

라만분광분석법에 의한 그래핀의 구조적특성

조충렬, 최춘식

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

라만분광분석법[1-3]은 시료준비가 간단하고 높은 처리능력과 비파괴적인 특성으로 하여 최근 그래핀의 분석에 널리 리용되고있다.

그래핀과 흑연에서는 전자공명현상으로 인한 라만산란신호가 일반물질에서보다 현저히 세며 물질자체의 화학적 및 열적안정성이 높다. 그러므로 라만분광분석법에서 리용하는 강한 레이자빔에 의해서도 변화되지 않는다.

우리는 그래핀의 라만스펙트르를 해석하고 그로부터 그래핀의 구조적특성을 분석하는 방법을 고찰하였다.

1. 실험 방법

실험에서는 라만분광기 《LRS-500》을 리용하였다.

라만스펙트르가 이미 알려진 유리판우에 그래핀분말을 조금 놓고 다른 유리판으로 세게 눌러 압축하였다. 이때 압축한 후의 면이 고르롭고 평탄하여야 시료에서의 반사가 적어져 잡음이 적어진다. 다음 손잡이를 돌려 백색빛이 시료설치대와 현시판으로 들어가게 해 놓고 초점을 조절한다. 려기레이자파장은 532nm로 선택하였다.

실험에서 리용한 그래핀은 산화환원법으로 제조하였다. 제조공정은 다음과 같다.

흑연→산화흑연→흑연중간화합물→산화그래핀→그래핀

그래핀표준시료의 라만스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 그래핀표준시료의 라만스펙트르에는 3개 봉우리가 특징적으로 나타난다.

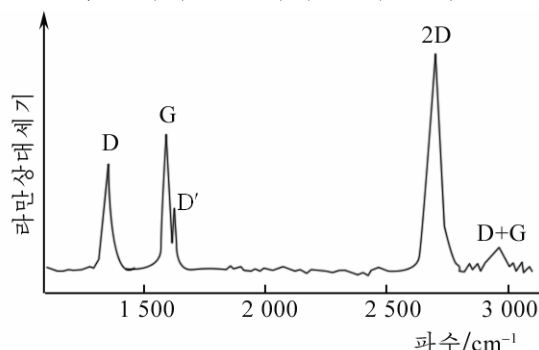


그림 1. 그래핀표준시료의 라만스펙트르

파수가 대략 1583 cm^{-1} 인 G봉우리는 sp^2 혼성궤도를 이루는 탄소구조에서 특징적으로 나타나는것이다. 이 봉우리는 Γ 점에서의 E_{2g} 모드에 관계된다. G봉우리는 흑연체물질들에서 C-C결합의 신축진동에 의하여 나타난다. G봉우리는 sp^2 혼성궤도에서 변형효과에 대단히 민감하며 따라서 그래핀평면의 변형정도를 조사하는데 리용할수 있다.[5]

파수가 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 인 D봉우리는 그래펜에서 무질서한 sp^2 케도에 의하여 나타나는 라만 신호로서 이상적인 1개 층으로 된 그래펜에서는 이 신호가 나타나지 않는다.

2D봉우리는($2\,600\sim 2\,700\text{ cm}^{-1}$) sp^2 결합의 탄소구조에서 특징적으로 나타나는 라만 신호로서 결정질의 흑연이나 그래펜에서 세기가 제일 세다. 2D봉우리는 2차포논산란과정의 결과이며 러기레이자에너지에 대한 주파수의존성이 강하다. 2D봉우리를 해석하면 그래펜이 단층구조로서 이상적인 그래펜인지 아니면 다층구조를 이루었는지를 알 수 있다.

2. 라만스펙트럼의 분석결과

라만분광기로부터 얻어지는 라만스펙트럼은 여러가지 원인으로 하여 잡음이 있게 된다. 그러므로 스펙트럼을 해석하기 전에 이러한 잡음을 제거하여야 분석의 정확성을 높일 수 있다.

우리는 분석의 정확성을 높이기 위하여 라만스펙트럼을 자료려파하고 배경잡음을 제거하였다.

스펙트럼자료의 러파는 MATLAB의 웨블레트변환함수 `wden`을 리용하였다.

라만스펙트럼봉우리의 형태는 크게 세가지 즉 가우스함수형태, 가우스-로렌츠함수형태, 로렌츠함수형태로 갈라볼 수 있다. 어느 형태로 라만스펙트럼봉우리가 나타나는가는 여러가지 요인 즉 분자진동에너지의 구조, 주위분자들사이의 호상작용, 결정학적구조 등에 의해 결정된다고 볼 수 있다.

분자의 진동스펙트럼봉우리의 형태를 규정하는데는 2개의 시간상수가 있다.[4, 5]

하나는 진폭감쇠상관시간(Amplitude correlation time) t_a 이며 다른 하나는 상관수명시간(coherence life time) t_c 이다. $t_c \gg t_a$ 이면 봉우리는 가우스형태로 되고 $t_c \ll t_a$ 이면 로렌츠함수형태로 된다. $t_c \gg t_a$ 의 조건은 분자들사이의 호상작용이 매우 강한 고체매질에서 자주 나타나며 $t_c \ll t_a$ 의 조건은 분자들사이의 호상작용이 비교적 약한 액체나 기체에서 잘 나타난다. 보통 가우스함수형태를 취하는 경우가 많다.

