Polymer(Korea), Vol. 39, No. 6, pp. 956-960 (2015)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2015.39.6.956

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

라만 분광법을 이용한 그래핀 도핑 연구

김안나 · 이몽룡 · 한승호 · 강성준 · 송기국†

경희대학교 정보전자신소재공학과 · 영상정보소재기술연구센터

(2015년 7월 7일 접수, 2015년 7월 27일 수정, 2015년 8월 3일 채택)

Raman Spectroscopic Studies of Doped Graphene

Anna Kim, Mongryong Lee, Seungho Han, Seong Jun Kang, and Kigook Song†

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received July 7, 2015; Revised July 27, 2015; Accepted August 3, 2015)

초록: 그래핀을 HNO_3로 도핑할 때 도핑에 따른 라만 피크의 변화와 그래핀의 면저항 특성과의 관계를 조사하였다. 그래핀을 도핑하면 2D 밴드 피크 세기가 줄어드는 것과 더불어 G 밴드와 2D 밴드의 피크 위치도 현저하게 움직이는 것을 볼 수 있다. 그래핀 라만 밴드들의 도핑에 따른 피크 위치 변화는 그래핀 면저항 값의 변화와 동일하게 나타났다. HNO_3로 도핑한 그래핀을 공기 중에 두었을 경우에는 라만 피크 위치가 서서히 도핑 전 상태로 돌아가는데 반하여 진공상태로 보관했을 경우에는 거의 변화가 없었다.

Abstract: Relations between a peak shift of Raman band and sheet resistance of graphene were investigated when graphene was doped with HNO_3. Significant shifts of G band and 2D band as well as an intensity change of 2D band were observed with graphene doping. The shift of Raman graphene bands with doping time exhibit a similar tendency with the change of sheet resistance. The position of 2D band of doped graphene was slowly returned to original undoped state when the doped graphene was stored in atmosphere. However, no peak shift was observed for doped graphene stored in vacuum.

Keywords: graphene, doping, Raman, peak shift, sheet resistance.

서 론

그래핀은 탄소원자가 2차원의 육각형 벌집모양 구조로 배치된 물질로서, 흑연을 구성하는 탄소원자 층에서 한 층을 떼어낸 것에 해당하며, 탄소의 sp^2 결합에 기반한 탄소나노소재 물질의 기본 단위가 되는 물질이다. 2004년 접착테이프법으로 흑연에서 그래핀을 분리한 이후 그래핀 연구가 폭발적으로 증가하면서 그래핀 연구에 관한 새로운 장을 열게 되었다.[1] 그래핀의 분리법이 알려진 이후 수 많은 연구가 뒤따르며 그래핀의 뛰어난 물성들이 밝혀지고 있는데, 그래핀은 높은 전자 이동도를 가지고 있으며 구조적으로는 He 원자조차 투과할 수 없는 완벽한 결정성을 보이고 modulus가 1 TPa에 이르는 기계적으로도 매우 우수한 물성을 보여 나노 복합소재 및 전극소재로의 활용이 기대되고 있다.[2,3]

하나의 원자층 평면으로 이루어진 그래핀의 유연하고 투명한 성질은 뛰어난 전기적, 기계적 특성에 더해져 반도체, 투명 디스플레이, 유연 전극소재 등 이용에 매우 적절하여 많은 연구가 이 분야에 진행이 되고 있다.[3] 그러나 전극소재로서 사용하기에는 높은 면저항과 에너지 밴드 갭(gap)의 부재로 반도체로서 사용하기에 어려움이 있기 때문에, 화학적 도핑(chemical doping) 등을 통해 에너지 밴드 갭을 오픈시켜주거나, 면저항을 감소시켜주는 과정이 필요하다.[4-6] 이와 같이 화학적 도핑에 의하여 그래핀의 구조 및 특성이 변화하는 것을 조사하는 연구는 그래핀 상용화에 있어 중요한 연구 분야로 여겨지고 있다. 빛의 산란 현상을 이용한 비파괴 분석 방법으로 분자 구조에 관한 정보를 얻을 수 있는 라만 분광법(Raman spectroscopy)은 원자 한 층 두께의 그래핀 구조에 관한 연구를 수행하는데 매우 유용하게 이용되고 있다.[7,8] 본 연구에서는 그래핀을 화학적인 방법으로 도핑할 때, 도핑 시간에 따라서 그리고 도핑 후 보관 상태에 따라서 그래핀의 전기적 특성이 어떻게 변화하는 지에 관해 라만 분광법을 이용하여 조사하였다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

