

## 2차원적인 단층 및 복층 그래핀 결정에 대한 원자분해 투과전자현미경 영상 시뮬레이션 연구

김 황 수\*

경성대학교 이과대학 물리학과

## A Simulation Study of Atomic Resolution TEM images for Two Dimensional Single Layer and Bilayer Graphene Crystal

Hwang Su Kim\*

Department of Physics, Kyung Sung University, Namku, Busan 608-736, Korea  
(Received February 16, 2010; Revised March 22, 2010; Accepted March 23, 2010)

### ABSTRACT

In a simulation study of atomic resolution transmission electron microscope images of single layer and bilayer graphene, it is demonstrated that the conventional Bloch wave formulations can be used when high-order Laue zone reflections are properly taken into account in the theory. The simulated images for bilayer graphene show 3-fold rotational lattice symmetry rather than the 6-fold one under certain conditions. This result can be understood as revealed the 3-fold rotational lattice symmetry of bilayer graphene in three dimensions along [0001]. For single layer graphene the observed phase images showing 3-fold rotational lattice symmetry were particularly noted. This phenomenon has been explained by an assumption of the re-configuration of electron density on the surface of graphene. And the matching images have been obtained as simulated with up to the second order Laue zone reflections only, reflecting the re-configuration of electrons on the surface.

**Keywords** : Atomic resolution image, Graphene, Higher-order Laue zone reflection

### 서 론

그래핀(Graphene)은 흑연 즉 탄소판상결정의 c-축과 수직을 이루는 단층원자 평면구조를 가진 물질로 정의되어 있다(Single Layer Graphene: SLG). 복층은 그래핀의 두 층이 안정적으로 겹친(AB Stacking: Table 1 참조) 결정구조를 말한

다(Bilayer Graphene: BLG). 그래핀은 역학적인 절단강도가 매우 높은 값을 가진 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2008). 또한 전도전자들의 예외적인 특이한 물성으로 인해 전자 소자로서의 응용성 뿐만 아니라 학문적인 면에서도 흥미에 대상으로 많은 연구가 활발히 진행되고 있다(최근 Review article: Geim, 2009). 반도체 응용성 예로 Zhang et al. (2009)에 의해 전도전자의 띠 간격이 0~250 meV까지 조절 가능한,

이 논문은 2010학년도 경성대학교 학술연구비지원에 의하여 연구되었음.

이 논문의 일부는 2009년도 한국현미경학회 추계학술대회에 발표되었음.

\* Correspondence should be addressed to Prof. Hwang Su Kim, Department of Physics, Kyung Sung University, Busan 608-736, Korea. Ph.: (051) 663-4621, Fax: (051) 663-6059, E-mail: jwa@ks.ac.kr

BLG의 반도체 기능이 보고되어 있다. 이와 같이 최근 중요하게 각광받는 그래핀 관계물질들은, 현재까지는 대체로 실험실에서 만들어지고 있고, 이 시료들은 흔히 SLG/BLG 및 여러 결합들을 포함하는 복합적인 다양한 형태를 가지고 있어, 이 시료에 대해 원자분해상을 주는 관찰 확인이 우선적으로 선행되어야 한다. 이에 대해서 투과전자현미경이 최근 활발히 사용되고 있다. 다행히 80 kV 전자 빔에서는 이들 시료에 손상 없이 관찰이 가능하므로 이 가속 전압 하에 TEM을 이용한 관찰영상들이 계속 보고되고 있다(Dato et al., 2009; Girit et al., 2009; Meyer et al., 2009; Lee et al., 2009). 이들 보고된 영상들 중 주목되는 흥미로운 사실은, SLG에 대해 15개 이상의 단계적인 비 초점 값에서 얻은 TEM 영상들로부터 구해진 결정 밀 표면의 파동 함수(Exit-surface Wave function (EWF))의 위상영상(phase image)은, 예상되는 육방정계(hexagonal)의 대칭성(6-fold rotational symmetry)을 보여주지 않고 오히려 삼방정계(trigonal)의 대칭관계(3-fold rotational symmetry)를 분명하게 보여주고 있는 점이다(Dato et al., 2009, Fig. 2; Jinschek et al., 2009, Cover image). 그러나 이들 논문에는 이에 대한 설명이나 관찰 영상에 대한 시뮬레이션 결과가 나타나 있지 않다. SLG 및 BLG는 2차원적 결정체인 반면 현재 널리 이용되고 있는 동역학적 전자회절이론은 3차원 결정체에 대해 정립된 이론이다(Bloch wave (BW) method: Hirsch et al., 1977). 따라서 이들 2차원적 결정시료의 관찰영상에 대한 이론적 시뮬레이션에 BW방법 적용은 문제를 내포한다고 볼 수 있다. 그러나 이 2차원적 결정이 3차원 모 결정의 전자밀도의 정확한 절편이라고 가정했을 때 BW방법 적용이 가능하며 zone-축에 고 순위 Laue 회절빔들(higher-order Laue zone (HOLZ) reflections)을 고려하면 해당시료의 관찰영상에 대해 충분히 근사적인 시뮬레이션 영상들을 얻을 수 있음이, 저자에 의해 이론적으로 연구된 바 있다(Kim and Sheinin, 1993). 이 이론에 의거 본 논문에서는 여러 비 초점 조건하에 따른 시뮬레이션 영상패턴 변화를 연구하고 실험영상과 비교 고찰함으로써, 2차원적 결정시료에 대해 BW방법 적용 타당성을 확인하고 그래핀 관련 시료에 대한 TEM 관찰 영상 해석에서 도움을 주고자 한다. 또한 이 과정으로부터 보고된 위상영상에서 삼방정계의 대칭성을 보인 사실에 대해 물리적 설명을 시도하고 이 결과가 주는 의미를 탐색하고자 한다.

