n_p^2)$ 의 특성을 정확히 알 수 없으므로 스펙트럼의 확장과 함께 더 많은 연구가 있어야 할 것으로 생각된다. Fig. 4.4(c)는 도전율을 나타낸 것으로 약 0.5 THz까지 증가하지만 그 이후부터의 일정한 값을 가짐을 볼 수 있다. Fig. 4.4(d)는 anisotropy로 주파수에 따라 감소함을 보인다.



(a) Power absorption



(b) Index of refraction

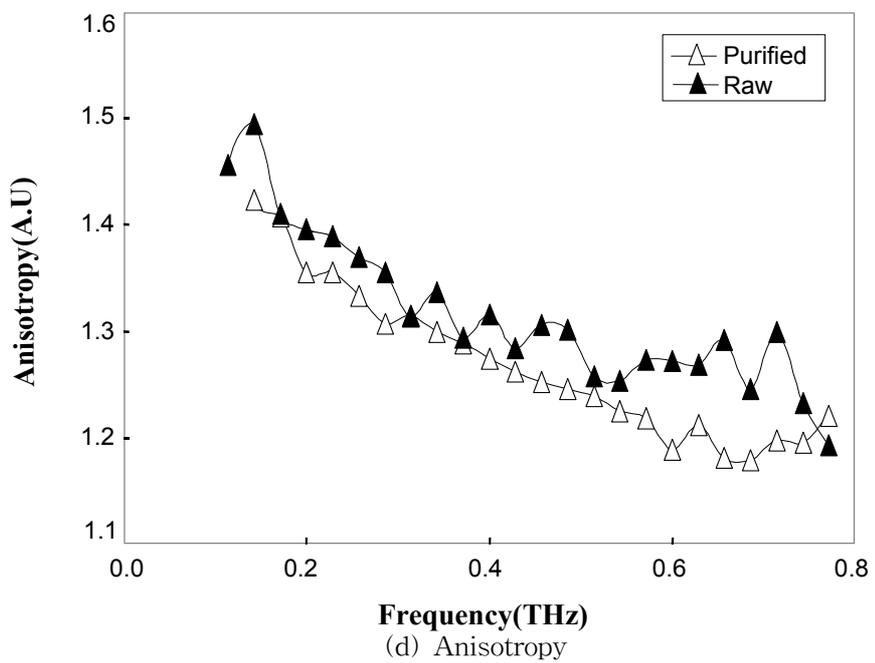
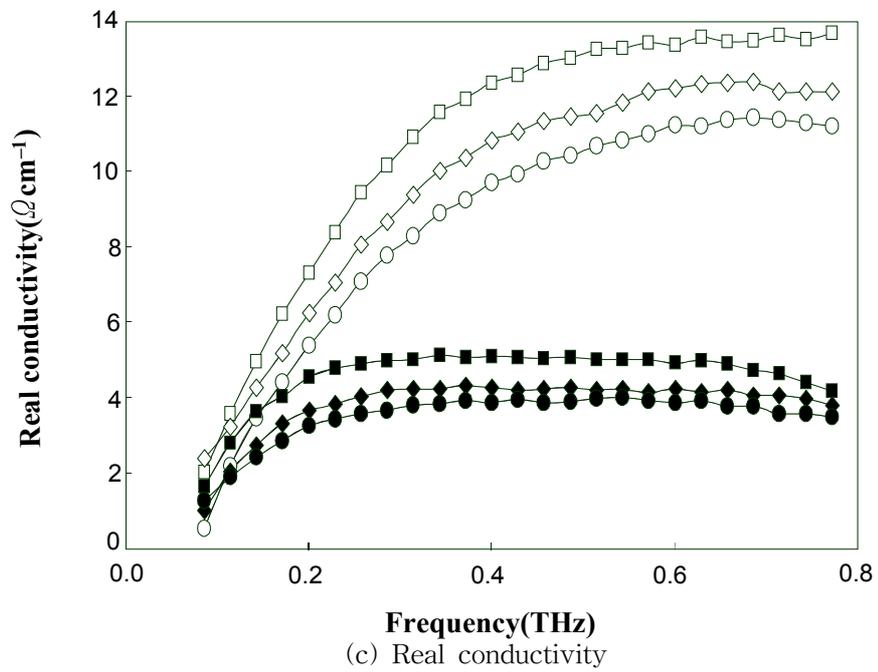