실 험

얇은 구리판 위에서 화학기상증착법(chemical vapor deposition: CVD)을 통해 그래핀을 성장시켰다.[9] 구리판을 1000 °C CVD chamber 안에서 annealing한 후 CH_4와 H_2 가스를 500 mTorr에서 30분 동안 공급하였다. 구리 표면에서 성장된 그래핀 위에 polymethylmethacrylate(PMMA)를 스핀 코팅한 후 구리를 에칭으로 제거하고, 그래핀/PMMA를 탈이온수로 씻었다. 이를 25×25 mm 크기의 실리콘 기판에 전사시킨 뒤 acetone으로 PMMA를 녹여 제거하여 실리콘 기판 위에 그래핀을 얻었다. 실리콘 기판의 그래핀을 60 wt% HNO_3 (Yakuri Pure Chemical) 10 mL에 탈이온수 27.6 mL를 섞어 20 wt% HNO_3으로 희석한 용액에 넣어 그래핀의 도핑을 유도하였다. Raman spectrometer(JASCO NRS-3100, 532 nm laser)를 이용한 실험에서는 back scattering geometry로 실리콘 기판 위의 그래핀 monolayer의 스펙트럼을 얻었고, 그래핀의 면저항은 four-point probe(MS TECH; MST-4000A probe station)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

라만 분광법은 분자에 입사된 빛이 산란으로 방출될 때 입사된 빛 중 일부가 물질의 진동에너지만큼 포논(phonon)을 방출하여 에너지를 잃게 되는 라만 현상을 측정하여 분자 구조에 관한 정보를 얻는 실험방법이다. 라만 현상 중 입사하는 빛이 물질에 존재하는 에너지 갭에 해당하는 에너지를 갖는 경우 라만 산란의 신호가 크게 증폭되는 공명현상이 일어난다. 그래핀 경우에는 전자의 띠구조가 원뿔을 맞대어 놓은 형상의 에너지 갭을 가지기 때문에 상당히 넓은 에너지 범위에서 입사 빛에 의한 공명이 일어나, 그래핀이 원자 한 층 두께의 물질임에도 불구하고 강한 라만 신호를 나타낸다.[10-12] 그러므로 이러한 그래핀의 공명현상에 의한 라만 분광실험을 이용하면 너무 얇아 다른 분석기기로는 측정이 어려운 그래핀의 구조에 관한 정보를 얻을 수 있다.

탄소 원자로만 이루어져 있는 흑연(graphite), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 플러렌(fullerene) 등과 그래핀은 sp^2 결합 탄소의 육각형 격자를 기본 구성 단위로 하기 때문에 얻어지는 라만 스펙트럼도 상당히 유사하다.[9,10] Figure 1은 흑연과 그래핀의 라만 스펙트럼을 비교한 것이다. 그래핀의 라만 스펙트럼에서 눈에 띄는 것은 1585 cm^{-1}에 위치한 탄소의 sp^2 결합에 의한 G 밴드(band)와 2680 cm^{-1} 부근에서 나타난 이중산란에 의한 2D 밴드이다.[8,11,12] 이 두 피크들과 더불어 2450 cm^{-1}의 작은 G* 밴드는 흑연의 스펙트럼에서도 동일한 위치에서 관찰된다. 하지만 흑연의 경우에는 1350 cm^{-1} 부근에 D 밴드가 나타나는데, 이는 결정 내 결함에 의한 피크로서 진동운동의 대칭성 때문에 완벽한 격자구조에서는 라만

