특집 ■ Graphene and Carbon nanotube

그래핀 기반 광소자

김진태*, 최춘기

1. 서론

그래핀은 탄소원자가 육각형의 벌집 모양으로 이차원 구조체를 이룬 물질이다. 그림 1에 보는 바와 같이 단위 셀에 2개의 탄소 원자를 가진다. 탄소의 최외각 전자 4개 중 3개는 sp2 혼성 오비탈을 형성하여 강한 공유결합인 시그마 (σ)결합을 이루며 남은 1개의 전자는 주변의 다른 탄소와 π 결합을 형성하고 있다. 그래핀의 띠(band) 구조를 계산해 보면, 원자가 띠 (valence band)의 π-준위와 전도띠 (conductionband)의 π^*-준위는 여섯 개의 Dirac 점에 맞닿아 있고, 페르미 에너지 근처에서 Dirac cone이라고 불리는 형태를 갖는다 (그림 1의 오른쪽 참고). 위쪽 Dirac cone과 아래쪽 cone의 전하는 각각 전자와 홀이다. 페르미 에너지 근처에서 전하들의 에너지는 모멘텀에 선형적으로 비례한다. 이 특성은 광자

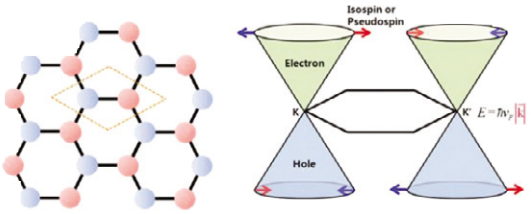


그림 1. 그래핀의 구조 및 에너지-모멘텀 분산관계 그래프

대부분의 그래핀 기반 소자 연구는 미세화와 고속화에 한계를 나타내기 시작한 실리콘을 그래핀으로 대체하여 보다 더 우수한 성능의 반도체 소자를 개발하고자 하는 영역에 집중되고 있다 [10].주요 반도체 소자 생산 연구자들은 그래핀 기반의 반도체 소자에 집중하고 있으며 그래핀을 실리콘을 대신할 차세대 소재로 생각하고 있다.

그래핀의 전자소자 응용과 병행하여, 그래핀을 광소

(photon)의 분산관계와 비슷하다. 그래핀의 독특한 전기적,광학적 특성은 위와 같은 선형적 에너지-모멘텀 분산관계와 관계된다. 그래핀의 열전도율은 구리 보다 20배 이상 높으며[2], 영 율 (Young's modulus)은 철에 비하여 5 배 크다[3]. 또한, 단일 층의 그래핀은 빛을 97% 가까이 투과시킬 정도로 투명하며[4], 실리콘보다 20배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있다[5]. 그래핀의 빠른 전자 이동도를 이용하여 100 GHz의 동작속도를 갖는 그래핀 전계효과 트랜지스터가 개발되었고[6], 그래핀의 투명성과 전도성을 동시에 이용한 태양전지, 유기 발광소자, 그리고 터치스크린 등이 개발되고 있다[7-9].

자에 응용하려는 노력 또한 가시화되고 있다[11]. 우수한 전기적 특성과 더불어, 그래핀은 대부분의 광파 영역에서 투명하고, 그래핀 층 수에 선형적으로 비례하는 광흡수 특성을 보이며, 외부 전기장 및 자기장에 의해 광-그래핀 상호작용 특성이 쉽게 변화하기 때문이다. 본 글에서 필자는 그래핀을 기반으로 하는 광소자에 관하여 최근에 이루어진 연구의 진보를 몇 가지 예와 함께 소개하고 최근 각광받고 있는 그래핀 플라즈몬 광소자를 소개하고자 한다.

* 한국전자통신연구원 그래핀소자창의연구실

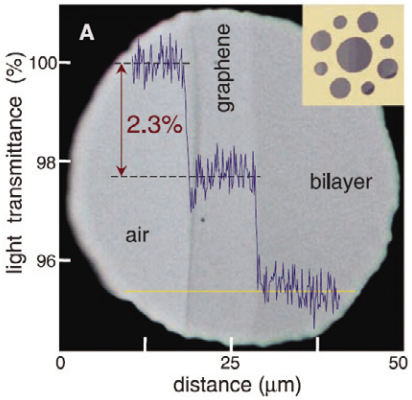


그림 2. 그래핀의 층 수와 투과도의 관계를 나타낸 그림 [4].

