

니켈 (111)과 (100) 결정면에서 성장한 그래핀에 대한 라만 스펙트럼 분석

정대성* · 전철호** · 송우석*** · 안기석*** · 박종윤****†

Raman Spectroscopy Analysis of Graphene Films Grown on Ni (111) and (100) Surface

Daesung Jung*, Cheolho Jeon**, Wooseok Song***, Ki-Seok An***, Chong-Yun Park****†

ABSTRACT: A graphene film, two-dimensional carbon sheet, is a promising material for future electronic devices and so on. In graphene applications, the effect of substrate on the atomic/electronic structures of graphene is significant, so we studied an interaction between graphene film and substrate. To study the effect, we investigated the graphene films grown on Ni substrate with two crystal face of (111) and (100) by Raman spectroscopy, comparing with graphene films transferred on SiO₂/Si substrate. In our study, the doping effect caused by charge transfer from Ni or SiO₂/Si substrate to graphene was not observed. The bonding force between graphene and Ni substrate is stronger than that between graphene and SiO₂/Si. The graphene films grown on Ni substrate showed compressive strain and the growth of graphene films is incommensurate with Ni (100) lattice. The position of 2D band of graphene synthesized on Ni (111) and (100) substrate was different, and this result will be studied in the near future.

초 록: 이차원 구조의 탄소 결합체인 그래핀은 뛰어난 물리적, 화학적 특성으로 인해 미래 전자 소자의 소재로 크게 각광을 받고 있는 물질이다. 따라서, 소자에서 사용된 기판이 그래핀의 물리적 특성에 끼치는 영향에 대한 이해는 그래핀의 응용에 있어서 필수적이며, 그에 대한 연구를 수행하였다. 니켈 (111)과 (100) 결정면에서 각각 성장한 그래핀과 니켈 기판의 상호작용에 대한 연구를 수행함과 동시에, 산화규소 기판으로 전사한 후, 기판과 그래핀과의 상호작용을 라만 분광법을 이용하여 연구하였다. 니켈 기판에서 성장한 그래핀은 기판의 면 방향과 상관없이 기판으로부터 전하의 이동에 따른 도핑효과는 발견되지 않았으며, 산화규소 기판 또한 도핑효과는 없었다. 니켈 기판과 그래핀 사이의 결합력이 그래핀과 산화규소 기판과의 결합력보다 더 큰 것으로 분석이 되었으며, 니켈에서 성장한 그래핀은 기판의 영향을 받아 수축되어 있었고, 니켈 (100) 면에서는 그래핀이 엇맞음 성장하였음을 확인하였다. 마지막으로, 니켈 (111), (100) 면에서 성장한 그래핀을 산화 규소 기판으로 전사하면 서로 다른 파수 값에서 2D band의 피크가 관측되었다.

Key Words: 그래핀(Graphene), 상호작용 (Interaction), 니켈 결정면(Ni crystal face), 라만 분광법(Raman spectroscopy), 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition)

Received 19 August 2016, received in revised form 30 August 2016, accepted 30 August 2016

*Department of Energy Science, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

**Advanced Nano-surface Group, Korea Basic Science Institute, Daejeon 34133, Korea

***Thin Film Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34186, Korea

****Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea, Corresponding author (E-mail: cypark@skku.edu)

1. 서 론

그래핀은 여러 가지 기초적인 물리적 현상들에 대한 이해를 제공함과 동시에, 여러 분야의 응용으로 큰 잠재력을 지닌 물질로써 그 동안 많은 연구들이 진행되었다[1-4]. 그래핀은 물리, 화학적으로 안정된 결합체이며, 선형분산관계의 전자 구조로 기인한 뛰어난 전자 이동도와 전도도를 가지고 있고, 원자 한 층의 두께이기 때문에 투과도도 우수하여 디스플레이와 각종 전자소자의 소재로 각광받고 있다[5-10]. 그래핀은 두께가 매우 얇은 이차원 물질로서 그 표면의 환경 및 상태가 소재의 물성에 지배적으로 영향을 끼친다. 그러므로 이 그래핀을 활용하여 응용소자를 제작하기 위해서는 그래핀과 기판으로 사용되는 물질들 사이의 상호작용에 대한 이해가 필수적이다.

기판과 그래핀 사이의 영향을 알아보기 위한 방법에는 여러 가지가 있으며, 그 중에서 라만 분광법이 가장 효율적인 분석법이다. 그래핀의 라만스펙트럼의 분석에 있어 핵심적인 역할을 하는 중요한 두 가지의 피크(peak)가 존재하며, 그것은 G피크와 2D피크이다. 이 두 피크는 그래핀에 작용하는 스트레스(stress)나 도핑(doping) 효과에 의해 피크의 위치에 차이(shift)가 발생하며, 이런 두 피크의 위치 변화로 기판과 그래핀 사이의 상호작용에 대한 분석이 가능하다. 현재 알려진 바에 따르면, 실리кон(Si), 퀴츠(quartz), 유리(glass), NiFe, PDMS 등을 비롯한 대부분의 기판으로 전사된 그래핀과 그 기판들의 상호작용은 약한 상호작용(반데르발스 힘- Van de waals force)으로 그래핀이 받는 스트레스는 작은 것에 반해, 탄화실리кон(SiC)에서 성장시킨 그래핀은 기판(SiC)과 공유결합을 통한 강한 상호작용을 하여 그 스트레스가 큰 것으로 알려져 있다. 그로 인해 탄화실리кон에서 성장한 그래핀과 다른 기판으로 전사한 그래핀의 라만 스펙트럼들을 비교하면, 탄화실리кон에서 성장된 그래핀의 스펙트럼이 상대적으로 고에너지쪽으로 이동해 있다고 한다[11].

니켈과 그래핀의 탄소 원자 사이의 결합력에 대한 실험과 이론적인 계산이 다른 연구에서 수행되었으며[12], 그 연구 결과에 따르면 니켈과 탄소가 화학결합을 하여 흑연의 층간 거리보다 그래핀과 니켈 기판사이의 거리가 더 작다고 한다. 이것은 흑연의 층간 결합력인 반데르발스 힘보다 니켈과 그래핀이 더 강한 결합을 하고 있다는 것을 의미한다. 그러므로 반데르발스 힘보다 더 강한 결합을 하고 있는 니켈과 그래핀은 격자 상수의 차이로 인한 스트레인(strain)이 클 것이고 그 영향이 라만 스펙트럼 상에 반영될 것이다. 그리고 만약 니켈과 그래핀 사이에 도핑효과가 있다면 그로 기인하는 라만 스펙트럼의 변화를 확인할 수 있을 것이다. 이런 결과에 초점을 맞추어 니켈 기판에서 합성된 그래핀이 니켈과 어떤 영향을 주고 받는지 라만 스펙트럼을 통하여 분석하였다.