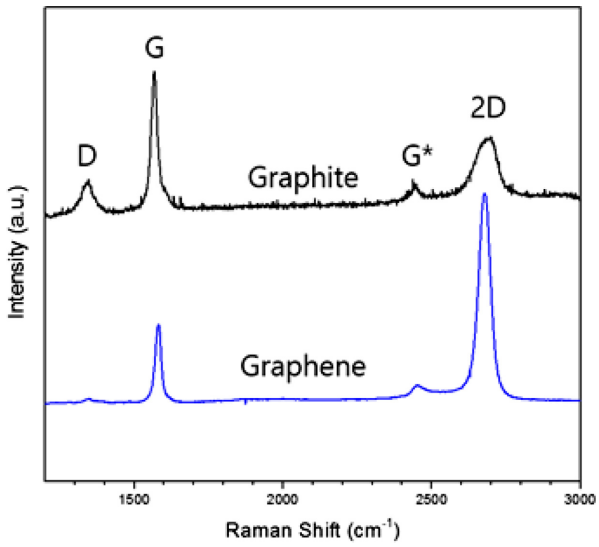


Figure 1. Raman spectra of graphite and graphene with 532 nm laser.

산란으로 관찰할 수가 없다. 흑연의 경우에는 여러 층의 그래핀이 겹쳐진 구조이기 때문에 상대적으로 결함이 발생할 확률이 높아서 D 밴드 세기가 크게 나타난다.[8,12] 그래핀 경우는 테이프를 이용한 방법으로 제조한 그래핀 시료는 결함이 많지 않기 때문에 D 밴드가 매우 작게 나타나는 반면 화학기상증착법(CVD)으로 만들어진 그래핀 시료는 이 피크가 상대적으로 크게 나타나는데, 결함이 많은 경우에는 G 밴드보다 더 크게 나타나는 경우도 있어 D 밴드는 그래핀 내 결함을 나타내는 지표로 이용한다(Figure 1)[8,13]

그래핀을 HNO_3 수용액에 넣으면 그래핀 탄소의 전자가 이동하여 그래핀에 hole을 생성하게 되어 다음 화학방정식과 같은 p-type 도핑을 하게 된다.

$$6HNO_3 + 25C \rightarrow C_{25}^{+}(NO_3)^{-} \cdot 4HNO_3 + NO_2 + H_2O$$

HNO_3로 도핑하면 그래핀의 라만 특성 피크인 G 밴드와 2D 밴드가 높은 wavenumber로 shift 하고, 2D 밴드의 피크 세기는 현저하게 줄어드는 것을 Figure 2에서 볼 수 있다. G 밴드의 피크 세기는 큰 변화가 없는 반면 2D 밴드의 세기는 많이 감소하는데, 이와 같은 피크 세기의 변화를 측정하여 그래핀의 도핑 정도를 설명하였다.[14] 도핑 시간에 따른 2D 밴드 세기 변화를 G 밴드를 기준으로 측정하여 Figure 3에 표시하였다. HNO_3 도핑 시간에 따른 2D 밴드와 G 밴드의 세기 비(I_{2D}/I_G)를 비교하여 보면, 도핑 전 2.5이던 I_{2D}/I_G 값이 30초 동안 도핑한 후에는 0.8로 감소하였지만 1분 후에 1.6으로 다시 커지고, 그 후 더 많은 시간을 도핑하여도 변하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 이러한 라만 실험 결과로부터 그래핀을 HNO_3로 30초 도핑할 때 그래핀 표면에 dopant가 가

장 많이 흡착되며, 더 많은 시간을 도핑하면 오히려 도핑 상태가 떨어지는 것으로 유추할 수 있다.

Figure 2의 라만 스펙트럼을 보면 도핑에 의하여 피크의 세기뿐만 아니라 위치가 변하는 것도 볼 수 있다. 그래핀을 도핑하면 G 밴드가 14 cm^{-1} 그리고 2D 밴드는 13 cm^{-1}로 높은 wavenumber로 옮겨 가는 것이 보이는데, 이는 도핑으로 그래핀 내 포함된 이온들 때문에 밴드 gap 에너지가 높은 상태로 변하기 때문이다.[13] 그러므로 라만 세기뿐만 아니라 피크의 위치 변화를 이용하여서도 정량적으로 HNO_3 도핑 시간에 따른 그래핀 변화를 조사할 수 있으므로 그래핀의 라만 특성 피크들의 위치 변화를 Figure 4에서 조사하였다. 도핑 시간에 따른 2D 밴드와 G 밴드 위치의 변화를 보면, 30초 후에 두 피크 모두 가장 많이 피크 위치가 움직이는 것을 볼 수 있다. 그래핀을 1분 이상 도핑한 경우에는 오히려 피크의 위치가 낮은 wavenumber로 움직여 도핑 전 위치로 조금 움직인 후, 더 이상 도핑 시간에 따라 피크 위치의 변화가 나타나지 않았다. 그러므로 앞의 라만 피크 세기 실험으로부터 유추한 결과와 같이 피크 위치 변화에서도 HNO_3를 30초 정도 도핑한 후에는 도핑에 의한 그래핀 변화가 오히려 감소하는 것을 알 수 있다.

