

환원된 산화 그래핀을 이용한 레이저 유도초음파의 64배 압력 상승 및 40dB 세기 상승

이석환, 박미애, 여재익[✉]

서울대학교 기계항공공학부

Laser induced ultrasound generation via reduced graphene oxide coated aluminum transmitter

Seok Hwan Lee·Mi-ae Park·Jai-ick Yoh

School of Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National University

Abstract

We demonstrate that reduced graphene oxide (rGO) coated thin aluminum film is an effective optoacoustic transmitter for generating high pressure and high frequency ultrasound previously unattainable by other techniques. The rGO layer of different thickness is deposited between a 100 nm-thick aluminum film and a glass substrate. Under a pulsed laser excitation, the transmitter generates enhanced optoacoustic pressure of 64 times the aluminum-alone transmitter. A promising optoacoustic wave generation is possible by optimizing thermoelasticity of metal film and thermal conductivity of rGO in the proposed transmitter for laser-induced ultrasound (LIUS) applications.

Keywords: reduced graphene oxide(환원된 산화 그래핀), Laser induced ultrasound(레이저 유도 초음파), Medical imaging device(의료영상기기)

1. 서 론

최근 실시간으로 정밀한 검사를 할 수 있는 의료용 진단 기기 및 산업용 진단 기기의 필요성이 대두되고 있다.^{1,2} 레이저유도초음파의 경우 높고 넓은 주파수대역을 가진 것으로 알려져 있으며 이러한 초음파 특성은 레이저가 조사되는 금속이나 폴리머 재료의 열팽창 특성에 의해서 결정된다.^{3,4} 금속필름의 경우 빛 반사율이 높고 열팽창 계수가 낮기 때문에 폴리머 등의 대체 물질들이 꾸준히 개발되고 있다.^{4,9} 그 중 Polydimethylsiloxane (PDMS)과 탄소를 이용한 복합재료의 경우 금속 재료인 크롬을 사용했을 경우 보다 20dB 더 강한 초음파를 발생시키는 것으로 보고 되었다.⁴ PDMS 층을 가진 AuNP 2-D 어레이의 경우 탄소와 PDMS의 복합재료보다도 5dB 만큼 더 큰 세기의 초음파를 발생시켰고 그 대역폭도 70-100MHz만큼 넓게 나타났다.^{5,6} Baac 등은 탄소나노튜브와 PDMS의 복합재

료를 사용하여 금속필름보다 18배 높은 압력과 넓은 대역폭을 가진 초음파 신호를 발생시켰다.⁷ 최근에는 특정 파장의 빛을 내부로 전반사시켜 100%의 빛을 흡수 할 수 있는 포토닉 크리스탈 금속(phptonic crystal metallic, PCM) 구조를 사용한 혁신적인 광 흡수기술이 개발되었다.^{8,9} 이 PCM과 PDMS의 복합재료는 PDMS 층을 가진 2-D AuNP 나노 구조 복합재료보다 10배 이상 높은 압력의 초음파를 발생시켰다.

최근 각광을 받고 있는 물질 그래핀(graphene)은 좋은 초음파 발생 재료임에도 불구하고 아직 이를 이용한 초음파 발생에 대한 연구가 이루어지지 않았다. 이 그래핀의 전기적, 열적, 광학적, 기계적 특성이 일반적인 물질에 비해 월등히 뛰어난기 때문에 많은 연구자들이 그래핀의 기본적인 특성 및 적용에 대한 연구를 진행 하고 있다.¹⁰ 환원된 산화 그래핀(reduced graphene oxide 혹은 rGO)은 그래핀과 유사한 성질을 가지면서 값싸고 손쉽게 만들 수 있는 장점을 지닌 물질로 보고된바 있다.¹¹ rGO의 빛 흡수도는 그 두께가 증가할수록 증가한다.¹² 또한 rGO는 높은 열전도