본 연구에서는 (111)면과 (100)면 방향을 가진 니켈 촉매

기판에서 화학 기상 증착법을 이용하여 그래핀을 성장시켰으며, 격자 상수가 다른 두 결정면을 가진 니켈 기판에서 성장한 그래핀의 기판과의 상호작용을 라만 분광법을 이용하여 분석하였다. 또한 각 기판에서 성장한 그래핀을 산화규소 기판으로 전사한 후, 그 기판과 그래핀의 상호작용에 대해 분석하였다.

2. 실험

2.1 (111)면과 (100)면의 니켈 촉매 제작

그래핀을 합성하기 위해 격자 상수의 차이(lattice mismatch)가 가장 작다고 알려진 니켈을 촉매금속으로 사용하였다. 니켈 박막은 격자 상수가 다른 두 가지의 표면을 가진 기판을 준비하였으며, Fig. 1은 니켈(111)면과 (100)면의 격자 상수가 그래핀과 이루는 불일치를 보여준다. 니켈 (111)면은 그래핀과 오직 1.4%의 불일치를 이루어 이맞음(commensurate) 성장이 가능하지만, 니켈 (100)면에서는 불일치 값이 크므로 엇맞음(incommensurate) 성장일 것으로 예상된다. 따라서 그래핀은 기판과의 상호작용에 의해 받게 되는 스트레스 정도가 다를 것이다.

두 가지의 결정면을 갖는 니켈 기판을 얻기 위해 니켈박막과 니켈포일을 각각 열처리하였다. 전자빔 증착법(electron beam deposition)을 이용하여 산화규소 기판(SiO_2 (300 nm)/Si)위에 300 nm 두께의 니켈을 증착하여 니켈 박막 기판을 마련하였다. 니켈포일은 순도 99.9%, 두께 200 μm 인 제품을 구매하여 사용하였다. 두 기판을 열처리 장비에 넣은 후, 수소와 아르곤 가스 분위기에서 600 Torr의 압력을 유지하며 여러 가지 온도(800°C, 850°C, 900°C, 1000°C)에서 10분간 열처리를 하였다. 엑스레이 회절(X-ray diffraction) 분석을 통해 각 온도에서 열처리 한 니켈의 결정면 방향을 확인하였다(Fig. 2). 니켈 박막은 열처리 온도와 관계없이 (111)면 방향($2\theta = 44.6^\circ$)으로만 결정화되었다. 니켈 포일의 경우, (100)면($2\theta = 51.9^\circ$)으로의 결정화와 함께 (111)면($2\theta = 44.6^\circ$)으로의 결정화도 동시에 진행되었으며, 온도가 증가함에 따라 (111)면으로의 결정화는 감소하고 (100)면으로의 결정화가 증가하였다. 800°C에서는 스펙트럼의 세기가 약했으며, 이는 결정화가 잘 이루어 지지 않았다는 것을 의미한다. 900°C의 시료에서는 (100)면이 지배적으로 형성되었다. 이 결과를 바탕으로, 900°C의 열처리를 통해 니켈박

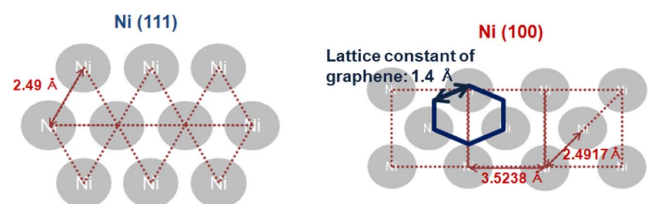


Fig. 1. Schematic illustration of Ni(111) and Ni(100) lattice

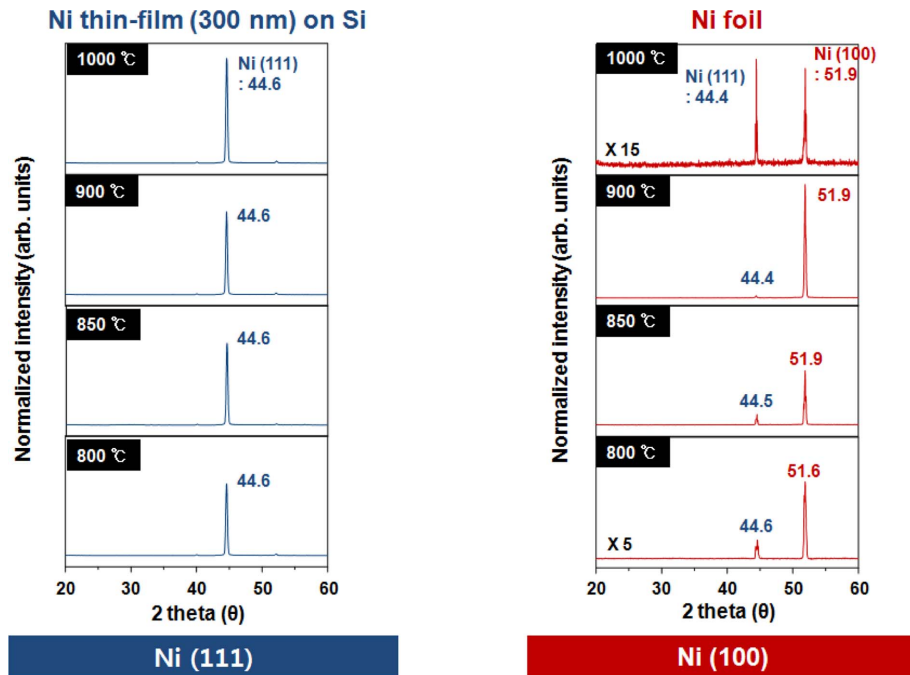
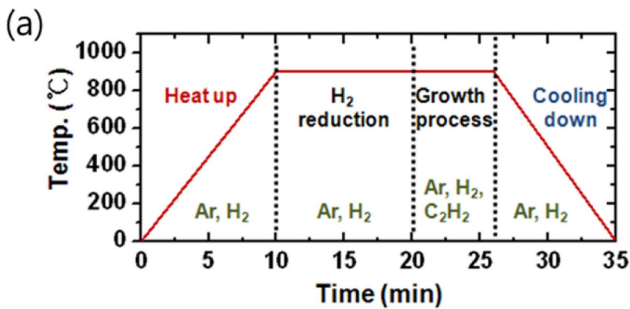
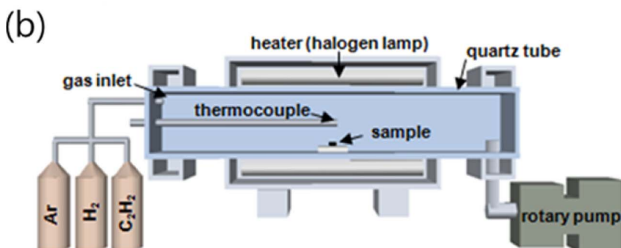