2. 그래핀의 광학적 특성

광학 소재로써 그래핀은 매우 투명하며 선형적 흡수 특성을 갖는다. Si/SiO_2 기판에 놓여진 그래핀은 광학적 대비(contrast)를 통해 확인할 수 있다[12]. 그래핀의 두께가 두꺼워질수록, 그 명암 대비는 강화된다. 얇은 중간 격자로 작용하는 300 nm 두께의 SiO_2 층과 그래핀의 간섭이 증가하기 때문이다. 단일 층(single layer) 그래핀의 투과도는 97.7 % 정도이다 [4]. 가시광 영역에서 입사광의 0.1% 정도는 단일 층 그래핀의 표면에서 반사된다. 그래핀이 10층 정도라 하더라도 2% 정도만이 반사된다. 따라서 그래핀의 광학적 흡수는 그래핀의 층 수에 비례하고 그 합은 2.3 % × 그래핀 층수가 된다. 그림 2는 구멍이 뚫린 얇은 금속판 위에 그래핀을 올리고 단일 층 그래핀과 두 층 그래핀의 투과도를 측정한 것이다. 그래핀의 광 투과도가 그래핀 층 수 증가에 따라 2.3% 씩 감소하는 것을 알 수 있다.

그래핀의 파장에 따른 흡수 스펙트럼의 크기 변화는 300 ~ 2,500 nm 파장 대역에서 거의 변화가 없다. 다만, 그래핀의 상태밀도에서 엑시톤(exciton)에 의해 이동되는 반호프 특이점(van Hove singularity) 때문에 200 nm의 자외선 영역에서는 강한 흡수 특성을 나타낸다.

그래핀 내 Dirac 전자의 선형적인 분산관계는 어떤 파장의 광이 그래핀에 입사하더라도 항상 전자–홀 쌍을 생성시킬 수 있음을 의미한다. 하지만, 그래핀의 광파 흡수는 입사하는 광자의 수에 의존하여 비선형 포화 흡수 특성을 나타낸다. 매우 적은 수의 광자가 그래핀에 입사하는 경우, Dirac 원뿔의 아래쪽에 있는 전자는 입사된 광자에 의해 여기되어 Dirac 원뿔의 위쪽으로 이동한다. 여기된 Dirac-fermion은 π-플라즈몬과 결합하거나 그래핀의 2차원 포논에 의하여 에너지를 잃는다. 즉 소위 냉각(cooling down)은 에너지 띠 구조에서 여기된 운반자(carrier)의 Fermi-Dirac 분포를 만족시키는 것이다. 하지만, 광자의 수가 증가할수록, 생성된 전하는 파울리 배타 원리에 의해 더 많은 전자의 여기가 허락되지 않는 에너지 준위까지 채우게 된다. 결과적으로 특정한 파장의 다음번 입사광은 그래핀에 의해 흡수되지 않고 투과하는 경우가 발생하는 것이다[13].

3. 그래핀 기반의 광소자

3-1. 플라즈모닉 광도파로 (Plasmonic waveguide)

균일한 유전체에 삽입된 금속선을 따라서 광 신호가 도파되는 현상을 표면 플라즈몬 폴라리톤(surface plasmon polariton: SPP)으로 설명할 수 있다[14]. SPP는 금속과 유전체 경계면에서 여기되는 TM-편광의 전자기 표면파이다[15]. SPP은 금속 내 자유 전자의 집단 여기(collective excitation)와 외부 전자기파와의 결합에 의해 여기 된다. 만약 금속의 두께와 폭이 줄어 얇은 금속선으로 변화되면, 금속선의 상하좌우의 금속-유전체 경계면에서 여기된 SPP는 서로 결합하여 수직 및 수평 방향으로 표면파를 구속한다. 이차원적으로 구속된 표면파는 광섬유의 코어에 도파광이 집광되는 원리와 유사한 원형의 가이드 모드를 형성하고 금속선을 따라 도파하게 된다.

금속선에 형성되는 SPP 가이드 모드는 광섬유와의 맞대기 결합에 의해 용이하게 여기되고, 금속선의 폭과 두께 변화에 따라 그 크기와 광학적 특성(도파손실, 결합손실 등)을 변화시키거나 조절할 수 있다. 금속선 광도파로를 이용하여 다양한 광통신용 광소자와 광 연결(optical interconnection) 기술이 개발되었다[16-18]. SPP 기반의 광도파로는 여러 가지 광소자로의 개발 가능성이 크지만, 금속 자체의 물성을 변화시키기 어려워 그 응용성 확대는 한계에 도달한 상황이다.

SPP는 자유 전하의 집단여기와 전자기파 간의 결합임

으로 금속과 유사한 특성을 갖는 그래핀도 내부의 자유 전하를 이용하면 SPP 가이드 모드를 여기시킬 수 있다. 더욱이 그래핀의 자유 전하 밀도는 화학적 도핑, 게이트-바이어스 (gate-bias), 그리고 자기장의 인가 등의 방법으로 용이하게 변화시킬 수 있음으로 그 응용성이 금속에 비해 월등하다.