## 이론 및 방법

### 1.1 결정 밀 표면의 파동 함수(EWF)

SLG 및 BLG 시편을 흑연결정의(graphite) [0001] 방향의

수직으로 원자 평면 사이를 자른 절편으로 가정했을 때; [0001] 방향으로 입사한 전자의 회절 산란 파동함수는 HOLZ 회절을 고려 할 때 다음 식으로 주어진다(Hirsch et al., 1977; Kim, 2007).

$$\psi_e(\vec{X}) = \sum_G \left\{ \sum_L \phi_{G+L}(t) \exp(2\pi i \vec{L} \cdot \vec{t}) \right\} \exp(2\pi i \vec{G} \cdot \vec{X}) \quad (1)$$

이 식에서 전자회절진폭은,

$$\phi_{G+L}(t) = \sum_j \alpha^{(j)} C_{G+L}^{(j)} \exp(2\pi i \gamma^{(j)} t) \quad (2)$$

위의 식에서  $\mathbf{G}=(hk.0)$ 는 ZOLZ(zero order Laue zone)에 속하는 회절벡터이고,  $\mathbf{L}=(00.l)$ 은 이 평면에 수직인 [0001] zone-축(입사 빔과 평행한 방향)의 HOLZ의 회절벡터이다. 역 격자 벡터 지수표시에서 괄호 안에 점은  $i=-(h+k)$ 를 나타낸다.  $t$ 는 zone-축에 평행 방향으로 측정된 유효 결정 두께이다.  $\mathbf{X}$ 는 결정 밀 평면에서 위치 벡터이고  $\alpha^{(j)}$ 는 결정 내에 BW(Bloch wave):

$$b^{(j)} = \sum_j C_{G+L}^{(j)} \exp[2\pi i (\vec{k}^{(j)} + \vec{G} + \vec{L}) \cdot \vec{r}] \quad (3)$$

의 들뜬 계수이고  $C_{G+L}^{(j)}$ 은 BW  $b^{(j)}$ 의 계수이다.  $j=1 \dots N$ ;  $N$ 은 계산에 고려된 회절벡터의 수이다.  $\gamma^{(j)} = \mathbf{k}^{(j)} - \mathbf{K}$ ;  $\mathbf{k}^{(j)}$ 는  $b^{(j)}$ 의 파 벡터,  $\mathbf{K}$ 는 결정 내 입사전자의 평균결정 포텐셜에 대해 보정된 파 벡터이다. 식(1)은  $\mathbf{K}$  및  $\mathbf{k}^{(j)}$ 의 방향이 [0001]와 평행인 경우에 해당된다. 그리고 (1)의 파동함수는 각각의  $\mathbf{g}$ -회절벡터에 대해 아래 동역학 전자회절 방정식(Hirsch et al., 1977)을 만족하는 해로부터 얻어진다.

$$[K^2 - (\vec{k}^{(j)} + \vec{g})^2] C_g^{(j)} + \sum_{g' \neq g} U_{g-g'} C_{g'}^{(j)} = 0 \quad (4)$$

여기서  $\mathbf{g} = \mathbf{G} + \mathbf{L}$ ,  $\mathbf{g}'$ 는  $\{\mathbf{g}\}$  집합에 속한 한 회절벡터이다.  $U_{g-g'} = (2me/h^2) V_{g-g'}$ ,  $V_g$ 는 결정 포텐셜의 Fourier 계수이며 결정의 구조인자(structure factor)  $F_g$ 와 다음 관계를 갖는다.

$$V_g = \frac{h^2}{2\pi m e V_c} F_g \quad (5)$$

여기서  $h$ 는 plank상수,  $m$ 은 전하  $e$ 를 가진 전자 질량,  $V_c$ 는 결정의 단위 셀의 체적이다. 영상 시뮬레이션은 관찰 평면에서 얻어지는 강도(intensity)를 계산하게 되는데, 사용하는 식은 (1)에 현미경의 구면 수차  $C_s$ , 영상평면의 비 초점 값  $\Delta f$ , 입사 전자 빔의 수렴반각  $\beta_s$ , 비 초점거리 요동  $\Delta_s$ 의 함수인 Damping Envelope 함수를 곱해 절대자승을 취해 얻어진다(Kim, 2007: 식(6)).

### 1.2 EWF 및 관찰영상의 대칭관계

식(1)로 주어지는 EWF와 영상평면에 원자분해 TEM영

상의 대칭 관계는 해당시료의 결정 대칭성과 밀접하게 관련되어 있다. 흑연결정은 Table 1에 주어진 바와 같이 육방정계 결정구조를 갖는다. [0001]-zone 축에 대한 역 격자 벡터들;  $\mathbf{g}_1=\mathbf{G}_1+\mathbf{L}=(hk.l)$ ,  $\mathbf{g}_2=\mathbf{G}_2+\mathbf{L}=(ki.l)$ ,  $\mathbf{g}_3=\mathbf{G}_3+\mathbf{L}=(ih.l)$  ( $i=-(h+k)$ )에서  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ 는 크기는 모두 같으며 [0001]-축에 대해  $120^\circ$  각 회전을 했을 때 서로 일치하는 대칭군(group)을 이룬다. 또한 이들 벡터들이  $180^\circ$  회전했을 때 얻는 벡터들;  $\mathbf{g}_4=-\mathbf{G}_1+\mathbf{L}=(-h-k.l)$ ,  $\mathbf{g}_5=-\mathbf{G}_2+\mathbf{L}=(-k-i.l)$ ,  $\mathbf{g}_6=-\mathbf{G}_3+\mathbf{L}=(-i-h.l)$ 를 포함하면 6개의 요소를 갖는  $60^\circ$  회전 대칭 군이 형성된다. 이들 역 격자 벡터들에 대응되는 흑연의 구조인자  $F(hk.l)$ 의 대칭성은 아래 식으로부터 구해진다.