CVD 방법으로 증착한 그래핀을 HNO_3로 도핑 처리한 시간에 따라 그래핀의 면저항을 측정하였다. 앞의 라만 특성 밴드의 세기 및 위치 변화 결과에서는 도핑 30초 후에 가장 큰 변화를 보였고, 그 이후에는 오히려 도핑하기 전 상태로 다시 돌아가는 경향을 보였다. 4-point probe를 이용하여 측정한 그래핀의 면저항 변화에서도 라만 실험으로 얻어진 결과와 동일한 변화가 나타나는 것을 Figure 5에서 볼 수 있다. 도핑 전 740 Ω/□였던 면저항이 도핑 30초 후에는 290 Ω/□

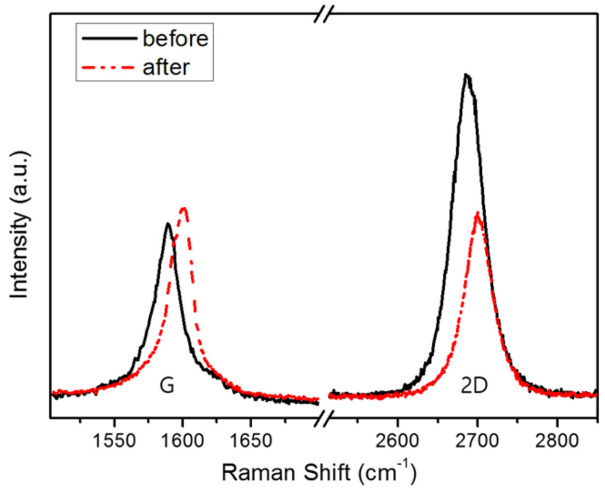


Figure 2. Peak shift of Raman G band and 2D band of graphene after HNO_3 doping.

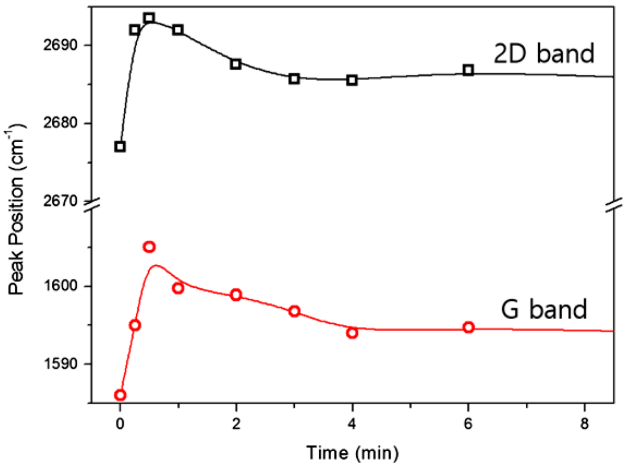


Figure 4. Shift of Raman peaks of graphene with HNO_3 doping time.

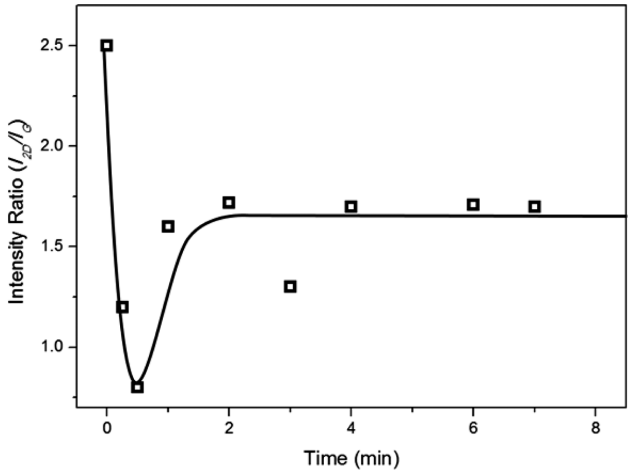


Figure 3. Raman intensity ratio between 2D band and G band (I_{2D}/I_G) of graphene with HNO_3 doping time.