Fig. 2. XRD spectra obtained from Ni thin film and Ni foil after annealing at temperature from 800 to 1000°C



C₂H₂ : Ar : H₂ = 1 : 160 : 20
 Pressure : 640 Torr
 Reduction process : 10 min
 Growth temp. : 900 °C
 Growth time : 1 ~ 6 min
 Cooling down rate : ~ 7 °C/s



Thermal chemical vapor deposition system

Fig. 3. (a) Growth process of grapheme using TCVD (thermal chemical vapor deposition) and the optimized condition for synthesis of large-area grapheme. (b) Schematic illustration of TCVD system

막과 니켈포일이 각각 (111)면과 (100)면으로 결정화됨을 확인하였고, 이 기판에서 그래핀의 성장을 진행하였다.

2.2 니켈 촉매 기판 위에 그래핀 성장

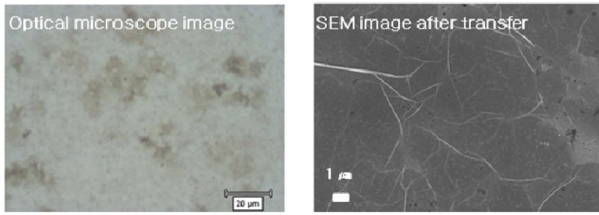
그래핀을 합성하기 위해 Fig. 3(b)에서 묘사한 것과 같은 화학 기상 증착(CVD) 장비를 이용하였다. 챔버(chamber)로 사용되는 석영관(quartz tube) 내부에 니켈 촉매 기판을 넣고 10⁻³ torr의 진공 상태에 도달하면 수소(100 sccm), 아르곤가스(800 sccm)의 혼합가스를 주입하였다. 상압에 가까운 압력을 유지하기 위해 바늘밸브(needle valve)를 이용하였으며, 1~640 torr의 범위에서 실험을 진행하였다. 각각의 압력 하에서 10분 동안 900°C로 온도를 상승시킨 후, 같은 분위기에서 온도를 유지하면서 니켈박막을 10분 동안 열처리하였다. 열처리를 통해 니켈 기판을 결정화시킨 다음, 1분에서 6분까지 1분씩 증가시켜가며 탄소 원자의 공급원인 아세틸렌(C₂H₂) 가스를 혼합가스(H₂, Ar)와 함께 주입하여 그래핀을 성장시킨 후, 5~7°C/s의 비율로 온도를 하강시켰다. 시료의 전면적에 그래핀을 합성하기 위해 위와 같이 압력과 시간을 변화시켜가며 실험을 진행하였고, 최적 조건을 Fig. 3(a)에 나타내었다(최적 조건 - 900°C, 640 Torr, 아세틸렌 가스 주입시간: 1분, 아르곤: 수소: 아세틸렌 = 160: 20: 1, 온도하강비율: 분당 4~5°C).

2.3 분석 장비를 이용한 측정

원자힘 현미경 사진은 Seiko사의 SPM400 모델의 장비를 이용하여 분석이 진행되었으며, 이 사진으로 각 시료의 표

면형상을 관측하였다. Lacey carbon 기판으로 전사한 그래핀은 JEOL사의 JEM2100F 모델의 TEM 분석장비를 이용하여 고배율의 사진을 관찰하였으며, 성장된 그래핀의 층수와 결정성을 확인하였다. 라만 분석을 위해 Renishaw사의 RM1000 모델의 장비로 사용하였으며, 레이저의 파장은 514 nm이고 20 mW의 power로 측정하였다.

Ni (111) - Ni thin-film on SiO₂/Si



Ni (100) - Ni foil

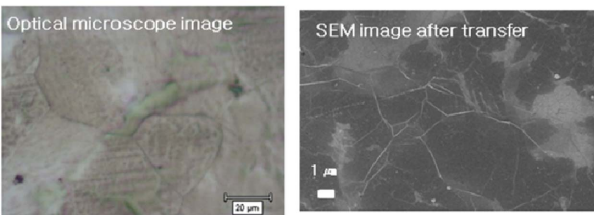


Fig. 4. Optical microscope and SEM images of grapheme grown on Ni thin films and foils

3. 결 과

3.1 니켈 기판에서 성장한 그래핀과 산화규소 기판으로 전사된 그래핀에 대한 표면 형상 관찰

먼저 동일한 조건으로 두 기판에 합성한 그래핀을 Fig. 4와 같이 광학사진과 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. 광학사진을 살펴보면, 그래핀의 음영 차이가 두 기판에서 모두 관찰되며, 이것은 다소 두께가 다른 그래핀이 전면적에서 성장하였음을 의미한다. 니켈 (100)면에서 성장한 그래핀은 니켈 포일의 난알(grain)들이 관찰된 반면 니켈 (111)면에서는 니켈의 난알이 보이지 않았다. 산화규소 기판으로 전사한 그래핀에 대한 전자 주사 현미경 사진에서는 전사 과정에서 발생한 그래핀의 주름이 수 μm의 크기로 형성된 것을 확인할 수 있고, 이는 전사 과정 또는 전사 후 그래핀에 스트레스가 가해졌다는 것을 의미한다.