투고일 : 2012년 12월 11일 심사완료일 : 2012년 12월18일

계재승인일 : 2012년 12월 21일

교신저자 : 여재익 ✉ jjyoh@snu.ac.kr

도를 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 rGO의 특성을 활용하여 알루미늄 층을 가진 rGO가 높은 압력의 초음파를 발생시킬 수 있다는 것을 증명하였다. 초음파 세기가 기존의 보고된 값보다 월등히 높게 나타날 수 있음을 최초로 증명하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 rGO-Al 필름 제작

fig. 1은 유리 기판위에 코팅된 rGO 필름과 그 위에 코팅된 알루미늄 필름을 나타낸 것이다. 유리 기판은 500 μm 의 두께를 가진 상업용 유리 웨이퍼(Pyrex 7740)를 사용하였다. 산화 그래핀 GO 필름은 5000rpm으로 30초 간의 스핀 코팅 작업을 거쳐 생성되었다. 생성된 GO 필름은 20nm, 100nm, 200nm로 제작되었다. 그리고 알루미늄 필름은 rGO 필름 위에 100nm 두께로 증착되었다.

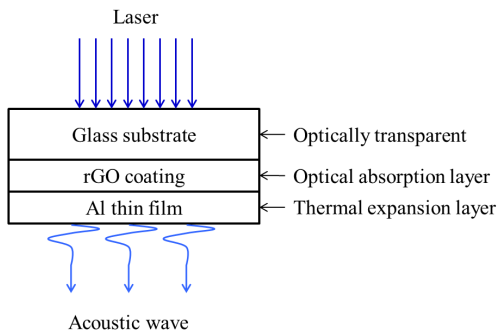


Fig 1 Sketch of the side view of rGO (20, 100, 200nm) coated aluminum film (100nm) on a glass substrate (500 μm).

2.2 압력 측정 및 가시화

Fig. 2는 열팽창에 의한 초음파 발생실험을 위한 실험장치 구성을 보여준다. 가로 세로 30mm의 유리기판위에 구성된 rGO-Al 필름을 물속에 고정시켰다. 레이저는 532nm 파장에서 5ns의 펄스 폭과 250mJ의 에너지를 낼 수 있는 Nd:YAG 레이저(Surelite, Continuum, Inc.)가 사용되었다. 레이저가 필름에 조사되기 전에 확산되므로 레이저 발생시 지름이 6mm 였던 빔의 크기는 필름에서 지름 10mm로 커지게 된다. 레이저에 의해 발생된 초음파는 하이드로폰(hydrophone)을 이용하여 압력이 측정되고 쉐도우 그라피(shadowgraphy)를 이용하여 압력파가 가시화된다. 하이드로폰(HMB-0500,

Onda Inc.)은 박막형태로 넓은 대역대의 진동수 (0.5-45MHz)를 측정 할 수 있다. 이 하이드로폰은 샘플에서 2.8mm와 4.6mm 떨어진 곳에 고정되었다. 하이드로폰에서 발생된 전압신호는 증폭기를 거쳐서 600MHz의 높은 진동수와 10GHz의 샘플링 이 가능한 오실로스코프로 측정되었다.

초음파의 가시화를 위해 532nm 파장에서 5ns 펄스 폭과 25mJ의 에너지를 내는 또 하나의 Nd:YAG 레이저(Minilite, Continuum Inc.)가 사용되었다. 이 가시화 레이저는 초음파를 발생시키는 레이저와 동기화 장치(BNC 565)을 통해 동기화 되었다. 가시화 레이저는 -30mm의 초점거리를 가진 오목렌즈를 통해 확산되었다. 확산된 레이저 빔은 500mm의 초점거리를 가진 볼록렌즈를 통해서 평행광(collimated)이 된 빛으로 샘플이 있는 측정영역을 지나게 하였다. 샘플영역을 지난 평행광이 된 빔은 100mm 초점거리를 가진 볼록 렌즈를 통과하게 하였다. 마지막으로 이 볼록 렌즈를 통과한 빔은 CCD 카메라를 사용하여 촬영되었다. 이 가시화의 원리는 만약 측정영역에서 초음파가 발생하여 물의 밀도에 변화가 생기게 되면 레이저 빔이 밀도가 변화된 물 속에서 꺾이게 되어서 밀도변화를 가시화 할 수 있게 되는 것이다.