최근의 그래핀 기반 플라즈몬 광도파로에 대한 이론적 연구 결과들은 그래핀의 화학 포텐셜을 변화시킴으로서 TE-모드 또는 TM-모드의 광신호를 그래핀을 통해 도파시킬 수 있다고 보고하고 있다[19-21]. 만약 그래핀의 복소수 전도도의 허수부가 음수이면, 그래핀 전도도의 띠간(interband) 기여도는 증가하고 그래핀은 TE-모드의 표면파를 도파시킬 수 있다[19]. 반면, 그래핀이 화학적으로 도핑되거나 게이트-바이어스의 인가에 의해 자유 전하 밀고가 높아져 화학 포텐셜이 $\hbar\omega/2$ 보다 커지는 경우에는 그래핀 전도도의 띠내(intraband) 기여도가 증가하게 된다. 이런 경우, 그래핀의 복소수 전도도의 허수부는 양수가 되고 그래핀의 특성은 매우 얇은 금소 박막의 전도도 특성과 거의 동일한 특성을 나타낸다. 따라서 금속과 유전체 경계면에서 TM-모드 표면파가 여기되는 것과 같이, 그래핀-유전체 경계면에서도 TM-모드 표면파가 여기된다[20,21].

위에서 논의한 원리를 이용하면 그래핀을 광도파 매질로 이용할 수 있다. 그림 3과 같이 그래핀의 특정 부분에 상대적으로 높은 게이트-바이어스 전압를 인가하여 상대적으로 높은 자유 전하 밀도가 분포하는 직선형 또는 가지형 도파로를 구성하다. 그러면, 입사된 광파는 SPP 가이드 모드 형태로 전하밀도가 높은 채널을 따라서 도파한다[22]. 다른 한편으로, 그래핀을 폭이 좁은 리본 형태로 만들고 동질의 유전체 내에 삽입하는 경우에도 광신호가 그래핀을 통해 전달될 수 있음을 이론적으로 연구하였다.

그래핀 기반 광도파로의 광 전송 특성을 실험적으로 확인하기 위하여 필자는 그림 4와 같은 그래핀 플라즈몬 광도파로를 제작하였다. 화학기상증착(chemical vapor deposition: CVD)법을 통해 성장된 그래핀을 고분자 하부 클래드에 옮기고, 폭이 수 μm인 그래핀

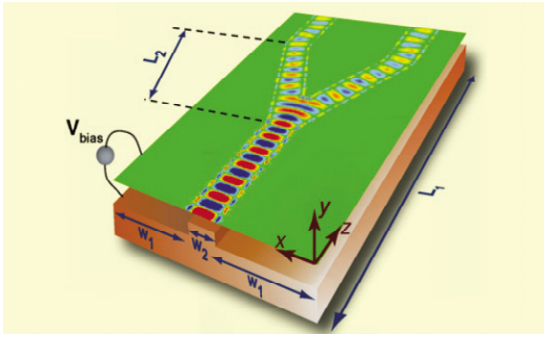


그림 3. 이론적 계산을 통한 그래핀 기반의 플라즈몬 광도파로 구현[22]

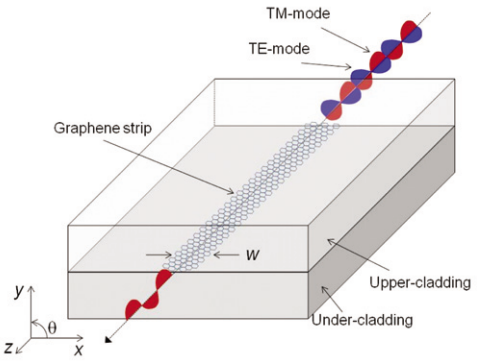
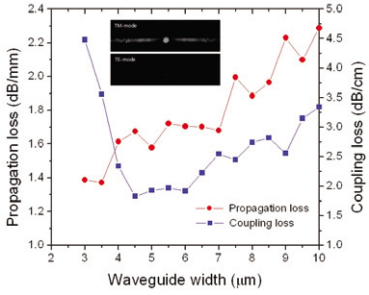


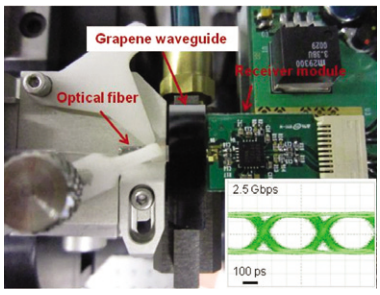
그림 4. 그래핀 기반의 플라즈몬 광도파로 개념도

스트립을 형성한 후, 하부 클래드와 동일한 물질로 상부 클래드를 형성하면 그래핀 플라즈몬 광도파로가 완성된다[23].