Fig. 4.4 Characterizations of SWCNTs with glass

### 4.3.3 Raw SWCNT와 purified SWCNT 비교

흡수율의 경우 주파수가 증가할수록 raw와 purified SWCNT 모두 증가하는 경향을 보였다. 특히 테라헤르츠 전자기 펄스와 나노튜브의 정렬 방향이 평행할 경우의 흡수가 수직일 때 보다 더 큼을 확인할 수 있으며 45°의 경우 두 값 사이에 위치하였다. 또한, purified는 raw의 2배 정도의 큰 값으로 나타났다.

퓨리에 변환에 의해 테라파의 전기장에 따른 위상을 얻을 수 있다. 이러한 위상차는 굴절률과 주파수의 관계로 정리된다. THz-TDS를 이용한 탄소 나노튜브의 굴절율을 측정된 결과 주파수가 증가할수록 감소함을 보였는데 이러한 경향은 도핑된 반도체의 테라파 특성과 유사하다[5]. 이러한 결과로부터 SWCNT 내에 금속과 반도체 성분의 튜브들이 혼합하여 구성되어 있다고 볼 수 있다[34]. 또한, purified 시료의 굴절률 값이 더 크게 나타났는데 이는 raw 시료보다 더 높은 도전율에 의한 것을 보인다.

위의 흡수율과 굴절률을 통하여 나노튜브가 어느 정도의 금속성분과 반도체 성분을 가짐을 알 수 있다. 앞으로 더 많은 연구를 통한다면, 그 정확한 분석이 가능할 것이다.

금속과 도핑된 반도체의 경우 Drude 이론(dc 영역에서 도전율이 최대이며 주파수가 증가할수록 도전율은 감소한다.)을 따른다. 그러나, 본 연구에서 측정된 SWCNT는 이러한 Drude 이론을 따르지 않았다[24, 36]. 이러한 이유는 측정된 시료 내에는 도체와 반도체 성분이 섞여 있으며 필름 형태로 만들 경우 이러한 성분의 접합에 의한 것으로 보이며 purified의 경우 고주파 영역에서 더 강하게 나타났다. Raw의 경우에는 0.2 THz 이후부터 거의 일정함을 보였다.

특히 purified의 도전을 값이 raw의 약 3배 정도 큰 값으로 나타났다. 비록 정제 과정을 거치면서 나노튜브의 길이도 짧아지고 다량의 금속성 분도 제거되었지만 정제 과정 시 높은 온도에서의 열처리에 의한 나노튜브의 결정성 향상과 미세 결점의 제거 및 산화처리에 의한 산화물질이 제거되어 개개의 나노튜브의 투명도가 개선되기 때문으로 보인다[35].

Anisotropy는 주파수가 증가할수록 감소되었는데 이는 주파수의 증가 시 CNTs 사이의 결합이 강해지기 때문으로 본다. 4-point probe로 실내 온도에서의  $\sigma_{\parallel}$ 와  $\sigma_{\perp}$ 의 측정값은 purified SWCNT의 경우 각각 87, 33  $\Omega\text{cm}^{-1}$ , raw SWCNT의 경우 4.4, 1.9로 각각의 anisotropy( $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ )를 계산한 결과 purified의 경우 2.64, raw의 경우 2.27로 나타났다. 이러한 결과 값은 이전의 측정된 값보다 다소 작는데[36, 37] 이는 코팅 시 바인더로 폴리머를 5 wt% 첨가한 것에 의한 것과 각 시료의 밀도가 purified의 경우  $0.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , raw의 경우  $0.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 로 이전의 측정값 보다 작기 때문이다. 또한, 바인더로 쓰인 폴리머의 영향도 배제 할 수 없을 것이다.