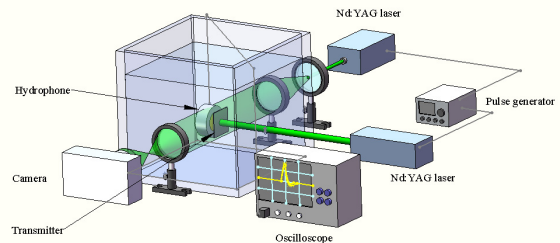


Fig 2 Experimental setup.

3. 실험 결과 및 고찰

fig. 3은 56mJ/cm²의 레이저 플루언스(fluence)를 사용하여 다른 두께의 rGO-Al 필름에서 발생된 초음파의 압력 신호이다. 각 신호는 5번의 실험을 평균하여 나타내었다. 100nm의 rGO-Al 필름에서 발생된 압력은 알루미늄 만 있는 필름에 비해서 64배 더 높은 압력을 발생시킨 것을 확인 할 수 있다. 알루미늄의 빛 반사율은 90%이상이므로 알루미늄 필름에서 발생된 초음파의 압력은 다른 필

름에서 나온 것보다 약한 것을 확인 할 수 있다. 또한 100nm rGO-Al 필름에서 발생된 초음파의 압력은 20nm와 200nm의 두께를 가진 rGO-Al 필름에서 보다 높은 압력을 나타낸다. 이것은 rGO의 두께가 두꺼워 질수록 빛 흡수가 증가하기 때문이다. 이러한 rGO 필름의 빛 흡수로 인해 포톤(photon)에서 포논(phonon)으로의 에너지 전달효율은 이례적일 정도로 커지게 된다.

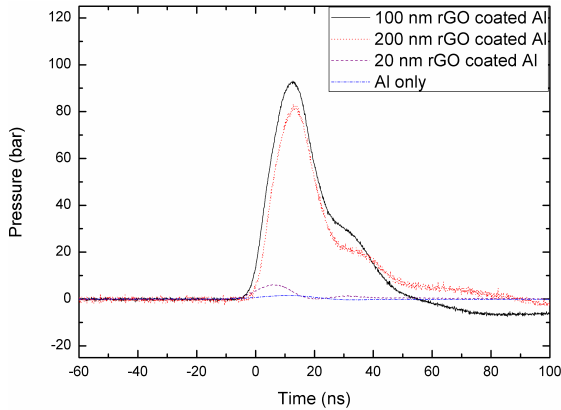


Fig 3 Optoacoustic signals from each transmitter (Al-only, 20nm rGO coated Al, 100nm rGO coated Al, and 200nm rGO coated Al) at 56mJ/cm² positioned 2.85mm from the hydrophone.

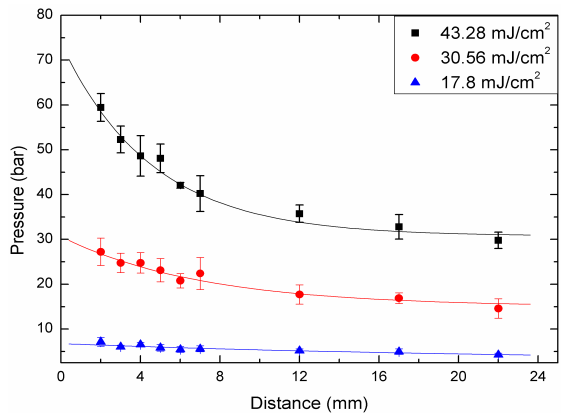


Fig 4 Maximum pressure of optoacoustic wave from 100nm rGO coated Al according to the distance between the transmitter and detector for varying laser fluences.