우리는 그래펜이 고체상태의 분말이므로 함수형태를 가우스함수로 취하고 MATLAB의 최량화도구(Optimization Toolbox)의 속박된 비선형최량화함수를 리용하였다.

잡음이 제거된 시편의 스펙트럼을 입력한 다음 고찰하려는 스펙트럼의 전체 구간을 $1\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 로, 초기값으로 봉우리의 평탄화값은 2, 가우스함수의 중심점은 $1\,342\text{ cm}^{-1}$, $1\,583\text{ cm}^{-1}$, 진폭은 10, 20으로 설정하였다.

그리고 시편스펙트럼과 가우스함수들의 합스펙트럼과의 잔차

$$F_e - \sum_{k=0}^n G(x_0, w_0, h_0)$$

을 계산하고 이 값이 최소로 되는 가우스함수의 중심점, 높이, 너비, 면적을 계산하였다. 여기서 F_e 는 시편스펙트럼, $G(x_0, w_0, h_0)$ 은 가우스함수이다.

산화그래펜시편과 환원된 그래펜시편의 라만스펙트럼은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 산화그래펜시편의 D봉우리의 세기가 G봉우리의 세기보다 크다. 그리고 환원된 그래펜시편에서는 D봉우리의 세기가 G봉우리의 세기에 비하여 낮아졌다. 이것은 시편이 환원과정에 sp^2 혼성케도의 수가 증가하였다는것을 보여준다.

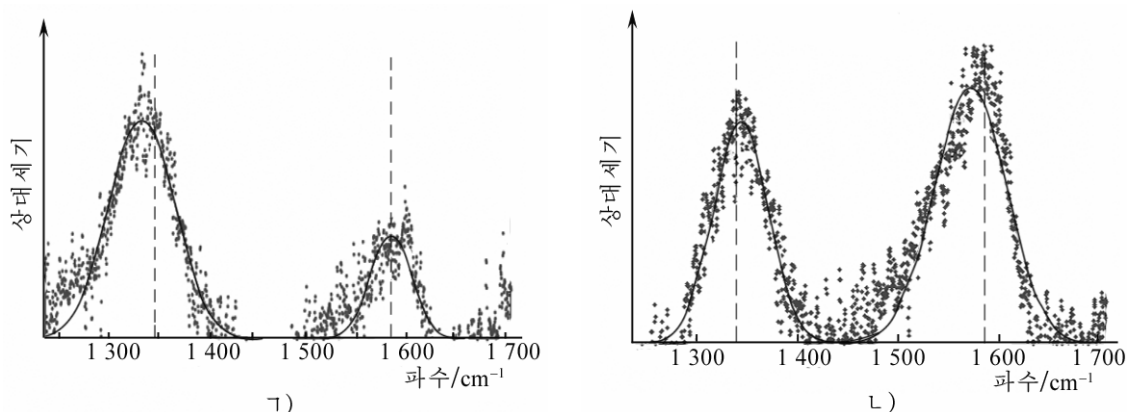


그림 2. 산화그라펜시편(ㄱ)과 환원된 그라펜시편(ㄴ)의 라만스펙트르
점분포는 시편의 라만스펙트르, 실선은 가우스함수곡선,
점선은 가우스함수의 초기중심선

산화그라펜시편의 D봉우리면적과 G봉우리면적의 비(I_D/I_G)값은 3.332 65이며 환원된 그라펜시편의 I_D/I_G 값은 0.659 19이다. 즉 산화그라펜시편의 I_D/I_G 는 1이상이고 환원된 그라펜시편의 I_D/I_G 는 1보다 작다.

또한 산화그라펜시편의 산화정도가 특별히 심하며 환원된 그라펜시편은 환원이 잘 되었다. 이것은 혼성궤도와 그라펜의 6각형고리의 수가 증가하며 결정학적으로 결함이 적다는것을 보여준다.

이와 같이 라만스펙트르분석을 통하여 그라펜의 산화정도와 결정학적인 완전성을 평가할수 있다.

맺 는 말

라만분광분석기를 리용하여 그라펜의 특성을 분석하는 방법을 확립하였으며 잡음제거 방법과 가우스분해방법을 고찰하였다. 실험결과 라만분광분석방법으로 그라펜의 산화 및 환원정도를 정확히 평가할수 있다는것을 확증하였다.

참 고 문 헌

- [1] 조광원 등; 나노재료와 나노기술의 기초, 김일성종합대학출판사, 5~10, 주체99(2010).
- [2] A. Jorio et al.; Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems, Wiley-VCH Verlag GmbH, 10~34, 2011.
- [3] S. Slobodan; Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy, John Wiley, 5~26, 2008.
- [4] M. W. Iqbal et al.; J. Phys.: Condens. Matter, **24**, 335301, 2012.
- [5] L. M. Malard et al.; Physics Reports, **473**, 51, 2009.

On the Structural Properties of Graphene by Raman Spectroscopy

Jo Chung Ryol, Choe Chun Sik

The method to analysis graphene by Raman spectroscopy “LRS-500” is studied. And the method to remove the noise and Gaussian resolvent process is presented.

Based on the present experimental results, we conclude that Raman spectroscopy has a possibility to reveal the oxydation or deoxydation properties of graphene.

Key words: graphene, Raman spectroscopy, molecular structure