#### 4.3.4 Aligned silicon window

유리의 경우 테라헤르츠 영역에서 주파수의 증가와 함께 흡수율도 증가한다. 이러한 특성에 의해 고주파 영역에 대한 특성 분석이 매우 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 1 THz 이상의 특성을 확인하기 위해 유리 대신 도핑되지 않은 실리콘 웨이퍼를 윈도우로 사용하였다. 도핑되지 않은 실리콘 윈도우는 테라헤르츠 영역에서 투명도가 매우 좋으며, 흡수율  $\alpha \approx 0$ 로 윈도우로 매우 적합하다.

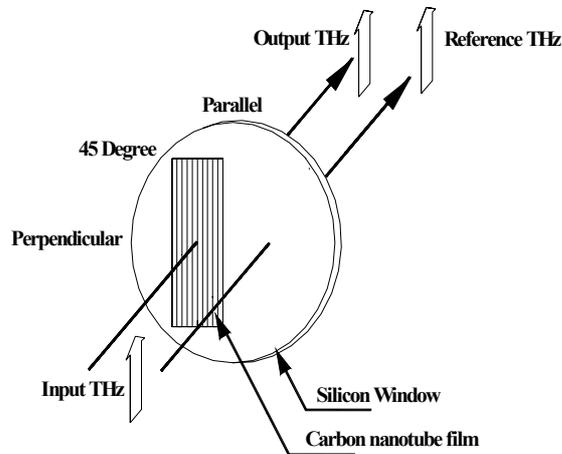
본 연구에서는 실리콘 웨이퍼를 사용하여 2.5 THz 까지의 데이터를 얻었으며 데이터의 정확도를 높이기 위해 2 THz 까지의 주파수 영역만을 고려하였다. 연구에 사용한 실리콘 윈도우의 지름은 2"이며 두께는 raw의 경우 3.053 mm이며, purified의 경우 3.055 mm의 것을 사용하였다. 두 웨이퍼의 두께의 차이가 2  $\mu\text{m}$ 로 거의 동일하므로 두께의 차에 따른 위상변화는 고려하지 않았다. 측정된 raw 시료의 두께는 38  $\mu\text{m}$ 이었으며, purified의 경우에는 30  $\mu\text{m}$ 의 것을 측정하였다.

Fig. 4.5(a)는 실리콘 윈도우 위에 SWCNT를 정렬하는 방법을 나타낸 것이다. 시료의 정렬은 유리기판에서와 동일하며 실리콘 윈도우와 비교를 위해 웨이퍼의 반쪽만 나노튜브를 정렬하여 만들어 졌으며 측정은 유리기판과 동일한 방법으로 측정하였다.