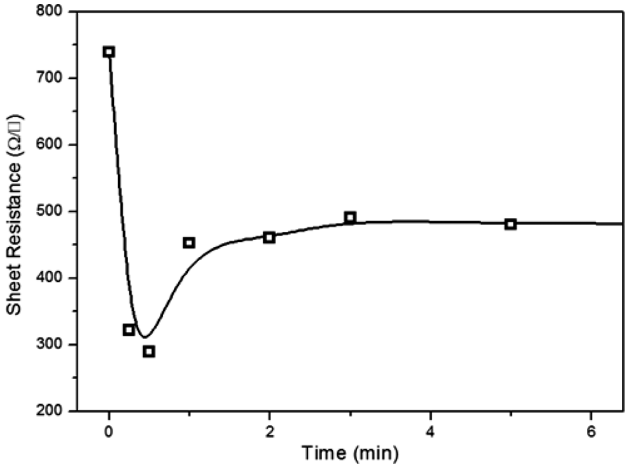


Figure 5. Changes of graphene sheet resistance with HNO_3 doping time.

으로 절반 이상 줄어들었으나 HNO_3 도핑 시간이 길어지면 오히려 450 Ω/□으로 다시 증가하는, 즉 Figure 4의 라만 특성 밴드의 피크 위치 변화에서 예측한대로 도핑 시간에 따라 면저항도 변화하는 것을 알 수 있다. 그래핀으로부터 전자를 받는 상태로 그래핀 표면에 흡착된 도판트가 도핑 시간이 30초 이상이 지나면 서서히 그래핀 표면에서 떨어져 나와 평형 상태를 유지하며 도핑된 상태를 유지하는 것으로 여겨진다.

HNO_3를 사용한 그래핀 도핑은 불완전하여 도핑 후 시간이 지나면 다시 원래 상태로 돌아갈 수 있는데,[15,16] 그래핀의 도핑 상태가 얼마나 안정적인지 라만 분광실험을 이용하여 조사하였다. HNO_3로 30초 동안 도핑한 그래핀을 공기 중에 두었을 경우와 진공 상태에서 보관하였을 경우를 비교하여 Figure 6에 나타내었다. 도핑한 그래핀을 진공상태에 두었을 경우에는 도핑 때문에 옮겨진 2D 밴드 위치가 도핑 3 시간 후 까지도 큰 변화가 없었지만, 공기 중에 두었을 경우에는 피크 위치가 서서히 원래 도핑 전 상태인 2680 cm^{-1}로 돌아가는 것이 보인다. 도핑 후 그래핀을 보관하는 시간에 따른 면저항의 변화를 직접 측정하였을 때도 라만 특성피크 위치 변화와 같이 진공에서는 큰 변화가 없었으나, HNO_3로 30초 도핑 처리 후 290 Ω/□이었던 면저항 값이 공기 중에서는 급격히 증가하여 380 Ω/□으로 증가하였다. 그러므로 HNO_3로 도핑한 그래핀은 진공 상태에서는 도핑 상태를 유지할 수 있으나 공기 중 산소에 노출이 되면 도핑으로 인한 효과가 줄어들게 되므로, 그래핀 도핑 효과를 유지하기 위해서는 공기에 노출되는 것을 방지하는 차단막이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 라만 분광실험을 이용하여 두께가 너무 얇아 대부분의 기기로는 분석하기 어려운 그래핀의 구조 변화를 측정하여 도핑에 의한 그래핀 면저항 특성 값의 변화를 라만 특성 피크의 위치 변화로부터 유추할 수 있었다. 그러므로 라만 분광법은 그래핀의 도핑 효과와 도핑을 유지하기 위한 메카니즘 등을 이해할 수 있는 손쉬운 실험 방법으로 앞으로도 유용하게 이용될 수 있으리라 여겨진다.