제작된 그래핀 플라즈몬 광도파로는 그림 5(a)와 같이 TM-모드의 광신호를 전송할 수 있다. TM-모드와 TE-모드 간의 소광비(extinction ratio)는 약 20 dB이다. 금속선의 경우와 유사하게 그래핀 플라즈몬 광도파로는 그래핀 스트립의 선폭이 줄어들수록 도파손실은 감소하고 결합손실은 증가한다. 이는 선폭이 좁은 그래핀 스트립



(a)



(b)

그림 5. 그래핀 기반 플라즈몬 광도파로의 (a) 도파 특성과 (b) 광 신호 전송 특성

이 가이드 모드의 필드를 약하게 구속하기 때문이다. 그래핀을 통한 초고속 광신호의 전송 능력을 측정하기 위해 2.5 Gbps 광통신 측정 시스템에 제작된 그래핀 플라즈몬 광도파로를 실장하고 그 성능을 측정하였다. 그림 5(b)에 보는 바와 같이 6 mm 길이의 그래핀 플라즈몬 광도파로를 통해 2.5 Gbps급 광통신 신호를 성공적으로 전송함으로서 그래핀 기반의 광도파로의 높은 응용 가능성을 확인하였다.

3-2. 광대역 편광기 (Broadband polarizer)

편광기(polarizer)는 TM-편광 또는 TE-편광의 광신호 중 원하는 하나의 편광 신호를 소멸시키는 광소자이다. 평면형 집적 광 회로 기반의 광학 자이로스코프(gyroscopes) 전광 스위치 및 광변조기 등에 필수적으로 사용되는 광소자이다. 일반적인 편광기는 이방성 물질을 이용한 필름형, 반사를 이용한 브루트터-각(Brewster-angle) 편광기, 그리고 회절을 이용한 프리즘 편광기 등이 있다[24]. 이와 같은 편광기들은 칩 위에 구현되는 광회로에 적용하기 어려운 구조들이다. 평면형 광도파로 구조에서 편광기를 구현하기 위하여 금속 클래드를 사용하거나, 복굴절 광도파로를 사용하거나, 낮은 굴절률의 보조 클래드를 적용하는 등의 방법이 개발되었다. 금속 또는 복굴절(birefringence) 크리스탈을 이용한 광도파로-형 편광기 구조는 칩 광회로에 적용이 가능하지만, 효과적인 동작을 위해서는 금속 또는 복굴절 크리스탈의 물리적 크기를 동작 파장에 맞게 설계해야 하는 단점이 있다.

그래핀은 300 ~ 2,500 nm 파장 대역에서 거의 동일한 크기의 흡수 스펙트럼을 가지므로 광대역 파장에 적용 가능한 그래핀 편광기를 제작할 수 있다. 그래핀을 통해 도파되는 광의 손실은 편광에 따라 서로 다르다. 그래핀의 화학 포텐셜 변화에 따라 TE-모드 또는 TM-모드의 광신호가 그래핀에 의해 도파될 수 있음으로 편광에 따른 도파손실 조절이 가능하다[19-22]. 그림 6의 내부에 나타낸 그림과 같이 광섬유를 평면형으로 가공하여 코어 층을 일부 노출시키고 그 위에 그래핀을 형성하면 그래핀 기반 편광기가 완성된다[25]. 그래핀이 화학적으로 도핑되지 않고 게이트-바이어스의 전압 인가가 없다면, 그래핀의 복소수 전도도의 허수부는 음수이고, 그래핀 전도도의 띠간(interband) 기여도는 증가하다. 이런 경우 그래핀은 TE-모드의 표면파를 도파시킬 수 있다[19]. 결과적으로 광섬유의 코어를 통해 도파되는 TE-모드 편광은 코어 위에 형성된 그래핀을 통해 낮은 손실로 도파된다. 반면, TM-모드 편광은 그래핀에 의해 도파되지 않으므로 소멸한다.

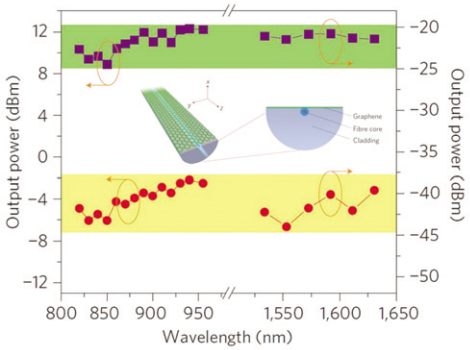


그림 6. 그래핀 기반의 광대역 편광기 구조 및 그 특성[25]