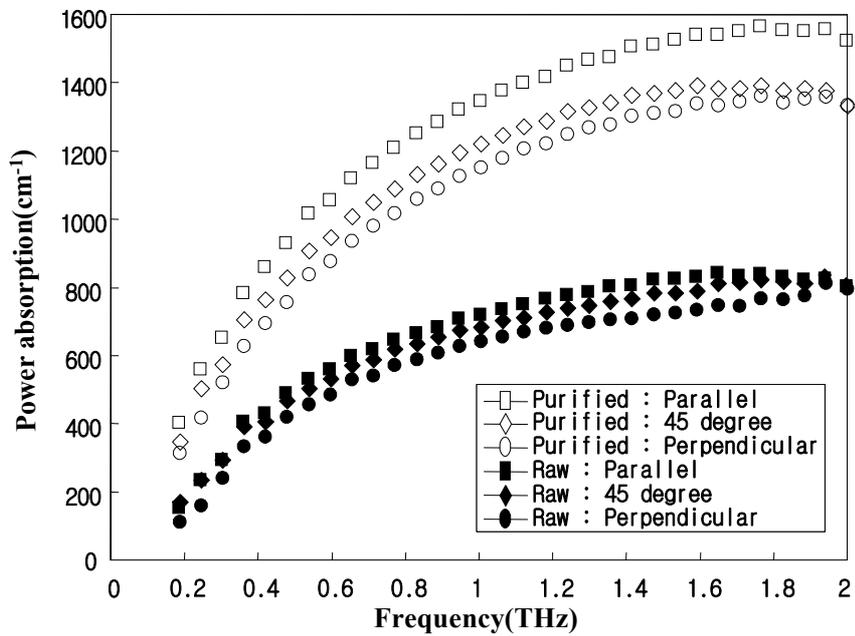
Fig. 4.5(b)는 흡수율을 나타낸 것이다. 유리기판의 경우 0.8 THz 까지의 특성만을 확인 할 수 있었으나 실리콘 웨이퍼의 경우 2THz 까지의 주파수 영역에 대한 특성을 확인 할 수 있었다. Raw 시료의 경우 유리기판을 윈도우로 사용하였을 경우 0.7 THz 이상에서 약간 감소함을 보였으나 실리콘 윈도우의 경우 계속 증가함을 보였다. 또한, raw 시료의

경우 2 THz 이상에서 수직과 수평의 특성이 서로 바뀌는 현상을 보였다. Purified 시료의 경우 1.8 THz까지 주파수가 증가할수록 흡수율도 증가하였으나 1.8 THz 이후부터 감소하는 특성을 보였다. 이러한 특성 변화에 대해서는 더 많은 측정이 있어야 할 것으로 생각된다. Raw의 경우 2 THz에서  $800\text{ cm}^{-1}$ 의 값으로 나타났으며, purified의 경우에는  $1350\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 로 각도에 따라 넓은 흡수 분포를 보였다.

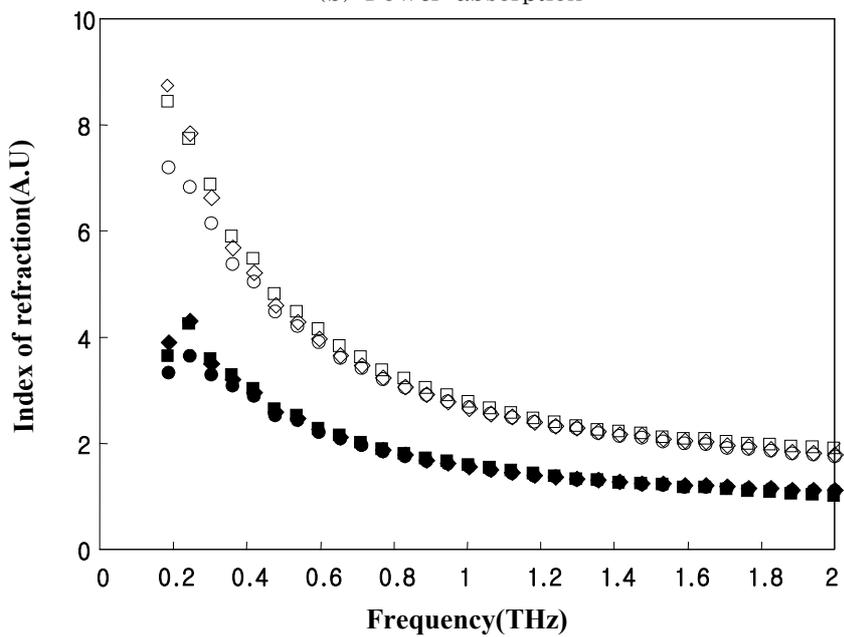
Fig. 4.5(c)는 굴절률을 나타낸 것이다. Raw와 purified의 굴절률 값은 주파수가 증가할수록 감소하였으며 2 THz에서 굴절률 값은 raw의 경우 1.1이며, purified의 경우 1.8의 값으로 나타났다.  $\epsilon_{\infty}$ 의 정확한 값을 측정하기 위해서는 보다 넓은 스펙트럼의 확장이 뒷받침되어야 할 것이다.