fig. 4는 100nm rGO-Al 필름에서 발생된 초음파의 최고 압력을 다른 레이저 에너지에 대해서 하이드로폰과 초음파가 발생하는 필름까지의 거리에 따라 나타낸 것이다. 초음파의 압력은 거리에 따라서 지수적으로 감소한다. 초음파의 최고 압력은 레이저 플루언스가 43.28mJ/cm²에서 필름 근처에서 75bar 정도로 예측되고 필름에서부터 15mm

떨어진 곳부터는 거의 상수 값을 갖는다.

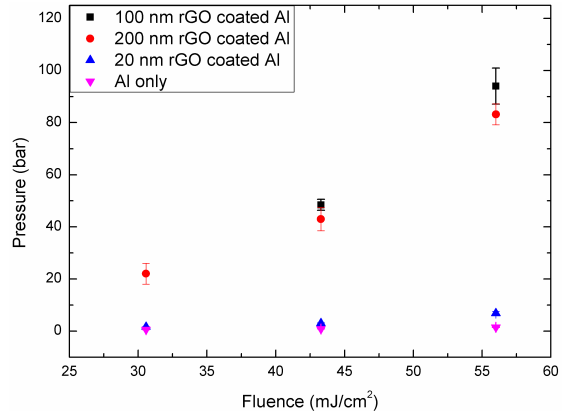


Fig 5 Maximum pressure of optoacoustic wave from 200nm, 100nm, 200nm rGO coated Al and Al only for varying fluences as measured 2.85mm from the sample.

Table 1 Coefficient of thermal expansion for different materials

Materials	Coefficient of Thermal Expansion [10 ⁻⁶ K ⁻¹] at room temp.
PDMS [4]	310
Water	69
Aluminum	23.1
Graphene [13,14]	-8
CNT [15]	-0.3

fig. 5는 레이저 플루언스에 따른 다른 필름 샘플(20nm, 100nm, 200nm rGO-Al, 순수 Al 필름)에서의 초음파의 최고 압력을 나타낸다. 순수 Al 필름에서는 레이저 에너지의 증가에 따라 최고 압력의 크기가 거의 변화가 없을 정도로 압력 증가가 작지만 rGO-Al 필름의 경우 레이저 에너지가 증가할수록 그 압력의 크기가 급격하게 증가되는 것을 볼 수 있다. 이러한 높은 압력의 발생은 한 샘플에서 다양한 레이저 에너지에 대해서 반복적으로 발생하는 것을 확인하였다. 이것은 rGO-Al 필름에서 발생된 높은 압력이 높은 레이저의 방사조도(irradiance)에 의한 물질 붕괴(breakdown)에 의한 것이 아니라 rGO 필름의 열적 반응에 의한 것임을 말해준다. 또한, 높은 압력의 발생은 알루미늄의 높은 열팽창 성질과 그래핀의 특수한 성질로 설명 할 수 있다. Table 1은 물질의 열팽창계수(coefficients of thermal expansion, CTE)를 보여준다. 레이저 빔이 rGO에 조사되면, rGO의 높은 열 전달계수로 인해서 알루미늄에

열이 전달된다. 여기서, 음수의 열팽창계수를 가진 rGO는 수축하고 양수의 열팽창계수를 가진 알루미늄은 팽창하게 된다. 이러한 복합재료 반응 또는 순간적인 굽힘현상(bending)이 강한 압력을 발생시킨 것으로 판단된다.