그래핀은 대부분의 광파 영역에서 동일한 크기의 흡수 특성을 나타내므로 그래핀 편광기는 모든 파장에서 동일하게 동작할 수 있다. 그림 6에 도시된 바와 같이 그래핀 기반의 편광기는 모든 통신 대역의 광파에 대하여 약 20 dB의 TM/TE 편광 소멸비(extinction ratio)를 나타낸다. 단일층 그래핀의 전자구조는 그래핀의 층 수가 증가하더라도 그대로 유지되고, 그래핀 층간의 상호작용은 무시할 만큼 작다. 따라서 다층의 그래핀이 광섬유 편광기에 형성되더라도 단일 층의 그래핀을 사용하는 경우와 유사한 편광특성을 나타낸다. 다만, 다층의 그래핀이 부분적으로 형성된 그래핀을 사용하는 경우 편광 소멸비는 다소 감소한다.

그래핀 기반의 광섬유 편광기는 평면 집적형 광소자에 직접 적용하기 어렵다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 필자는 그래핀 기반 편광기를 평면형 고분자 광도파로를 이용하여 제작하고 그 동작 특성을 측정하였다. 그림 7(a)와 같이 정사각형 단면을 갖는 고분자 광도파로를 제작하고 그 위에 그래핀을 형성하면, 그림 6과 유사한 상부 클래드가 없는 평면형 광도파로 그래핀 편광기가 제작된다[26]. 제작된 평면형 그래핀 편광기의 특성은 광섬유를 기반으로 하는 편광기와 동일하게 TE-모드를 통과시키는 편광기로 동작하고 이때 편광 소멸비는 10 dB 정도이다.

만약, 제작된 광도파로형 그래핀 편광기의 상부에 클래드를 형성하는 경우에는 그림 7(b)와 같이 TM-통과 편

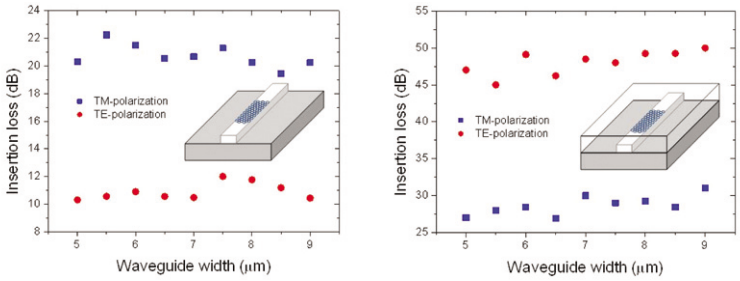


그림 7. 그래핀 기반의 평면형 광도파로형 편광기 구조 및 그 특성: (a) TE-통과, (b) TM-통과 [26]

광기로 변환된다. 이는 상부 클래드 레진이 자외선에 의해 경화될 때, 레진 내부에 있는 광개시제(photoinitiator)에 의해 그래핀이 화학적으로 도핑되기 때문이다. 화학적으로 도핑된 그래핀은 화학 포텐셜이 증가하고, 그래핀-유전체 경계면에서 TM-편광 표면파가 형성될 수 있다[22]. 따라서, 상부 클래드가 있는 평면형 그래핀 편광기는 TM-모드 통과 편광기로 동작한다.

3-3. 광대역 광 변조기 (Broadband optical modulator)

칩 위에서 구현되는 광회로를 완성하기 위해서는 고속 동작, 광대역 응답성, 그리고 고집적성을 갖는 광변조기 개발이 필수적이다. 기존의 반도체 광변조기는 오랜 기간 동안 연구되어 왔다. 하지만, mm 크기의 소형화가 가능한 실리콘 기반의 광 반도체로 제작된 편광기는 낮은 광전효과(electro-optical coefficient) 때문에 그 성능의 한계에 도달해 있다. 매우 큰 광 공진을 갖는 실리콘 광 변조기는 강한 변조 특성을 보이지만, 제한된 동작 대역폭과 매우 복잡한 구조 설계를 필요로 한다. 또한, 매우 정밀한 반도체 제작 공정과 제한된 동작 온도 범위를 갖고 있다[27].

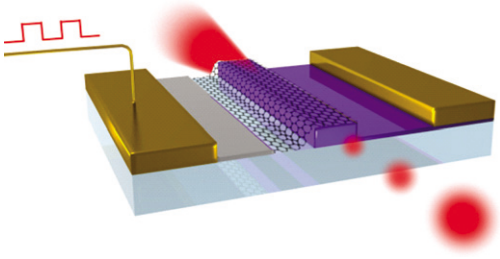


그림 8. 그래핀을 이용한 광 변조기 구조 [28]

그래핀은 매우 넓은 광 파장 대역에서 응답하는 특성과 손쉽게 원하는 시편에 형성할 수 있는 제작 기술의 용이성을 제공한다. 그래핀의 전하 밀도 및 형태(전자 또는 홀)는 외부에서 가해지는 전기장의 크기와 방향에 따라 손쉽게 바뀐다. 무엇보다, 매우 빠른 전하 이동도는 고속의 광-그래핀 상호작용을 통한 고속 광소자 개발이 가능하다.