(a) Measurement of aligned SWCNT film with silicon window



(b) Power absorption



(c) Index of refraction

Fig. 4.5 Characterizations of SWCNTs with silicon wafer

## 제 5 장 결 론

본 논문에서는 THz-TDS를 이용하여 탄소나노튜브의 특성을 연구하였다. 철사 격자 효과를 이용한 탄소 나노튜브의 도전 특성을 확인하기 위해 테라헤르츠 전자기 펄스의 편광 방향과 나노튜브의 정렬 각도를 각각 수직, 45°, 수평으로 주어 측정하였다. 또한, 탄소나노튜브의 정제 시 특성 변화에 대한 연구를 위해 raw와 purified의 두 시료를 측정하였다. 1 THz 이상의 주파수 영역에 대한 특성 분석을 위해 도핑되지 않은 실리콘 웨이퍼를 사용하여 2 THz까지의 데이터를 얻었다.

흡수율에서는 주파수에 따라 흡수율이 증가하였으며, 1.8 THz 이상의 주파수에서 다시 감소하였다. 테라헤르츠 빔의 편광 방향과 나노튜브 필름의 정렬 방향이 수직일 때 보다 평행할 경우 큰 값으로 나타났으며, 45 degree의 경우 두 값의 중간에 위치하였다. 굴절률은 2 THz에서 raw의 경우 1.1, purified의 경우 1.8로 나타났으며, 주파수의 증가에 따라 감소하였는데 이러한 경향은 도핑된 반도체의 테라파 특성과 유사하다. 또한, purified 시료의 굴절률 값이 더 크게 나타났는데 이는 raw 시료보다 더 높은 도전율에 의한 것을 보인다. 금속과 도핑된 반도체의 경우 도전율은 Drude 이론 따르나 본 연구에서 측정한 SWCNT는 이러한 Drude 이론을 따르지 않음을 확인하였다. 또한, purified의 도전율이 raw보다 더 크게 나타났는데 이는 정제 시 가열에 의한 나노튜브의 투명도 개선 및 전이금속과 나노물질의 제거, 그리고 필름 형태에 따른 집합 때문이며, anisotropy는 주파수가 증가할수록 감소되었는데 이는 주파수의 증가 시 CNTs 사이의 결합이 강해지기 때문으로 생각된다. 본 연구를 통하여 탄소나노튜브의 흡수율, 굴절률, 도전율, anisotropy의 특성을 분

석하였다.

그러나, 2 THz의 주파수 영역에 한하여 측정하였으므로 그 이상의 주파수에 대한 특성 분석이 있어야 할 것이며 보다 정확한 데이터를 얻기 위해 다양한 시료에 대한 실험이 있어야 할 것이다. 이러한, 특성 분석을 위해 스펙트럼의 확장 및 다양한 정제 과정을 거친 시료 등이 있어야 할 것이다.

## 참고 문헌

- [1] Ch. Fattinger, D. Grischkowsky, "Terahertz beams," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, pp. 490-492, 1988.
- [2] D. Grischkowsky, Soren Keiding, Martin van Exter, and Ch. Fattinger, "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 7, pp. 2006-2015, 1990.
- [3] Tae-In Jeon and D. Grischkowsky, "Nature of Conduction in Doped Silicon," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, pp. 1106-1109, 1997.
- [4] G. Gallot, Jiangquan Zhang, R. W. McGowan, Tae-In Jeon, and D. Grischkowsky, "Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74., pp. 3450-3452, 1999.
- [5] Tae-In Jeon and D. Grischkowsky, "Characterization of optically dense, doped semiconductors by reflection THz time-domain spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, pp. 3032-3034, 1998.
- [6] Tae-In Jeon and D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee, and Reghu Menon, "Electrical characterization of conducting polypyrrole by THz time-domain spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, pp. 2452-2454, 2000.
- [7] S. Krishnamurthy, M. T. Reiten, S. A. Harmon, and R. A. Cheville, "Characterization of thin polymer films using terahertz