원자 힘 현미경(AFM)을 이용하여 니켈의 난알 형태와 성장한 그래핀의 표면 형상을 보다 자세히 확인하였다. Fig. 5는 니켈 (111)과 (100) 기판에서 성장한 그래핀과 300 nm 두께의 산화규소 기판으로 옮겨진 그래핀에 대한 원자 힘 현미경 사진이다. 니켈 박막은 그래핀 성장 후, 수 μm 크기의 난알을 형성함을 알 수 있고, 니켈포일은 수 μm 크기의 테라스를 갖는 계단식 구조를 형성함을 알 수 있는데, 이것은 두 니켈 기판의 결정면 방향의 차이에서 기인한 표면 에너지의 차이 때문에 발생한 결과라고 추정된다. 니켈 기판에서 성장한 그래핀의 경우, 니켈 표면의 형상대로 그래핀

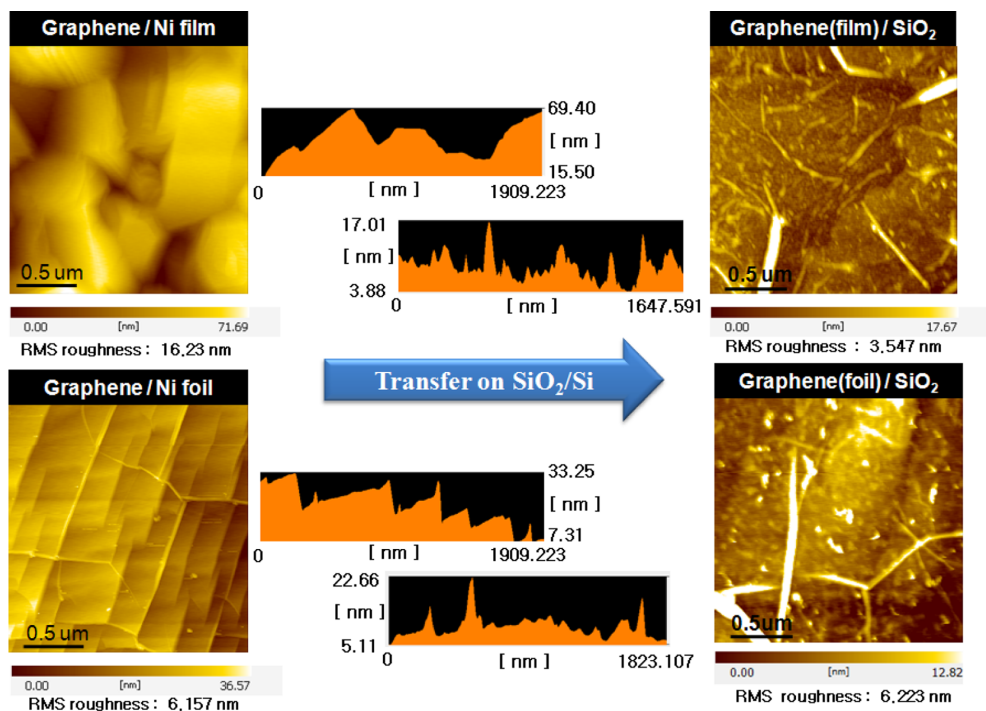


Fig. 5. AFM images of graphene grown on Ni thin film and foil (left panel), and AFM images of graphene transferred on SiO₂ substrate (right panel)

이 성장하였으며, RMS(route mean square) 거칠기(roughness)가 니켈박막과 니켈포일에서 각각 16.23와 6.16 nm로 상당한 차이를 보인다. 이런 결과로 인해 두 기판에서 성장한 그래핀에 가해지는 스트레스가 차이가 있을 것으로 예상된다. 반면, 산화규소 기판으로 전사된 그래핀은 유사한 크기의 주름진 모양을 갖으며, RMS 거칠기가 각각 3.547 nm(니켈 박막에서 전사된 그래핀), 6.223 nm(니켈 포일에서 전사된 그래핀)의 크기를 보여 그 차이가 감소하였음을 알 수 있다. 전사된 그래핀은 스트레스가 다소 해소될 것으로 예상되며, 그 결과를 라만 분광법의 분석을 통해 확인하였다.

3.2 니켈 기판에서 성장한 그래핀과 산화규소 기판으로 전사된 그래핀에 대한 라만 스펙트럼 관찰

Fig. 6은 두 종류의 면 방향을 갖는 니켈 기판에서 성장한 그래핀의 층수에 따른 라만 스펙트럼을 나타내었다. 일반적으로 그래핀의 층수는 I_{2D}/I_G 값으로 분류하는 방법이 있다. 그 값이 1.5 이상인 경우는 한 층, 1 근처인 경우를 두 층, 0.6 보다 작은 경우는 네 층 이상의 그래핀으로 보고된 바 있다[13]. Fig. 6의 라만 스펙트럼을 살펴보면, 두 표면에서 성장한 그래핀 모두 층수가 증가함에 따라 G band의 위치(1585 cm^{-1})는 변하지 않고 2D band의 위치만 높은 파수(wavenumber)쪽으로 이동하였다.

Fig. 7은 니켈 기판에서 성장한 그래핀을 산화규소기판으로 전사한 후의 라만 스펙트럼이다. 이 경우, 두 표면 모

두에서 D band의 증가와 함께 그래핀 층 수의 증가에 따라 G band와 2D band가 니켈 박막에서의 값보다 모든 두께에서 더 높은 파수에 위치하였다.

3.3 라만 분광법에 근거한 그래핀과 기판사이의상호작용에 대한 토의

그래핀의 G band와 2D band의 위치는 스트레스(stress)를 받거나 도핑(doping) 효과에 의해 그 위치가 이동(shift)하며[14,15], 두 픽의 위치의 이동으로 그래핀과 기판과의 상호작용에 대해서 알 수 있다. 각 5개 이상의 니켈 (111) 면과 (100) 면의 기판에서 그래핀 시료를 성장하였다. 단층의 그래핀부터 두 층, 세 층, 네 층 이상의 그래핀까지 각각 20개의 라만 스펙트럼을 측정하여, Fig. 8에서 그래핀의 층수에 따른 픽의 위치의 분포를 나타내었다. 니켈 (111) 면에서 성장한 그래핀은 빨간색의 둥근점으로 표시하였고, 니켈 (100) 면에서 성장한 그래핀은 검정색의 사각점으로 표시하였다. Fig. 8(a)는 각 기판에서 성장한 그래핀의 G-band 위치와 I_{2D}/I_G 값의 관계를 분포도로 나타낸 것이다. Fig. 8(b)는 각 기판에서 성장한 그래핀을 산화규소 기판에 옮긴 후 측정된 2D band 위치와 I_{2D}/I_G 값의 관계이다. Fig. 8(c)는 각 기판에서 성장한 그래핀의 2D band 위치와 I_{2D}/I_G 값의 관계이고, Fig. 8(d)는 각 기판에서 성장한 그래핀을 산화규소 기판에 옮긴 후 측정된 2D band 위치와 I_{2D}/I_G 값의 관계를 분포도로 나타낸 것이다.