이러한 특성을 이용하여 그림 8과 같은 그래핀 광 변조기가 개발되었다[28]. 기존의 실리콘 광도파로 위에 Al_2O_3와 같은 얇은 유전체을 도포하고 CVD 방법으로 성장된 그래핀을 그 위에 형성하면 그래핀 광 변조기가 완성된다. 실리콘 광도파로를 통해 도파되는 광의 세기는 그래핀의 영향으로 상당히 줄어든다. 하지만, 그래핀과 실리콘에 전기신호를 인가하면 유전체를 통해 그래핀에 게이트-바이어스(gate-bias) 전압(전기장)이 가해지고, 인가된 전기장은 그래핀의 페르미 준위(Fermi level)를 상승시킨다. 페르미 준위의 상승은 그래핀 내 전하 밀도의 증가로 이어진다. 따라서 그래핀의 전계흡수(electroabsoption) 특성에 의해 실리콘 광도파로를 통해 도파하는 광의 세기는 변화하게 된다. 인가되는 게이트 바이어스의 전압 크기를 변조하면, 그래핀의 전하 밀도가 변조된다. 결과적으로 그래핀의 전계흡수 특성이 변조되어 실리콘을 통해 진행하는 광의 세기도 변조된다. 1.5 ㎛ 파장의 광신호를 1.2 GHz의 변조 속도에서 3 dB의 광세기 변화를 갖는 광 변조기를 개발하였다[28]. 그래핀이 광대역의 광파와 상호작용하는 특성을 이용하여 1.35 ~ 1.6 ㎛의 광대역에서 동작되는 그래핀 광 변조기를 제작하였다.

3-4. 광검출기 (photo-detector)

광검출기(photo-detector)는 광 에너지를 흡수하여 전기신호로 전환하는 광소자로서 입사 광의 세기와 선속(flux)를 측정할 수 있다. 이 소자는 TV와 DVD와 같은 가전기기의 무선 조정에 사용되는 기본 소자이기도 하다. 또한, 변조된 광 신호를 수광하여 통신용 전기신호로 변환하기도 한다. 대부분의 광검출기는 광자의 입사에

의해 발생된 전하가 원자가띠(valence band)에서 전도띠(conduction band)로 여기됨으로써 전류가 흘러 동작한다. 따라서, 사용되는 물질의 에너지 띠 특성에 따라 감응하는 파장 대역이 제한적이다. 예를 들어, III-V족 반도체는 입사하는 광의 에너지가 그 광검출기 소자의 에너지 띠 간격보다 낮으면 (장파장의 광이 입사되면) 광검출기는 동작하지 않는다.

그래핀은 자외선에서부터 테라헤르쯔까지 넓은 광대역의 파장 스펙트럼을 흡수하는 특성을 갖고 있다. 따라서 그래핀 기반의 광검출기는 모든 파장의 광을 감지할 수 있다. 상기의 특성을 이용하여 0.514 ㎛, 0.633 ㎛, 1.5 ㎛ 그리고 2.4 ㎛의 광대역 광파에서 동작이 가능한 그래핀 광검출기가 개발되었다[29]. 그래핀의 전하 이동도는 매우 빠르기 때문에 이를 이용한 고속의 광통신용 광신호 검출기 제작도 가능하다. 그래핀 기반의 광검출기는 40 GHz의 빠른 동작 속도가 가능함을 보고하였으며, 광검출기를 구성하는 구조물의 저항(R)과 캐패시턴스(C)를 최적으로 설계하면 640 GHz 정도의 고속 신호 검출이 가능한 고성능 광검출기 개발도 가능하다고 한다[30]. 광통신용으로 개발된 광검출기의 경우 그림 5와 같이 10 Gbps의 고속 신호 검출이 가능하다[29].