$$F(hk.l)=f_c \exp\left(\frac{\pi il}{2}\right) \left\{ 1 + \cos(\pi l) + \exp\left[2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3}\right)\right] + \cos(\pi l) \exp\left[2\pi i \left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3}\right)\right] \right\} \quad (6)$$

이 식에서  $f_c$ 는 탄소원자의 산란진폭이고, Table 1의 데이터로부터 쉽게 구해진다. 이 식에 위의 대칭 군의 역 격자 지수를 대입하면 아래의 구조인자 대칭 관계를 얻는다.

$$\begin{aligned} \text{모든 } l \text{에 대해: } & F(\mathbf{G}_1+\mathbf{L})=F(\mathbf{G}_2+\mathbf{L})=F(\mathbf{G}_3+\mathbf{L}), \\ l=2n \text{에 대해: } & F(\mathbf{G}_i+\mathbf{L})=F(-\mathbf{G}_i+\mathbf{L}), \\ l=2n+1 \text{에 대해: } & F(\mathbf{G}_i+\mathbf{L})=-F(-\mathbf{G}_i+\mathbf{L}), i=1, 2, 3. \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $n$ 은 정수이다. 다음으로  $b^{(j)}$ 의 계수인  $C_{G+L}^{(j)}$  대칭 관계식은 식(4)로부터 구해진다. 입사 빔이 정확히 [0001] 방향과 일치 할 때,  $\mathbf{g}=\mathbf{G}+\mathbf{L}$ 에서  $\mathbf{G} \perp \mathbf{L}$  및  $[0001] \parallel \mathbf{L} \parallel \mathbf{k}^{(j)}$  관계를 식(4)에 대입 정리하면 아래 식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} & \left[ K^2 - \left\{ (k^{(j)})^2 + G^2 + L^2 + 2k^{(j)} \frac{l}{c} \right\} \right] C_{G+L}^{(j)} \\ & + \sum_{(G'+L') \neq (G+L)} U_{(G+L)-(G'+L')} C_{G'+L'}^{(j)} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

식(8)에서 주어지는 첫 괄호 항과 두 번째 항의  $U_{g-g'}$ 에 의해 미지수 항들  $C_{G+L}$ 의 값들이 정해진다. 이 항의 위 첨자는 편리상 앞으로 생략한다. 그런데 첫 항은 크기가 같은 6개의 대칭 군의 역 격자 벡터들에 대해서 모두 같다. 두 번째 항의  $U_{g-g'}$ 의 관계는 (4)와 (5)로부터 정확하게 같은 관계식이 성립된다. 따라서 (8)로부터 다음 관계가 얻어진다.

$$\begin{aligned} \text{모든 } l \text{에 대해: } & C_{G_1+L}=C_{G_2+L}=C_{G_3+L}, \\ l=2n \text{에 대해: } & C_{G_i+L}=C_{-G_i+L}, \\ l=2n+1 \text{에 대해: } & C_{G_i+L} \neq C_{-G_i+L}, i=1, 2, 3. \end{aligned} \quad (9)$$

$l=2n+1$ 에 대해 식(7)에서는 구조인자가 단순히 반 대칭 관계지만 식(9)에서는 일반적으로 계수 값 자체, 즉 절댓값도 같지 않게 됨을 유의할 필요가 있다. 이 관계는 곧 (1)

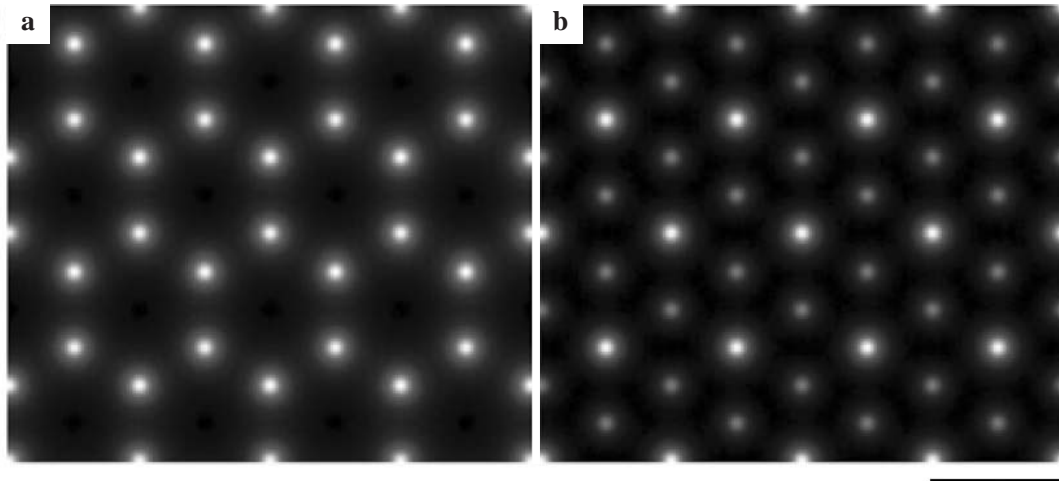
에 EWF에 대해  $\psi_e(\mathbf{X}) \neq \psi_e(-\mathbf{X})$ 의 관계를 준다. 즉 역 대칭 관계가 성립하지 않는다. 그리고 이 결과는 EWF의 위상 영상(phase image) 및 강도영상(intensity image)이 [0001]-zone 축 방위에 대해 육방정계의 대칭이 아니라 삼방정계의 대칭성이 나타날 수 있음을 의미한다. 물론 영상평면에서의 TEM 영상에서도 같은 현상이 나타날 수 있다. 이 이론적 예측은 흑연결정의 3차원 격자구조는 [0001]-축 방향 회전에 대해 육방정계의 대칭이 아니라 삼방정계의 격자대칭을 이루는 사실과 부합된다(Graphite Space group:  $P6_3mc$ 의  $6_3$ 에 해당되는 의미). 그러나 실질적으로 실험에서 삼방정계의 격자대칭을 갖는 영상을 얻기 위해서는 우선적으로 HOLZ의 역 격자 회절진폭이 ZOLZ 역 격자 회절진폭과 비교될 정도이어야 한다. SLG/BLG와 같이 다만 한 두 층의 원자 평면 두께를 가진 시료에 대해서 일반적으로 이 조건이 성립된다(Kim, 1993). BLG는 3-차원 공간의 하나의 [0001] 회전축에 대해 분명히 삼방정계의 격자 대칭성을 가지므로 이에 대한 TEM 영상은 적절한 조건 하에서 삼방정계의 격자 대칭상을 보일 것이 기대된다. 그러나 SLG에 대해서는 만약 이 시료가 흑연 결정의 전자밀도 분포를 그대로 갖고 있는 단 원자 층에 절편이라고 한다면 이것은 [0001] 회전축에 대해 육방정계의 격자대칭성을 가지게 된다. 따라서 대응되는 시뮬레이션 영상도 육방정계의 대칭성을 가져야 한다. 즉 이 경우 식(1)에서 괄호 안에 HOLZ 반사회절들의 합 효과는 결과적으로 육방정계의 대칭성을 주게 됨을 의미한다. 그럼에도 불구하고 보고된 SLG에 대한 관찰영상들이 삼방정계의 대칭성을 나타내는 전자밀도에 분포가 흑연 결정 내에서의 분포와는 다르게 삼방정계의 대칭성을 갖는 형태로 재 배치가 이루어졌음을 암시한다. 이러한 이론 예측이 실질적인 실험조건하에 어떻게 구현되는지를 보기 위해 SLG/BLG 시료에 대해 영상 시뮬레이션을 수행 할 필요가 있다. 이 결과 다음에 나타나 있다.