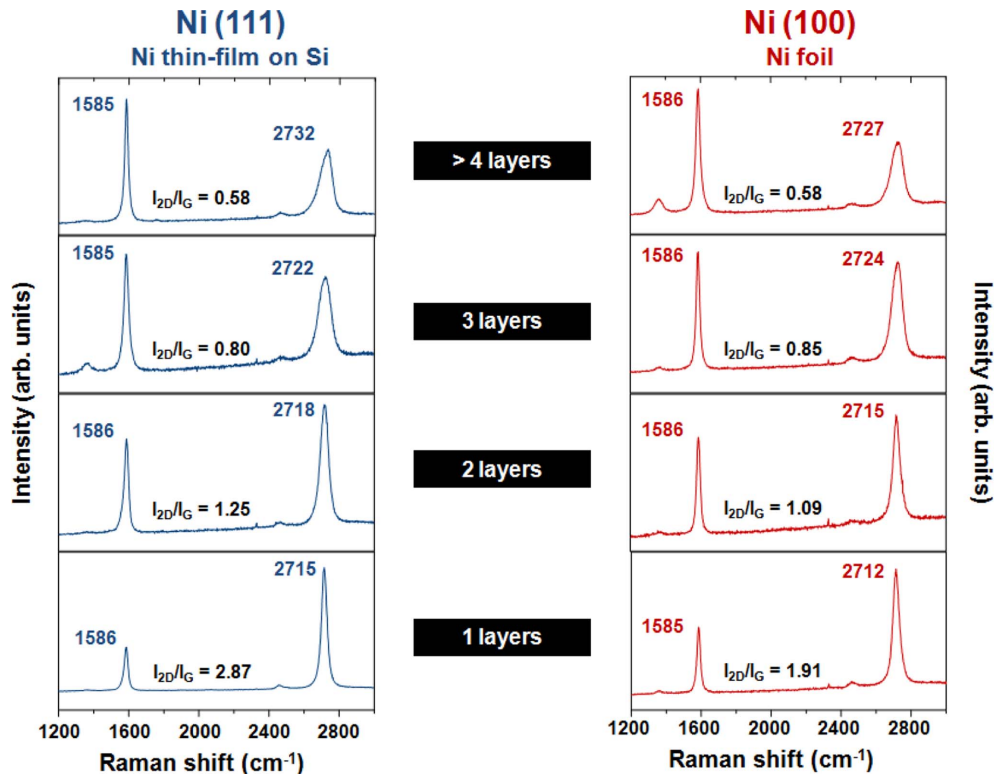


Fig. 6. Raman spectra of graphene with different thickness grown on Ni (111) and (100) crystal

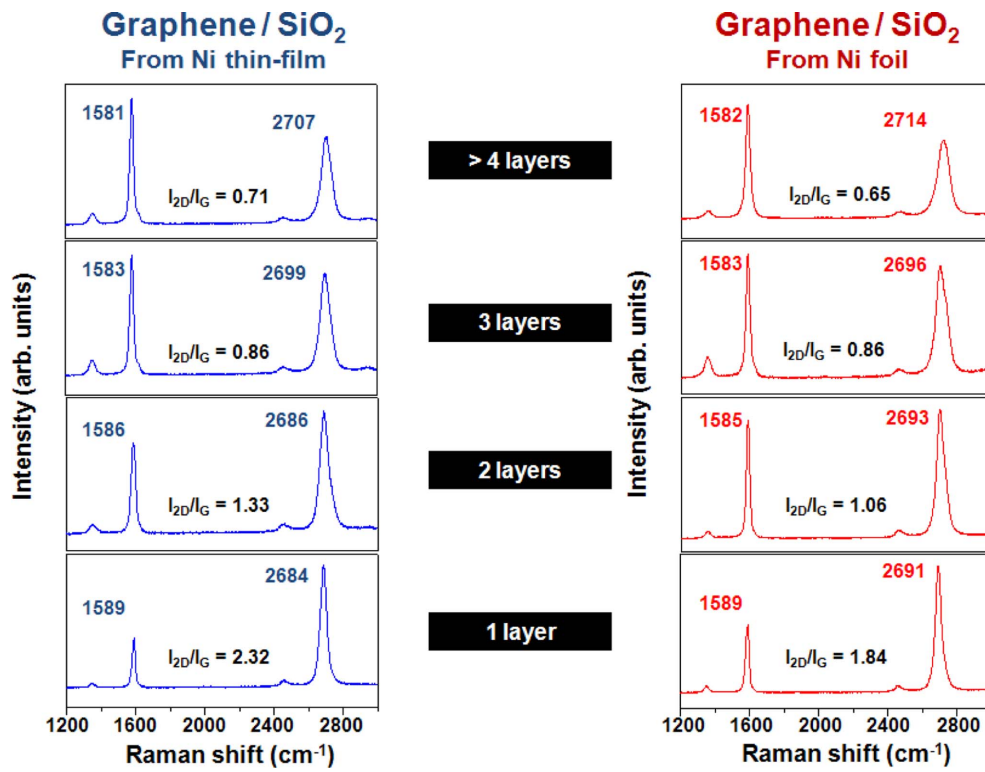


Fig. 7. Raman spectra of graphene films transferred onto SiO₂ substrates according to the thickness of graphene, which were grown on Ni (111) and (100) crystal