fig. 6은 다양한 레이저 플루언스에서 레이저 조사 후 $4\mu\text{s}$ 후에 촬영된 초음파의 가시화 이미지이다. 세 개의 레이저 플루언스($17.8\text{mJ}/\text{cm}^2$, $30.56\text{mJ}/\text{cm}^2$, $43.28\text{mJ}/\text{cm}^2$)에서 가시화된 초음파의 길이는 약 10mm 로 조사된 레이저 빔의 지름과 같았다. 만약 측정된 초음파의 압력이 크다면 가시화된 초음파의 두께가 두꺼워진다. 특히 높은 레이저 플루언스가 조사된 가시화 이미지(f, h, l)에서 반구형의 압력파들이 강한 평면의 압력파로 합쳐하는 것을 볼 수 있다. 이러한 강한 압력파가 발생한 이후에도 rGO 필름에서 어떠한 화학적 반응의 흔적을 찾을 수 없었다. 또한 흥미롭게도 순수 100nm rGO 필름에서도 레이저에 의한 rGO의 열 상승에 의해서 압력파가 발생하는 것을 fig. 6에서 발견 할 수 있다.

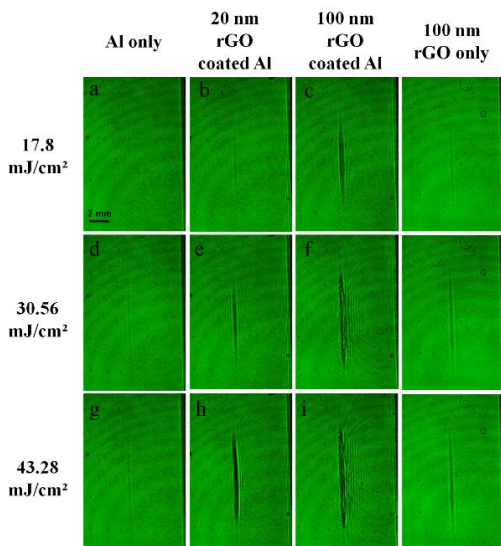


Fig 6 Shadowgraphs of propagating optoacoustic (left running) wave from 4 different transmitters (Al-only, 20nm rGO coated Al, 100nm rGO coated Al, 100nm rGO only) positioned on the right, for 3 laser fluences ($17.5\text{mJ}/\text{cm}^2$, $30.56\text{mJ}/\text{cm}^2$ and $43.28\text{mJ}/\text{cm}^2$) taken at $4\mu\text{s}$ after the laser shot directed from the left.

fig. 7은 fig. 4에서의 초음파 신호를 주파수에 따라 도시한 것이다. 100nm rGO-Al 필름은 순수 Al 필름에 비해서 40dB 만큼 주파수의 세기가 커진 것을 확인 할 수 있다. 이러한 rGO-Al 필름으

로부터 발생된 높은 효율의 초음파 발생은 열팽창을 일으키는 알루미늄 필름에서 빛 흡수도를 높여주는 rGO의 작용 때문이다.

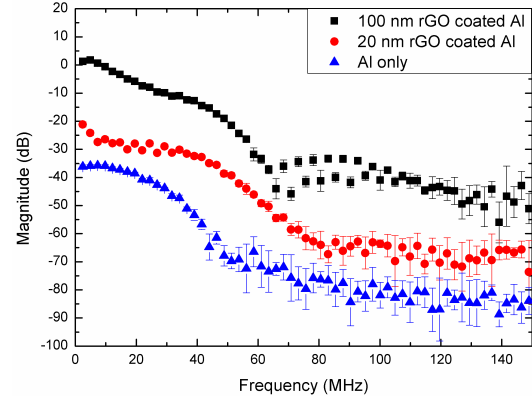


Fig 7 Frequency spectra for the optoacoustic waves from 20nm, 100nm rGO coated Al and Al only) for $56\text{mJ}/\text{cm}^2$ measured at 2.85mm away from the sample.