## 결 과

### 2.1 영상 시뮬레이션

이 시뮬레이션에서 SLG 및 BLG의 시료 두께는 각각  $c/2=0.335$  nm 및  $c=0.671$  nm로, 흑연결정의 전자밀도가 유지되는 정확한 절편으로 가정했다. 이 두께에 대한 [0001] 방향으로 투영된 포텐셜 도형상이 Fig. 1에 나타나 있다. 이 도형상은 Table 1의 데이터에 의한다. a는 SLG에 대한 것이고 b는 BLG에 대한 것이다. 이 도형들은 물론 모두 2차원적 육방정계의 대칭성을 갖는다.

지금까지 보고된 이들 시료의 영상은 구면수차  $C_s$ 가 보정된 TEM을 이용 80 kV에서 얻어진 것임으로 시뮬레이션



**Fig. 1.** The projected potential map along [0001] direction in graphite. a is for single layer graphene (SLG) with thickness  $c/2=0.336$  nm, b is for bilayer graphene (BLG) with thickness  $c=0.671$  nm, sectioned just from graphite respectively. The scale bar: 0.246 nm.

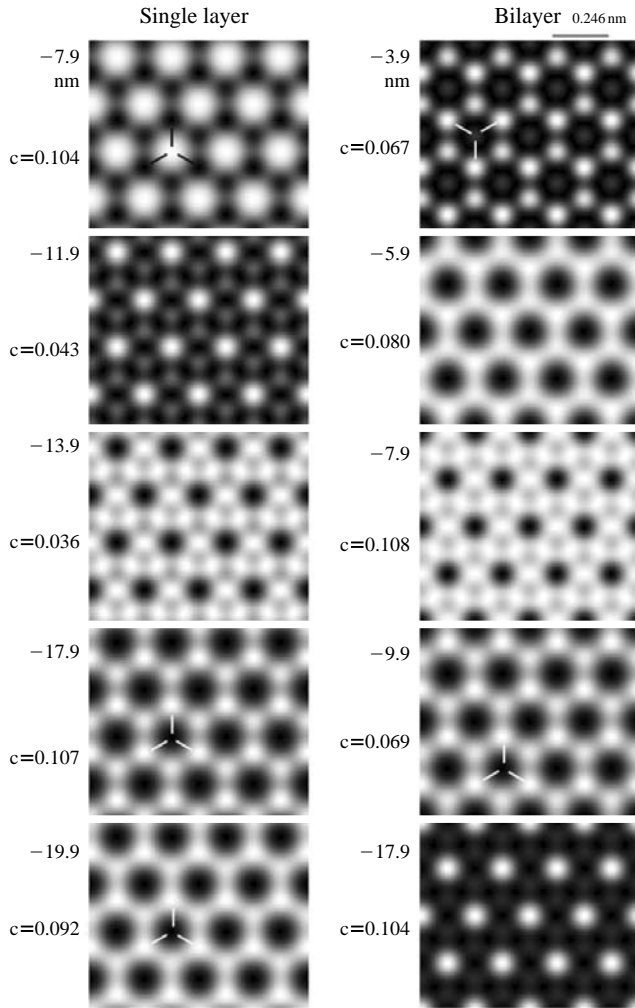
**Table 1.** The crystallographic data of graphite in unit cell (Trucano and Chen, 1975)

Space group: Hexagonal $P6_3mc$ (No. 186)						
Cell parameters: $a=b=0.246$ nm, $c=0.671$ nm, $\gamma=120^\circ$						
Atom: site	C: 2a			C: 2b		
Layer	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
A	0	0	0.25	1/3	2/3	0.25
B	0	0	0.75	2/3	1/3	0.75