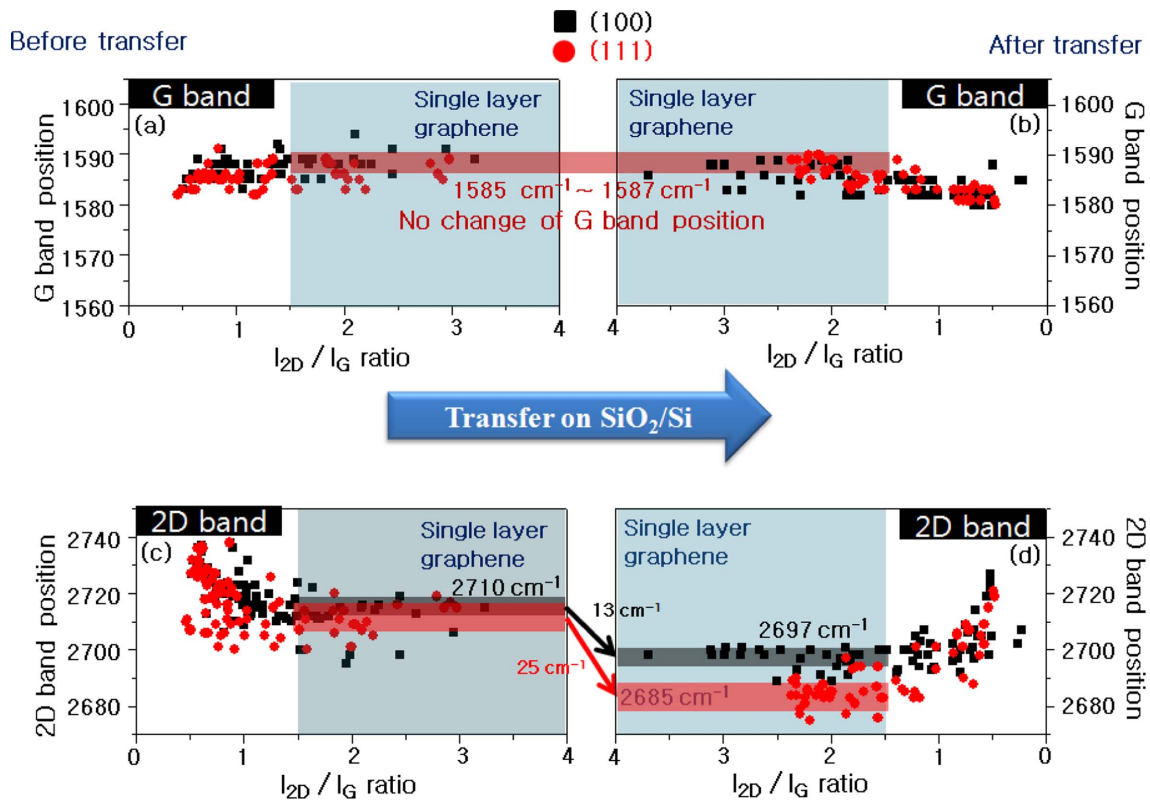


Fig. 8. The variation of 2D and G band positions as a function of I_{2D}/I_G . (a) and (b) graphene grown on Ni substrate, (c) and (d) graphene transferred on SiO₂

기판의 영향을 가장 크게 받는 단층 그래핀의 라만 스펙트럼으로 살펴보면, G band의 위치는 기판과 무관하게 1585~1587 cm^{-1} 사이에 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 2D band의 위치는 니켈 기판 위에서는 결정면과 상관 없이 2710 cm^{-1} 에 분포하고 있지만, 산화규소 기판으로 옮긴 후의 위치는 니켈 (111)면에서 성장한 그래핀에서는 2685 cm^{-1} , 니켈 (100)면에서 성장한 그래핀에서는 2697 cm^{-1} 이다. 위치의 편차가 있으므로 평균값을 구해서 그 시료의 대표값으로 정했다.

같은 산화규소 기판 위에 옮겨진 그래핀의 라만 스펙트럼의 픽 위치는 같을 것으로 예상되지만 결과는 상이했으며, 그 원인을 검증하는 실험을 진행하였다. 니켈 기판에서 성장한 그래핀을 다른 기판으로 옮기는 과정은 다음과 같다. 그래핀을 PMMA라는 물질로 스핀코팅(spin coating)을 한 후, 염화철(III)과 물의 혼합물(Ni etchant)을 이용하여 니켈을 제거한다. 산화규소 기판 위에 그래핀을 증착한 후, 아세톤으로 PMMA를 제거한다. 그래핀을 옮기는 과정에서 대두되는 문제는 크게 두 가지이다. 첫째, PMMA가 완전히 제거되지 않아서 그래핀에 스트레스를 주거나 도핑 효과가 생긴 것이다. 둘째, 이 과정에서 생성된 결점에 의해 그래핀의 전자구조에 변화가 생겨 라만 스펙트럼 픽의 이동이 생겼다. 이 두 가지 원인에 대해서 살펴보았다.

Fig. 9에서 PMMA가 증착된 그래핀은 2D band의 위치가 2650~2656 cm^{-1} 사이에 분포한다. 이에 비해 니켈(100)면에서 산화규소 기판으로 옮겨진 그래핀의 2D band의 위치는 2695 cm^{-1} 로 39 cm^{-1} 이상 큰 위치에 존재하고 있으므로 PMMA의 영향은 아니다. Fig. 6과 7의 D band의 비교로 산화규소 기판으로 옮겨진 그래핀이 니켈 기판에 있는 그래

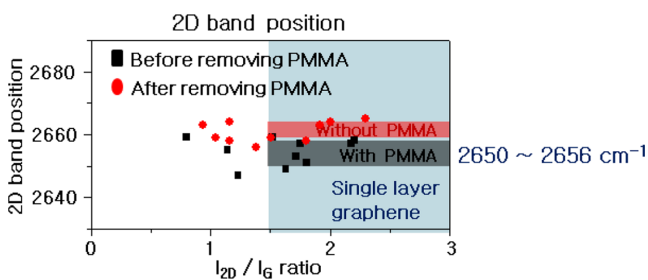


Fig. 9. The variation of 2D band position with and without PMMA

Table 1. The average value of I_G/I_D ratio of graphene grown on Ni (111) and (100) substrate and transferred from each Ni to SiO_2 substrate

	Graphene on Ni substrate		Graphene on SiO_2	
	(111)	(100)	(111)	(100)
I_G/I_D ratio (average value)	39	23.4	12.8	12.9

I_G/I_D ratio for graphene on SiO_2 is similar.