4. 결론

본 연구에서 rGO-Al 필름이 높은 강도의 초음파 신호를 발생시킬 수 있는 것을 최초로 입증하였다. 압력신호는 하이드로폰으로 측정하였고 초음파의 형상은 쉘도우 그래피를 이용하여서 가시화 하였다. rGO-Al 필름은 순수 Al 필름 보다 64 배 높은 초음파 압력을 발생시켰다. 발생한 초음파는 거리에 따라서 점점 그 강도가 감소하였다. 그리고 높은 레이저 플루언스에서 반구형의 압력파가 합쳐져서 강한 평면의 압력파를 발생시키는 것을 확인하였다. rGO-Al 필름은 순수 Al 필름 보다 40dB 더 높은 세기의 주파수 신호를 발생시켰다. 본 연구는 레이저유도 초음파 발생에서 낮은 레이저 플루언스에서도 강한 초음파 신호를 발생시킬 수 있는 방법을 제시하였고 이러한 연구는 초음파영상기와 같은 의학용 진단도구를 한 단계 발전시키는데 도움을 줄 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 삼성종합기술연구원과 연구재단(도약 연구자)의 지원을 받아 수행되었습니다. rGO 필름 제작에 도움을 주신 김용협 교수님께 감사드립니다.

References

- 1) G.R. Lockwood, D.H. Turnbull, D.A. Christopher and F.S. Foster, "Beyond 30 MHz [applications of high-frequency ultrasound imaging]," *IEEE Eng. Med. Biol.* 15, 60-71, 1996.
- 2) P.N.T. Wells, "Ultrasound imaging," *Phy. Med. Biol.* 51, 83-98, 2006.
- 3) R.J. von Gutfeld and H.F. Budd, "Laser generated MHz elastic waves from metallicliquid interfaces," *Appl. Phys. Lett.* 34, 617-619, 1979.
- 4) T. Buma, M. Spisar, and M. O'Donnell, "High-frequency ultrasound array element using thermoelastic expansion in an elastometric film," *Appl. Phys. Lett.* 79, 548-550, 2001.
- 5) Y. Hou, J.-S. Kim, S. Ashkenazi, M. O'Donnell, and L. J. Guo, "Optical generation of high frequency ultrasound using two-dimensional gold nanostructure," *Appl. Phys. Lett.* 89, 093901, 2006.
- 6) Y. Hou, J.-S. Kim, S. Ashkenazi, S.-W. Huang, L.J. Guo, and M. O'Donnell, "Broadband all-optical ultrasound transducers," *Appl. Phys. Lett.* 91, 073507, 2007.
- 7) H.W. Baac, J.G. Ok, H.J. Park, T. Ling, S.-L. Chen, A.J. Hart, and L.J. Guo, "Carbon nanotube composite optoacoustic transmitters for strong and high frequency ultrasound generation," *Appl. Phys. Lett.* 97, 234104, 2010.
- 8) Y. Guo, T.B. Norris, J.R. Baker, L.J. Guo, and N.G. Walter, "Photonic crystal - metallic structures and applications," *US prov. Pat. Appl.* 61/349, 440, 2010.
- 9) Y. Guo, H.W. Baac, S.-L. Chen, T.B. Norris, and L.J. Guo, "Broad-band, high-efficiency optoacoustic generation using a novel photonic crystal-metallic structure," *Proceedings of SPIE* 7899, 78992C-1-8, 2011.
- 10) A.K. Geim and K.S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Mat.* 6, 183-191, 2007.
- 11) D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.* 39, 228-240, 2010.
- 12) D.W. Lee, T.-K. Hong, D. Kang, J. Lee, M. Heo, J.Y. Kim, B.-S. Kim and H.S. Shin, "Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely charged reduced graphene oxides," *J. Mater. Chem.* 21, 3438-3442, 2011.
- 13) D. Yoon, Y.-W. Son and H. Cheong, "Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy," *Nano Lett.* 11, 3227-3231, 2011.
- 14) N. Mounet and N. Marzari, "First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives," *Phys. Rev. B* 71, 205214, 2005.
- 15) H. Jiang, B. Liu, Y. Huang and K.C. Hwang, "Thermal expansion of single wall carbon nanotubes," *ASME Transactions* 126, 265-270, 2004.