도 이 조건에 맞추었다. 계산 식은 물론 Damping Envelope 함수를 포함하는 식 (1)이 이용되었다. 문제가 되는 것은 시료 두께가 극히 얇아서 보통 관찰 영상의 명암대비 (contrast) 지수가 매우 낮다는 점이다. 그럼에도 불구하고 Mayer et al. (2009)의 논문에서  $C_s=10\mu\text{m}$  및 Scherzer 비 초점  $-7.9$  nm (80 kV에 대해) 하에서 SLG에 대한 분명한 관찰영상을 보여주고 있다. 이때 대응되는 시뮬레이션 영상의 명암대비 지수는  $c=0.104$  이었다. 이 값은 일반적으로 낮은 값이지만 시료 두께가 극히 얇아서 산란 빔의 난조에 의한 배경강도가 적고 또한 상대적으로 전기적 잡음에 의한 배경강도도 적을 때는 영상이 충분히 관찰 될 수 있음을 보여 주고 있다. 이를 기초로 한 SLG 및 BLG에 대한 시뮬레이션 영상이 Fig. 2에 나타나 있다. 이 시뮬레이션에는 80 kV 가속 전압과  $C_s=10\mu\text{m}$ 가 주어졌다. 그리고 비 초점 값들은 관측 가능한 비교적 높은  $c$  지수를 주는 값들이 선택되어 있다 (이 그림에 영상들은 패턴을 분명히 보기 위해 명암대비 지수를 최대  $c=1$ 로 조정된 것임). 그리고 입사 빔의 수렴 반각  $\beta_s=0.15$  mrad, 비 초점의 요동 값의 편차  $\Delta_s=2$  nm가 Damping Envelope 함수에 입력되었다. 여기서  $\Delta_s$ 의 값이 2 nm보다 크면 명암대비 지수가 극히 낮아서 영상관측이 가

능하지 않다고 본다. 따라서 현재 보고된 영상관찰에 사용된 투과전자현미경은 전기적 기계적 안정성 정도를 나타내는  $\Delta_s$ 값이 2 nm 이내일 것으로 본다. 즉 그래핀 시편들에 대한 투과전자현미경 상은 현미경의 기계적 전기적 안정성이 좋을수록 더 분명한 영상들이 얻어질 것임을 예상할 수 있다.

Fig. 2에 나타난 SLG에 대한 시뮬레이션 영상 중, 비 초점 값  $-7.9$  nm의 영상은 Scherzer 비 초점 값에 해당되는 것이다. 따라서 어두운 점들이 원자위치를 나타낸다. 이 영상은 Mayer et al. (2009)의 논문에 Fig. 1b의 관찰 영상에 대응되며 대체로 일치하는 결과를 볼 수 있다. 그리고 비 초점  $-17.9$  nm 내지  $-19.9$  nm ( $c\sim 0.1$ )의 영상은 Girit et al. (2009) 논문에 Fig. 4A와 가깝다 (단 이 논문에는 명확한  $C_s$ 와 비 초점 값이 주어지지 않았다). 이들 관찰 영상들을 주의 깊게 보면 육각형 원자 배열 중심에서 강도 (intensity)의 크기에서 역 대칭 (inverse symmetry)이 정확히 성립하지 않는다. 즉 정확히는 삼방정계의 대칭성을 가짐을 볼 수 있다. 그림에 육각형 피크 점들 중 막대모양의 선 표시를 한 것은 보다 어둡거나 (비 초점  $-7.9$  nm) 보다 밝다. 이들 영상에 대한 SLG의 시뮬레이션 영상에서 (1)의 식에서 HOLZ 역 격자 회절반사들의 합의 범위를  $|l|=0\sim 2$ 로 제한 하였을 때 관측영상들과 매우 잘 일치하는 영상들이 얻어졌다. 따라서 Fig. 2의 SLG 시뮬레이션 영상들은 이 제한 범위가 주어졌다. 만약  $|l|=0\sim 8$ 까지 확장하면 역 비대칭은 사라지고 1.2절에서 예측 한 바와 같이 육방정계 격자대칭상을 보인다. BLG에 대한 시뮬레이션 영상들에 대해서는 HOLZ의 이러한 제한이 없다. 즉  $|l|=0\sim 2$ 이 주어진 경우와  $0\sim 8$ 이 주어진 경우와 거의 같은 영상들이 얻어졌다. 이들 결과에 대한 의미와 논의는 아래 절에서 다시 논의 될 것



**Fig. 2.** Simulation images for SLG ( $|l|=0\sim 2$ , see text for meaning) and BLG, with  $|l|=0\sim 8$ . The data: 80 kV,  $C_s=10\ \mu\text{m}$ ,  $\Delta_s=2\ \text{nm}$ ,  $\beta_s=0.15\ \text{mrad}$  and defocus at the left top of each figure were given in simulations. Scherzer defocus at this condition is  $-7.9\ \text{nm}$ .  $c$  is contrast index defined as  $c=|I_{\text{max}}-I_{\text{min}}|/(I_{\text{max}}+I_{\text{min}})$ . In images the contrast  $c$ 's were adjusted to be 1 to see clear images.