- time-domain interferometry," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 875-877, 2001.
- [8] Young-Hee Lee, Dong-Jae Bae, Kay-Hyeok An, et al, "Synthesis and Application of Carbon Nanotubes," *Carbon Science*, Vol. 2, No. 2, pp. 120-141, 2001.
- [9] R. H. Giles, "Characterization of Material Properties at Terahertz Frequencies", *Proceedings of the NIST Terahertz Technology Workshop*, Vol. 9, pp. 698, 1995.
- [10] Martin van Exter, Ch.Fattinger, and D. Grischkowsky, "Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor," *Optics Letters*, Vol. 14, No. 20, pp. 1128-1130, 1989.
- [11] D. Grischkowsky, "An ultrafast optoelectronic THz beam system: applications to time-domain spectroscopy," *Optics & Photonics News*, pp. 21-28, 1992.
- [12] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, "Efficient generation of 380 fs pulses of THz radiation by ultrafast laser pulse excitation of a biased metal-semiconductor interface," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 58, pp. 222-224, 1991.
- [13] D. Grischkowsky and N. Katzenellenbogen, "Femtosecond pulses of terahertz radiation: physics and applications," *OSA Proceeding on picosecond Electronics and Optoelectronics*, Vol. 9, pp. 9-14, 1991.
- [14] Ch. Fattinger and D. Grischkowsky, "Point source terahertz optics," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 53, No.16, pp. 1480-1482, 1988.
- [15] P. Sprik, I. N. Duling III, C. C. Chi, and D. Grischkowsky, "Far

- infrared spectroscopy with subpicosecond electrical pulses on transmission lines," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 51, No. 7, pp. 548-550, 1987.
- [16] Stephen E. Ralph and D. Grischkowsky, "Trap-enhance electric fields in semi-insulators: The role of electrical and optical carrier injection," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 59, No. 16, pp. 1972-1974, 1991.
- [17] 전태인, "전기적 광학적 변화에 의한 테라헤르츠 전자기 펄스의 모양에 미치는 영향" *한국광학회 제12권 6호* pp. 503-506, 2001.
- [18] F. E. Doany and D. Grischkowsky, "Measurement of ultrafast hot-carrier relaxation in silicon by thin-film enhanced, time-resolved reflectivity," *Appl. Phys. Lett.* 52(1), pp.36-38, 1988.
- [19] Martin van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, "High-brightness terahertz characterized with an ultrafast detector," *Appl. Phys. Lett.* Vol. 55, No. 4, pp. 337-339, 1989.
- [20] Michael Y. Frankel, Shantanu Gupta, Janis A. Valdmanis, and Gerard A. Mourou, "Terahertz attenuation and dispersion characteristics of coplanar transmission lines," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. 39, pp. 910-915, 1991.
- [21] Andrew G. Engel, Jr. and Linda P.B. Katehi, "Low-loss Monolithic transmission lines for submillimeter and terahertz frequency applications," *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. 39, pp. 1847-1854, 1991.
- [22] M. Born and E.Wolf, "Principle of Optics," Pergamon Press, Oxford, 1987.
- [23] Keun-Soo Kim, Dong-Chul Chung, Young-Seak Lee, Young-Hee Lee, et al, "Synthesis of high purity multiwalled and