대부분의 그래핀 기반 광검출기는 그래핀 사이에 외부 전기장이 가해질 때 30 %의 전자-홀 분리 효율을 갖는다. 그러나, 금속 전극과 그래핀의 경계면에 생성되는 내부 전기장만을 이용하면 소스-드레인 (source-drain) 바이어스가 필요 없고, 어둠전류(dark current)도 거의 없는 그래핀 광검출기 개발이 가능하다[29]. 매우 작은 영역에서 내부 전기장이 형성되기 때문에 광자 입사에 의해 생성된 전자-홀 쌍이 이 내부 전기장 내에 없는 경우 빠른 재결합을 통해 사라지므로 광검출 효율을 떨어진다는 단점이 있다. 그래핀 기반 광검출기의 내부 광전류 효율은 15 ~ 30 % 정도이다. 외부 응답성(external responsivity: 주어진 광세기에 대해 생성된 전류의 세기)은 6.1 mA 정도로 기존의 반도체 기반 광검출기에 비해 성능이 조금 떨어진다. 이는 단일층 그래핀이 입사광의 약 2.3 % 만을 흡수하는 독특한 특성과 낮은 광-전하 수명(lifetime), 그리고 200 nm 정도의 매우 작은 광검출 영역 때문에 발생하는 문제이다. 향후 이 단점을 극복한 고성능 고효율의 그래핀 광검출기가 개발될 것으로 예상된다.

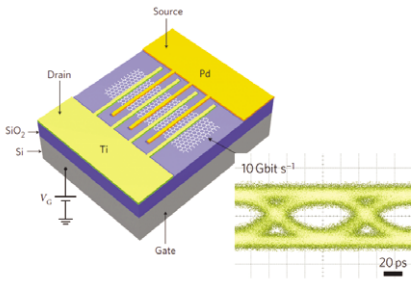


그림 9. 그래핀 기반의 고속 광통신용 광검출기 구조 및 그 성능[29]

3-5. 태양전지

태양전지는 빛을 전기로 바꾸는 소자이다. 그래핀은 태양전지 소자에서 투명 전도체, 광반응성(photoactive) 소재, 전하 수송 채널 (charge transport channel), 그리고 촉매제 (catalyst) 등의 다양한 기능을 위해 사용된다. 그리고, 그 기능들은 복합적으로 이용될 수 있다. 그림 10과 같이 그래핀 투명 전극 필름은 태양전지 소자에서 투명하면서 동시에 전도성을 갖는 전극으로 사용된다. 그래핀 기반의 태양전지 효율은 0.3 % 정도임을 보고하고 있다[31]. 환원된 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 사용하는 경우 0.4 %까지 그 효율이 증가되는데 이때 그래핀 투명 전극의 면 저항은 1.6 kΩ/㎠이다[32]. 화학기상증착법 (chemical vapor deposition)을 통해 성장된 그래핀을 사용하는 경우에는 그 효율이 1.2 %까지 증가되기도 한다[7].

염료감응 태양전지에서 그래핀은 전하 수송 비율을 증가시키고 전자-홀 재결합을 저지시키며 내부 광-전류 효율을 증가시키기 위해 나노 입자 TiO_2와 함께 사용되기도 한다[33]. 나노 입자 TiO_2 사이의 가교기 역할을 하는 그래핀은 보다 빠른 전자 수송과 낮은 전자-홀 재결합 효율을 통해 7 % 정도의 에너지 변환 효율을 제공하였다. 그래핀 옥사이드 합성물은 염료감응 태양전지에 사용되는 고가의 백금(Pt) 전극을 대체할 수 있다[34]. 하지만, 에너지 변환 효율이 4.5 % 정도로 백금을 사용하는 경우(6.3 %) 보다 좋지 않은 것이 단점이다.

현재의 실리콘 기반의 태양전지의 효율이 25 % 정도임을 감안할 때, 상기의 연구결과들은 경쟁력이 약해 보인다. 하지만, 지속적인 그래핀 기반 태양전지의 연구는 보다 우수하고 제작 단가가 낮은 태양전지 개발이 가능할 것이다.

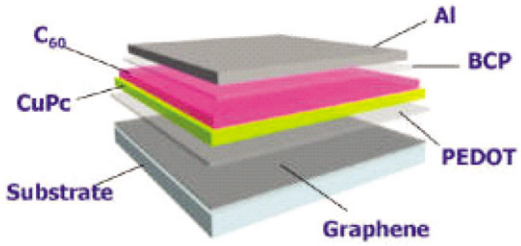


그림 10. 참고문헌 [7]의 그래핀 기반의 유기 태양전지 구조

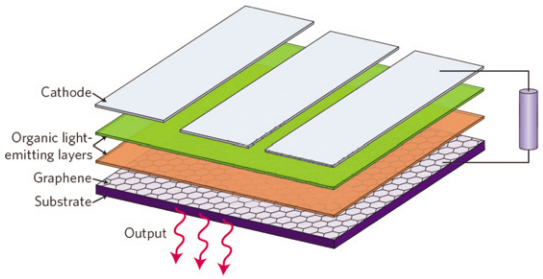


그림 11. 그래핀을 적용한 유기 발광 소자의 예[11]

3-6. 유기 발광 소자 (organic light-emitting device)

유기 발광 소자(organic light-emitting device)는 두 개의 전하 주입 전극 사이에 전자발광(electroluminescent) 층이 있는 소자이다. 두 전극 중 적어도 하나는 투명해야 발생된 광이 빠져나올 수 있다. 효율적인 발광을 위해서는 전기주입 전극의 일 함수(work function)가 고분자의 HOMO 및 LUMO의 일 함수와 맞아야 하며 동시에 전기 전도도가 높고 투명해야 한다. 기존의 ITO는 일 함수가 4.4 ~ 4.5 eV로 투명 전극으로 널리 사용된다. 하지만, ITO는 휘어지지 않으며 잘 부서진다. 더욱이 Indium은 고분자로 잘 스며들어 유기 발광 소자의 효율을 저하시킨다.