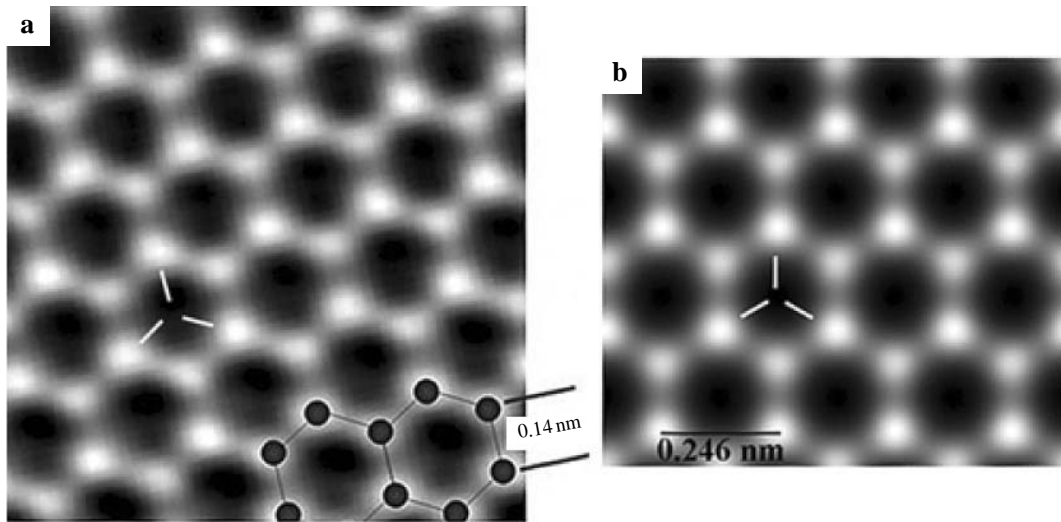
이다. Fig. 2에서 주목되어야 할 또 다른 점은 BLG에 대한 시뮬레이션 영상들이 어떤 비 초점 값에서는 겉보기로는 SLG의 원자배열 상으로 보인다는 점이다(BLG에  $\Delta f=-3.9\ \text{nm}$  혹은  $-9.9\ \text{nm}$ 의 영상들). 반대로  $\Delta f=-11.9\ \text{nm}$  SLG 영상인 경우 BLG 원자 배열 구조로 보인다. 이는 특정 비 초점의 단일 관측 영상만으로 SLG인지 BLG인지를 판단하면 전혀 반대의 결론을 얻을 수 있음을 뜻한다. 그러므로 적어도 3~5개의 자기 다른 비 초점 단계의 영상을 얻어 시뮬레이션과 비교하거나 아래 절에서 논의되는 “exit-wave reconstruction (EWR)” 처리를 거쳐 판단하여야 확실히 시뮬레이션 구조를 알 수 있다고 사료된다.

## 2.2 Exit-surface wave function (EWF)

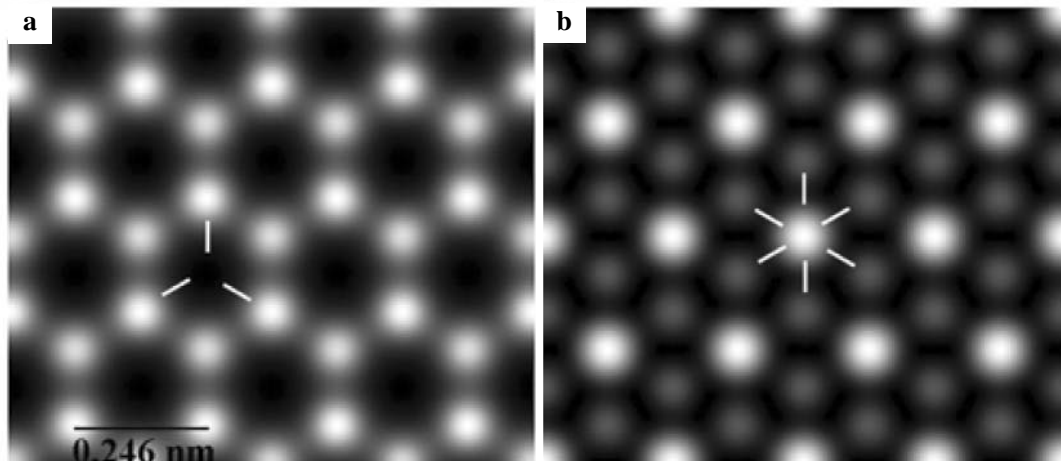
Fig. 3의 a는 Dato et al. (2009)에 의해 SLG 시료에 대한 실험 관찰 영상들로부터 구해진 EWF의 위상 영상\*(phase image)이다. 이 상은 Berkeley's TEAM0.5 현미경에 의한 일련의 비 초점 단계의 15개 격자 영상으로부터 EWR 소프트웨어 처리과정을 통해 얻어진 것으로 보고되어 있다. 이 영상은 피크 강도의 육각형 중심에서 강도 정도가 역 대칭에서 벗어남을 확실히 볼 수 있다(그림에서 막대모양으로 표시되는 피크들이 보다 밝다). 그 결과 영상이 정확히는 육방정계보다는 삼방정계의 회전 대칭성을 보여주고 있다. 이와 관련성에서 Mayer et al. (2007) 및 Rutter et al. (2008) 논문 보고가 검토되었다. 즉 이 논문에서 SLG는 완전한 평면 형태가 아니라 대체적으로 1 nm 주기로 물결 모양의 불규칙한 기복 형태를 갖는다고 논의되어 있다. 이러한 불규칙 형태의 시편이 일정 패턴의 삼방정계의 대칭성 영상을 줄 수 없으므로, 이 기복형태와 영상대칭성과는 무관함이 명백하다. Fig. 3의 b는 이 영상에 대응되는(본 저자에 의한) 시뮬레이션 위상 영상이다. 이 시뮬레이션에는  $C_s=\Delta f=0$ ,  $\Delta_s=2\ \text{nm}$  그리고 가속전압 80 kV가 주어졌다. 여기서  $\Delta_s$ 의 2 nm 값은 a의 영상과 일치하게 하는 값으로, EWR 소프트웨어 처리과정 후에 잔여 인자로 생각된다. 또한 위에서 논의 하였던 시뮬레이션 계산에서 (1)의 HOLZ 역 격자 회절지수를  $|l|=0\sim 2$ 로 제한하였다. 만약  $|l|=0\sim 8$ 까지 확장하면 이 영상의 역 비대칭은 역시 사라진다. Fig. 3a와는 별도로 Jinschek et al. (2009)에 의해 보고된, SLG와 BLG가 함께 존재하는 시편에 대한 위상영상이 Microscopy and Analysis (suppl.) 12월 호 겉 표지에 나타나 있다. 이에 대응되는 SLG 및 BLG 시뮬레이션 영상들이 Fig. 4에 보여주고 있다.