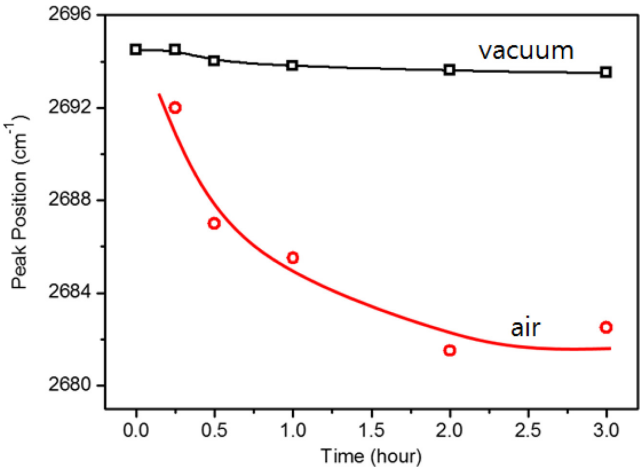


Figure 6. Shift of graphene 2D band with time after HNO_3 doping (30 s).

결 론

분자 구조에 관한 정보를 얻을 수 있는 비파괴 실험의 라만 분광법은 원자 한 층 두께의 그래핀 구조를 연구하는데 매우 유용하게 이용되고 있다. 본 연구에서는 그래핀을 HNO_3로 도핑할 때, 도핑에 따른 라만 피크의 변화와 그래핀의 면저항 특성과의 관계를 조사하였다. HNO_3로 도핑하면 그래핀의 2D 밴드 피크 세기가 줄어드는 것과 더불어 그래핀의 피크들인 G 밴드와 2D 밴드의 피크 위치도 현저하게 움직이는 것을 볼 수 있다. 그러므로 2D 밴드의 세기뿐만 아니라[14] 두 라만 피크의 위치 변화로부터도 그래핀의 도핑에 관한 정보를 얻을 수 있었다. 도핑 시간에 따른 그래핀 특성 피크의 위치와 면저항 값의 변화가 동일하게 나타나는 것으로부터 라만 피크를 이용하여 그래핀 도핑 상태에 관한 정보를 얻을 수 있는 것을 보여주었다. HNO_3로 30초 동안 도핑한 그래핀을 공기 중에 두었을 경우에는 라만 피크 위치가 서서히 도핑 전 위치로 돌아가는데 반하여 진공상태로 보관했을 경우에는 거의 변화가 없었다. 그러므로 이와 같은 라만 피크의 위치 변화로부터 HNO_3를 사용한 그래핀 도핑에서는 산소가 존재하면 도핑 효과가 쉽게 사라지는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업으로(과제번호: 2013058642), 2013년 KIST 방문연구로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
2. A. K. Geim and N. V. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
3. K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *Nature*, **490**, 192 (2012).
4. J. Park, S. B. Jo, Y. J. Yu, Y. Kim, J. W. Yang, W. H. Lee, H. H. Kim, B. H. Hong, P. Kim, K. Cho, and K. S. Kim, *Adv. Mater.*, **24,** 407 (2012).
5. D. W. Shin, J. H. Lee, Y. H. Kim, S. M. Yu, S. Y. Park, and J. B. Yoo, *Nanotechnology*, **20**, 475703 (2009).
6. T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and A. L. Lichtenstein, *Nano Lett.*, **8**, 173 (2008).
7. B. Tang, H. Guoxin, and H. Gao, *Appl. Spectro Rev.*, **45**, 369 (2010).

8. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, L. G. Cancado A. Jorio, and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1276 (2007).
9. X. Li, W. Cai, J. An, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
10. M. I. Katsnelson, *Materials Today*, **10**, 20 (2007).
11. M. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Nano Lett.*, **10**, 751 (2010).
12. M. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **1,** 89 (2010).
13. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 210 (2008).
14. C. Casiraghi, *Phys. Rev. B*, **80**, 233407 (2009).
15. H. Liu, Y. Liu, and D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3335 (2011).
16. B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov, *Nano Lett.*, **10**, 2427 (2010).