핀보다 결점이 큰 것을 알 수 있다. 정량적인 비교를 위해 I_G/I_D (G band와 D band의 크기비)를 비교해 보았다. Table 1을 보면, 니켈 (100) 면에서 성장한 그래핀이 니켈 (111) 면에서 성장한 그래핀보다 결점이 더 큰 것을 확인할 수 있으나, 산화규소 기판으로 옮겨진 후의 I_G/I_D 는 비슷한 값을 나타내므로 결점의 증가가 2D band의 위치 변화를 야기한 것은 아니다. 이로써 니켈 (111) 면에서 성장한 그래핀과 니켈 (100) 면에서 성장한 그래핀의 2D band의 위치가 다른 원인이 실험적인 오차가 아님을 확인하였다.

앞서 언급한 바와 같이 픽의 위치의 이동은 크게 두 가지의 원인에 기인한다. G band는 그래핀 평면과 평행한 방향 (in-plane)의 진동모드에 기인하는 것으로 다른 분자의 흡착이나 도핑, 기판으로부터의 스트레스로 인해 진동에 방해가 받게 되면 그 위치가 이동하게 된다. 이때 도핑 효과가 스트레인 효과보다 2~3배 더 크게 영향을 준다[16]. 2D band는 도핑에 의해서 그 값이 변하기도 하지만 그 변화의 정도는 G band의 10~30% 정도 밖에 되지 않는다고 한다. 그러므로 2D band의 이동에 가장 크게 영향을 주는 요인은 스트레인 효과이다[11]. 이를 바탕으로 본 실험의 데이터를 도핑 효과와 스트레인 효과라는 두 가지 측면에서 분석하였다.

먼저 도핑 효과에 따른 변화를 살펴보자. 어떤 영향도 받지 않는 그래핀의 G band의 위치는 1584 cm^{-1} 인데 반해[14], 니켈 기판에서 성장한 그래핀과 산화규소 기판으로 옮겨진 그래핀의 G band의 위치는 모두 1585~1587 cm^{-1} 로 1~3 cm^{-1} 정도로 위치가 증가했다. 어떤 영향도 받지 않은 2D band의 위치는 2685 cm^{-1} 에 위치한다. 이에 비해 니켈에서 성장한 그래핀은 2710 cm^{-1} 로 그 위치가 증가해 있고, 산화규소 기판 위에 있는 그래핀은 2685 cm^{-1} 로 도핑효과가 없는 위치에 존재한다. 이와 같은 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다.

산화규소 기판 위에 올려진 그래핀은 기판과 그래핀 사이의 전하의 이동(charge transfer)은 거의 없다. 또한 두 기판에서의 G band의 위치는 거의 비슷하므로 니켈에서 성장한 그래핀 역시 도핑효과는 없다. 이것은 다음에 소개하는 논문들과 일치하는 내용이다. 니켈의 환원전위(reduction potential)는 단층탄소나노튜브와 다층탄소나노튜브의 환원전위 사이에 위치한다고 한다[17]. 그래핀과 탄소나노튜브의 환원전위는 차이가 있겠지만 같은 sp^2 결합을 하고 있는 물질로서 환원전위가 비슷하다고 추측되므로 그래핀과 니켈의 환원전위도 차이가 적을 것으로 생각한다. 환원전위가 비슷하다는 것은 두 물질 사이에 전하가 이동할 확률이 낮다는 것을 뜻한다. 또한 니켈과 단층 그래핀이 결합하고 있는 결정체에 대한 전자 구조를 이론적으로 계산한 논문 에 따르면 전하의 이동은 거의 없다고 한다[18]. 또한 니켈 (111)면과 (100)면에서 성장한 그래핀의 G band의 위치가 차이가 없는 것을 근거로 결정면에 따른 도핑효과는 미비하다고 판단된다.

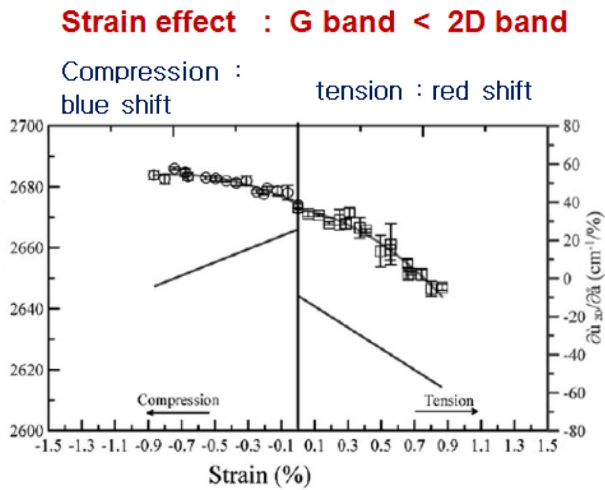


Fig. 10. Raman shift as varying strain for compression and tension [15]

다음으로 스트레인 효과에 대해서 살펴보기 위해 Fig. 8의 분포도에서 파란색 사각형의 음영이 있는 단층 그래핀의 영역을 보자. 스트레인에 의한 영향은 2D band가 더 크므로 2D band의 위치를 살펴보면, 변방향과 상관없이 2710 cm^{-1} 의 값을 가진 2D band의 위치가 산화규소 기판으로 옮겨진 후 13~25 cm^{-1} 가 적은 위치로 이동했다. 이는 니켈과 그래핀의 결합력이 그래핀과 산화규소 기판의 결합력인 반데르발스 힘보다 큰 결합을 하고 있기 때문에, 니켈에서 성장한 그래핀은 산화규소 기판으로 전사된 그래핀보다 격자상수의 차이로 인한 스트레인 효과가 크게 나타나기 때문이다. Fig. 10의 그래프를 따르면 그래핀이 압축력을 받게 되면 2D band의 위치가 증가하므로 니켈에서 합성된 그래핀은 압축되어 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 8(c)를 보면 니켈 변방향에 따라 압축된 정도의 차이가 나타나지 않는다. 이것은 격자상수가 다른 니켈 기판으로부터 받는 스트레스가 거의 비슷하다는 것이고, 니켈 (100) 결정면에서 성장한 그래핀은 엇맞음 성장을 하였다고 판단되며, 다결정 니켈 알갱이와 알갱이 사이에서도 연속적으로 그래핀이 합성될 수 있는 이유라고 생각한다.