이 시뮬레이션에 주요 입력 데이터는 Fig. 3a와 같고 다만  $\Delta_s=1.5\ \text{nm}$ 가 주어졌고, SLG에 대해  $|l|=0\sim 2$ 로 역시 제한하였다. BLG에 대해서는  $|l|=0\sim 8$ 이 주어졌다. 그리고 Fig. 2의 시뮬레이션 영상들부터 EWR의 한 방법인 “iterative wave-function reconstruction (IWFR)” (Allen et al., 2004, 2006)를 적용해도 거의 같은 Fig. 4의 EWF의 위상영상들을 얻을 수 있음을 확인하였다. SLG의 영상에서 다소 약하기는 하지만 Fig. 3a와 같이 영상의 역 비대칭 관계를 보여주고 있다. 그러나 BLG에 대해서는 겉보기로는 2차원적 육방정계의 대칭성이 나타내고 이것이 막대모양 선으로 표시되어 있다. 그리고 실험 영상인 논문잡지의 겉 표지영상에 대해 대략 120개의 단위 셀 이동 대칭 평균하였을 때 Fig. 4와 거의 근접한 역 비대칭 영상임을 확인하였다. 그러면 SLG에 대한 영상의 삼방정계 대칭관계의 의미를 탐색해보자. SLG 혹은 BLG 시편은 소위 이상적인 “weak phase object”에 해

\*Releasing this image in public domain is gratefully acknowledged.



**Fig. 3.** a: the phase image of reconstructed exit wave function from 15 lattice images for SLG, taken by Berkeley's TEAM0.5, which is released in public domain after Fig. 2 in (Dato et al., 2009). b: the corresponding simulated phase image ( $|l|=0\sim 2$ ) with  $C_s=\Delta f=0$ ,  $\Delta_s=2$  nm and 80 kV accelerating voltage.

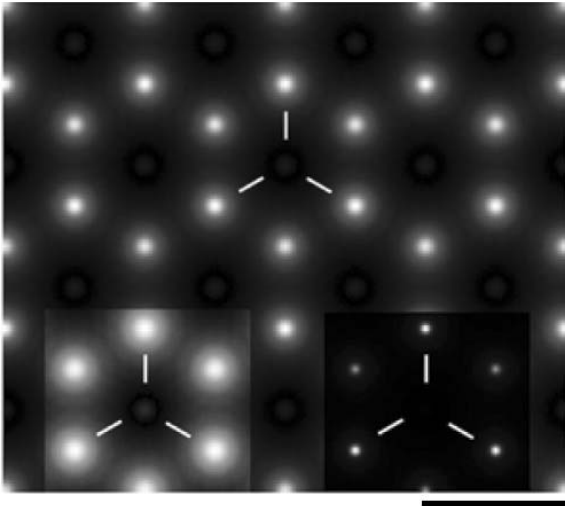


**Fig. 4.** a: the simulated phase image for SLG with  $|l|=0\sim 2$ , b: for BLG with  $|l|=0\sim 8$ . The data:  $C_s=\Delta f=0$ ,  $\Delta_s=1.5$  nm and 80 kV accelerating voltage were given in simulations.

당된다. 이 경우 위상영상은 바로 시편의 투영된(입사 빔 방향으로) 포텐셜을 나타내야 함은 잘 알려진 사실이다. 이를 보기 위하여 SLG에 대해  $|l|=0\sim 2$ 의 제한을 가진 [0001] 방향으로 투영된 포텐셜 도형이 계산하였고 이것이 Fig. 5에 보여주고 있다.

이 도형은 분명히 피크 강도(intensity)면에서 삼방정계의 대칭성을 보여주고 있다. 이 결과는 SLG에 위상 관찰 영상과 정성적인 면에서 일치한다. 이 포텐셜 도형이 전자 밀도 배치와 대체로 비례관계에 있는 점을 고려하면 Fig. 5에서 원자 위치의 육각형 중심 위치에 전자 밀도가 증가되어 있음을 볼 수 있다. 이는 SLG 시편이 따로 떼어져 독립적으로

있을 때 시편 표면에 전자 밀도가 재 배치되고 빈 공간을 채우려는 자연스러운 현상으로 보여진다. 이 도형은 Fig. 1a와 비교되는데 이 경우  $|l|=0\sim 30$ 까지 계산된 것이며 흑연 결정의 전자밀도를 포함하는 단 원자 층의 정확한 절편에 해당되며 육방정계의 대칭성을 잘 보여주고 있다. 따라서 SLG에 대한 위상영상도 HOLZ 역 격자 지수를 충분히 확장하면 당연히 육방정계의 대칭성을 보여야 함은 물리적인 요구이다. 그리고 SLG에 대한 시뮬레이션 위상영상에서도  $|l|=0\sim 8$ 까지 확장하면 이 요구가 잘 만족된다. 끝으로 BLG에 대해서는 두께가 이미 SLG에 두 배이기 때문에 표면에 전자밀도 재 배치가 위상영상에 크게 영향을 미치지



**Fig. 5.** The modified potential map projected along [0001] direction in SLG with  $|l|=0\sim 2$  only. The inserted images at the right and the left come merely from the adjusting  $\gamma$  value in a photoshop software, to see clearly the 3-fold rotational lattice symmetry in image and rising of potential at the center of hexagon. The scale bar: 0.246 nm.

않기 때문에  $|l|=0\sim 2$  혹은  $0\sim 8$ 에 대해 영상 패턴의 의미 있는 차이를 주지 않는 것으로 사료된다.