- singlewalled carbon nanotubes by arc-discharge," *Carbon Science*, Vol. 1, No. 2, pp. 53-59, 2000.
- [24] Tae-In Jeon, Joo-Hiuk Son, Kye-Hyuck An, and Young-Hee Lee, "Characterization of carbon nanotubes by THz time domain spectroscopy," *J. Kor. Phys. Soc.*, Vol. 39, pp. 185-188, 2001.
- [25] K. H. Lee, S. S. Park, Y. H. Lee, X. Sun, et al, "Trimerization of C60," *Synthetic Metals*, 103, pp. 2434, 1999.
- [26] Kee-Hag Lee, Heui-Man Eun, Seung-Mi Lee, Young-Hee Lee, E. Osawa, et al, "Structures and Energetics of regioisomers of C60 dimer and trimers," *J. Phys. Chem*, pp. 7038-7042, 2000
- [27] Andreas Thess, Roland Lee, Richard E. Smalley, et al, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, Vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [28] W. B. Choi, Y. H. Lee, G. S. Park, J. M. Kim et al, "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display," *Appl. Phys. Lett*, Vol. 75, No. 20, pp. 3129-3131, 1999.
- [29] S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert, and Th. Frauenheim, "A novel mechanism of hydrogen storage in carbon nanotubes," revised to *J. Ame. Chem. Soc.*, 2001.
- [30] S. M. Lee, Th. Frauenheim, M. Elstner, Y. G. Hwang, and Y. H. Lee, "Hydrogen storage in single-walled and multi-walled carbon nanotubes," *MRS proceed.* 593, pp. 187-192. 2000.
- [31] Y. H. Lee, S. G. Kim, and D. Tomanek, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: An ab initio study," *Phys. Rev. Lett.* Vol. 78, pp. 2393, 1997.

- [32] Young-Kyun, Kwon, Young-Hee, Lee, Seong-Gon, Kim, et al, "Morphology and stability of growing multi-wall carbon nanotubes," Phys. Rev. Lett. Vol. 79, pp. 2065, 1997.
- [33] D. Grischkowsky, Soren Keiding, Martin van Exter, and Ch. Fatt Opt. Soc. Am. B Vol. 7, pp. 2006, 1990.
- [34] D. J. Bae, K. S. Kim, Y. S. Park, K. H. An, J. M. Moon, S. C. Lim, Y. H. Lee, "Transport Phenomena of Anisotropically Aligned Singlewalled Carbon Nanotubes Film," submitted to Phys. Rev. B, 2001.
- [35] C. A. Grimes, E. C. Dickey, C. Mungle and K. G. Ong, D.Qian, "Effect of purification of the electrical conductivity and complex permittivity of multiwall carbon nanotubes," J. Appl. Phys Vol. 90, pp. 4134-4137, 2001
- [36] A. Ugawa, A. G. Rinzler, and D. B. Tanner, "Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes," Phys. Rev. B, Vol. 60, pp. R11305-308, 1999
- [37] O. Hilt, H. B. Brom, and M. Ahlskog, "Localized and delocalized charge transport in single-wall carbon-nanotube mats," Phys. Rev. B Vol. 61, pp. R5129-5132, 2000.
- [38] 전태인, "THz 전자기 펄스를 이용한 무선통신 방식의 정보전달에 관한 연구," 정보통신부 정보통신연구진흥원, 2002.
- [39] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films," Appl.

- Phys. Lett. Vol. 77, pp. 666-668, 2000.
- [40] T. I. Jeon, K. J. Kim, C. Kang, S. J. Oh, J. H. Son, K. H. An, D. J. Bae, Y. H. Lee, "Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotubes films," Appl. Phys. Lett., Vol. 80, pp. 3403-3405, 2002.
- [41] J. M. Moon, Y. S. Park, K. H. An, G. S. Park, and Y. H. Lee, "High-yield purification of singlewalled carbon nanotubes," to be published in J. Phys. Chem, 2001.
- [42] J. H. Son, T. B. Norris, and J. F. Whitaker, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 11, pp. 2519, 1994.
- [43] K. Tanaka, T. Yamabe, and K. Fukui, "The Science and Technology of Carbon Nanotubes," Elsevier, New York, 1999.
- [44] R. W. Cohen, G. D. Coutts, and G. Abeles, Phys. Rev. B Vol. 8, pp. 3689, 1973.