Fig. 8(d)를 보면 니켈 (100)결정면에서 옮겨진 그래핀의 2D band 위치는 2685 cm^{-1} 이고, 니켈 (111)결정면에서 옮겨진 그래핀의 2D band 위치는 2697 cm^{-1} 이다. 1%의 스트레인에 따른 2D band의 위치 변화는 23 cm^{-1} 라고 하므로[11] 본 실험 결과와 비교해보면, 그래핀과 격자 상수 차이가 1.2%인 니켈 (111)결정면에서 산화규소 기판으로 옮겨진 경우의 픽의 변화값인 25 cm^{-1} 와 거의 일치한다. 그에 반해 같은 산화규소 기판으로 전사되었음에도 불구하고 2D band의 위치가 13 cm^{-1} 정도 변한 2697 cm^{-1} 에 위치한 니켈 (100)결정면에서 성장한 그래핀은 해석하기 힘든 결과이다. 이것은 다음과 같은 두 가지 경우로 해석이 가능하다.

첫째, 니켈 (100)결정면에서 성장한 그래핀은 산화규소

기판으로 옮겨졌을 때, 수축되어 있던 그래핀의 상태가 다 풀리지 않는다. 2D band의 위치가 높다는 것은 그래핀이 수축되어 있을 때 나타나는 현상이기 때문이다. 둘째, 니켈 (111) 결정면에서 성장한 그래핀과 니켈 (100)결정면에서 성장한 그래핀은 디랙 포인트(Dirac point) 근처에서 페르미 속도가 다른 전자 구조를 가지기 때문이다. 2D band의 위치는 전자구조와 밀접한 연관이 있고, 그래핀의 전도대의 기울기의 변화로 인해 바뀐다. 그러므로 니켈 (100)결정면에서 엇맞음 성장한 그래핀은 니켈 (111)결정면에서 이맞음 성장한 그래핀보다 페르미 속도가 작은 전자 구조를 갖는 그래핀으로 성장했다면 위의 결과를 해석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 결정면에 따른 그래핀의 특성을 살펴보기에 앞서 니켈 촉매 금속을 이용하여 화학기상증착법으로 대면적의 그래핀을 합성하였다. 서로 종속적으로 영향을 미치는 합성 온도, 합성 압력, 합성 시간을 유기적으로 변화시켜가며 대면적의 그래핀을 니켈 촉매 기판 위에 성장시켰다. 성장한 그래핀과 니켈 촉매 금속의 결정면 방향에 따른 특성을 알기 위해 라만 스펙트럼 분석을 한 결과, 니켈과 그래핀의 상호작용은 반데르발스 힘보다 강한 힘이라는 것을 확인하였다. 두 기판에서 성장한 그래핀이 산화규소 기판 위로 옮겨진 후 서로 다른 2D band 위치를 갖는 것을 확인하였다. 이때 라만스펙트럼의 G band 위치가 크게 바뀌지 않는 것으로 보아 도핑에 의한 효과보다는 서로 다른 니켈 결정면 방향에서 성장한 그래핀이 산화규소 막으로 옮겨진 후 생기는 변형의 차이로 이해할 수 있다.

후 기

본 연구는 IBS(Institute for Basic Science)가 지원하는 연구 과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- Katanelson, M., Novoselov, K.S., and Geim, A.K., "Chiral Tunneling and the Klein Paradox in Graphene," *Nature Physics*, Vol. 2, 2006, pp. 620-625.
- Stander, N., Huard, B., and Goldhaber-Gordon, D., "Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junction," *Physical Review Letters*, Vol. 102, 2009, pp. 026807.
- Andrea, F.Y., and Kim, P., "Quantum Interference and Klein Tunneling in Graphene Heterojunctions," *Nature Physics*, Vol. 5, 2009, pp. 222-226.
- Semenoff, G.W., "Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly," *Physical Review Letters*, Vol. 53, No. 26, 1984, pp. 2449-2452.
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S.,

- Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J.Y., and Hong, B.H., "Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes," *Nature*, Vol. 457, 2009, pp. 706-710.
6. Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., Molnar, S.V., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., and Treger, D.M., "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future," *Science*, Vol. 294, No. 5546, 2001, pp. 1488-1495.
7. Wang, X., Li, X., Zhang, L., Yoon, Y., Weber, P.K., Wang, H., Guo, J., and Dai, H., "N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia," *Science*, Vol. 324, No. 5928, 2001, pp. 768-771.
8. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. 306, No. 5696, 2004, pp. 666-669.
9. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., and Firsov, A.A., "Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene," *Nature*, Vol. 438, 2005, pp. 197-200.
10. Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L., and Kim, P., "Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene," *Nature*, Vol. 438, 2005, pp. 201-204.
11. Wang, Y.Y., Ni, Z.H., Yu, T., Shen, Z.X., Wang, H.M., Wu, Y.H., Chen, W., and Wee, A.T.S., "Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 29, 2008, pp. 10637-10640.
12. Usachov, D.Y., Dobrotvorskii, A.M., Shikin, A.M., Adamchuk, V.K., Varykhalov, A.Y., Rader, O., and Gudat, W., "Graphene Morphology on Ni Single-Crystal Surfaces: Experimental and Theoretical Investigation," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, Vol. 73, No. 5, 2009, pp. 679-682.
13. Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., and Dresselhaus M.S., "Raman Spectroscopy in Graphene," *Physics Reports*, Vol. 473, No. 5-6, 2009, pp. 51-87.
14. Das, A., Pisana, S., Chakraborty, B., Piscanec, S., Saha, S.K., Waghmare, U.V., Novoselov, K.S., Krishnamurthy, H.R., Geim, A.K., Ferrari, A.C., and Sood, A.K., "Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor," *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, 2008, pp. 210-215.
15. Tsoukleri, G., Parthenios, J., Papagelis, K., Jalil, R., Ferrari, A.C., Geim, A.K., Novoselov, K.S., and Galiotis, C., "Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression," *Small*, Vol. 5, No. 21, 2009, pp. 2397-2402.
16. Ni, Z.H., Yu, T., Lu, Y.H., Wang, Y.Y., Feng, Y.P., and Shen, Z.X., "Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening," *ACS Nano*, Vol. 2, No. 2, 2008, pp. 2301-2305.
17. Lee, J.H., Shin, J.H., Kim, Y.H., Park, S.M., Alegaonkar, P.S., and Yoo, J.B., "A New Method of Carbon-Nanotube Patterning Using Reduction Potential," *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 12, 2009, pp. 1257-1260.
18. Yamamoto, K., Fukushima, M., and Osaka, T., "Charge-Transfer Mechanism for the (Monolayer Graphite)/Ni(111) System," *Physical Review B*, Vol. 45, No. 19, 1992, pp. 11358.