### 고찰 및 결론

단층 그래핀(SLG)이나 복층 그래핀은(BLG) 일반적으로 2차원적 결정으로 취급되고 있다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서, 투과전자현미경에 의한 원자분해상의 시뮬레이션에 통상적인 3차원 동역학 회절이론의 Bloch-wave 방법을 적용하는데 문제가 없음이 입증되었다, 물론 이 적용에는 적절한 HOLZ 역 격자 회절산란이 포함되어야 한다. 이는 본질적으로 SLG나 BLG도 결국은 3차원 공간 물체임을 반영하는 것으로 볼 수 있다. 그래핀 관련 시료는 한 원자 혹은 두 원자의 두께를 가진 것임으로 관찰영상에 명암대비가 일반적으로 매우 적다. 이러한 문제를 극복하고 유효한 영상을 얻기 위해서는 현미경의 전기적 기계적 안정성이 매우 중요하고 전기적 잡음에 의한 배경강도도 최소화해야 함이 본 연구에서 강조되었다. 그리고 새롭게 주목되는 현상은 많은 경우 SLG나 BLG의 영상들이 삼방정계의 대칭성을 보인다는 점이다. BLG의 경우 [0001] 축에서  $120^\circ$  회전했을 때 그 3차원 결정구조는 정확히 겹치지만  $180^\circ$  회전 했을 때는 겹치지 않는다. 즉 삼방정계의 대칭성만 갖는다. 이 3차원적 구조가 TEM 영상에 구현됨은 주목 해야 할 새로운 관점이다. 이는 HOLZ 회절이 포함된 결과이다. SLG의 경우, 탄소원자 위치 자체는 육방정계의 대칭성을 갖지만 이를

둘러싼 전자 구름의 밀도는 SLG가 독립적으로 자유공간에 놓일 때 삼방정계의 대칭성을 갖도록 재 배치를 이룬다고 가정하면 관찰 영상의 삼방정계의 대칭성은 이론적으로 잘 설명된다. SLG 표면의 이런 전자밀도의 대칭성은 계속 이 표면 위에 탄소원자를 쌓을 때 흑연 결정 구조로 쌓이도록 하는데 결정적 역할을 한다고 추론 할 수 있다. 결론적으로 SLG의 전자밀도의 삼방정계 대칭을 갖도록 재 배치된다는 가정의 (Fig. 5) 정당성은 새롭게 연구 될 미래 과제로 사료 된다.

### 참 고 문 헌

- Allen LJ, McBride W, O'Leary NL, Oxley MP: Exit wave reconstruction at atomic resolution. *Ultramicroscopy* 100 : 91-104, 2004.
- Allen LJ, Oxley MP and Ishizuka K: Electron microscope  $C_s$  correction using iterative wave-function reconstruction. *Asia/Pacific Microscopy and Analysis* 52 : 5-7, 2006.
- Dato A, Lee ZH, Jeon KJ, Erni R, Radmilovic V, Richardson TJ, Frenklach M. Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. *Chem Commun* 40 : 6095-6097, 2009.
- Geim AK: Graphene: status and prospects. *Science* 324(5934) : 1530-1534, 2009.
- Girit C, Meyer JC, Erni R, Rossell MD, Kisielowski C, Yang L, Park CH, Crommie MF, Cohen ML, Louie SG, Zettl A: Graphene at the edge: stability and dynamics. *Science* 323 : 1705-1708, 2009.
- Hirsch P, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Krieger Publ., Huntington (N.Y.) 1977.
- Jinschek J, Yucelen E, Kisielowski C: Cover image for single layer and bilayer graphene. *Microscopy and Analysis (suppl.)* Nov/Dec 2009 Asia/Pacific.
- Kim HS, Sheinin SS: Effects of higher-order Laue zone reflections on structure images. *Proc. 51st Annual Meeting of MSA at San Francisco*, pp. 450-451, 1993.
- Kim HS: Effects of higher-order Laue zone reflections on HRTEM images for illumination along an off-zone axis of a crystal. *Korean J. Electron Microscopy* 37(4) : 259-269, 2007. (Korean)
- Lee CG, Wei X, Kysar JW, Hone J: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321 : 385-388, 2008.
- Lee ZH, Dato A, Jeon KJ, Erni R, Richardson TJ, Frenklach M, Radmilovic V: Atomic resolution imaging and spectroscopy of graphene using the TEAM 0.5. *Microsc. Microanal.* 15(Suppl.2) : 124-125, 2009.
- Meyer JC, Chuvilin A, Kaiser U: Electron microscopic studies with graphene. *Microsc. Microanal.* 15(Suppl.2) : 126-127, 2009.
- Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ,

- Roth S: The structure of suspended of graphene sheets. Nature 446(7131) : 60-63, 2007.
- Rutter GM, Crain JN, Guisinger NP, First PN, Stroscio JA: Structure and electronic properties of bilayer epitaxial graphene. J Vac Sci Technol A 26(4) : 938-943, 2008.
- Trucano P, Chen R: Structure of graphite by neutron diffraction. Nature 258(5531) : 136-137, 1975.
- Zhang Y, Tang TT, Girit C, Hao Z, Martin MC, Zettl A, Crommie MF, Shen YR, Wang F: Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. Nature 459 : 820-823, 2009.

#### < 국문초록 >

단층 및 복층의 그래핀에 대한 원자분해 투과전자현미경 영상

시뮬레이션 연구에서, 통상의 Bohr-wave 방법에 의한 영상이론 식들이 고 준위 Laue 영역의 역 격자 회절을 적절히 포함 했을 때 시뮬레이션에 잘 적용될 수 있음을 보여 주었다. 적절한 조건에서 복층 그래핀의 시뮬레이션 영상들은 육방정계의 대칭성 보다는 삼방정계의 대칭성을 보여 주었다. 이 결과는 복층 그래핀이 3차원 공간에서 [0001] 축 방향 회전에 대해 갖는 삼방정계의 격자 대칭성이 영상에 구현되는 것으로 이해될 수 있다. 단층 그래핀에 대해서는, 관측 위상영상이 삼방정계의 대칭성을 보여주는 현상들이 특히 주목되었다. 이 현상은 그래핀 표면에 전자 밀도의 재 배치에 의한 것으로 설명되었다. 그리고 그래핀의 전자 재 배치를 반영하는, 다만 2번째 Laue 준위 영역의 회절 빔까지만 포함하면 관측 영상과 일치하는 시뮬레이션 위상 영상이 얻어졌다.