그래핀의 일 함수는 4.5 eV로 기존의 ITO와 유사하다. 고분자 표면에 형성된 그래핀은 고분자 내부로 스며들지 않는다. 따라서, 그래핀을 유기 발광 소자의 투명 전극으로 사용이 가능하다. 그림 11은 그래핀 투명전극을 적용한 유기 발광소자의 예이다. 현재 개발된 그래핀 투명 전극은 550 nm 파장의 빛을 82 % 투과시키며 그 면저항은 800 Ω/㎠이다[35]. 그래핀의 높은 영율은 구부리거나 휘어도 그래핀의 고유 특성을 변화시키지 않는다. 따라서, 그래핀을 이용한 유기 발광 소자는 구부리거나 휠 수 있다.

3-7. 발광 (Luminescence)

순수한 그래핀의 에너지 띠 구조는 띠 간격(band gap)이 없다. 그래핀을 폭이 매우 좁은 리본 형태나 나노 크기의 점(dot)으로 만들거나, 화학적 또는 물리적으로 π-전자의 연결성을 줄이면 그래핀에 띠 간격을 생성시킬 수 있다. 이 띠 간격을 이용하면 그래핀 기반의 비흡열 발광(Luminescence: 냉광) 소자 개발이 가능하다. 하지만, 그래핀의 에너지 간격 생성에 대한 실험적 연구 결과는 상당히 많은 반면, 실질적인 그래핀 기반의 발광소자에 실험적 연구결과는 드물다. 하지만 그 가능성을 보여주는 몇 가지 실험 결과들이 있다. 개별적인 그래핀 박편(flak)에 약한 산소 플라즈마 처리를 하면 그래핀을 다소 밝게 발광시킬 수 있다[36]. 게이트-바이어스(gate-bias) 조절을 통해 두 층의 그래핀에 250 mV의 에너지 간격을 생성하고 이를 이용하여 원적외선의 광 생성, 증폭, 그리고 검출이 가능함을 연구하였다[37]. 화학적으로 그래핀에 산소를 결합시킨 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 덩어리가 광대역 광발광(photoluminescence)이 가능함 연구하였다[38].

순수 그래핀의 비평형 여기를 통한 광대역 비선형 광발광에 대한 연구 결과도 발표되었다[39]. 그림 12에 보는 바와 같이 그래핀에 광자가 입사되면 아래쪽 원뿔 에너지 띠에 있는 전하는 위쪽 원뿔 에너지 띠로 여기된다. 여기된 전하 사이에는 빠른 산란이 일어나고 그 과정에서 전자-홀 쌍이 생성된다. 이 전자-홀 쌍이 재결합을 할 때 방사성 광자를 발생시키는데 이것이 광대역의 비선형 광발광이다. 그래핀의 비선형 광발광에 대한 이론적 가능성을 실험적으로 증명하기 위한 지속적인 연구가 필요하다. 천연 그래핀으로부터 전기발광(electroluminescence)도 가능하다[40]. 비록 변환 효율은 탄소 나노 튜브에 비하여 현저히 낮지만, 이 아이디어는 그래핀을 기반으로 하는 새로운 발광소자의 가능성을 열어 둔 것으로 그 의미가 크다.

3-8. 초고속 레이저 (Ultrafast laser)

나노 또는 피코 초의 펄스를 갖는 레이저를 개발하는 것은 기초 학문의 연구뿐만 아니라 인쇄회로기판

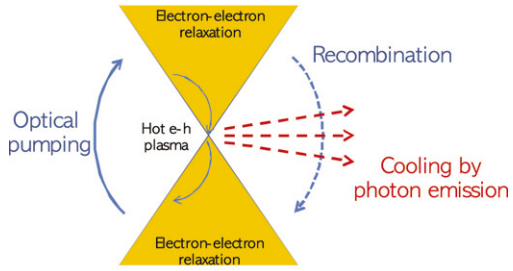


그림 12. 그래핀 내부에서의 광자에 의해 여기된 전자의 운동학에 대한 모식도

(printed circuit board)의 생산에 이르기까지 매우 다양한 분야의 기술 발전을 도모한다. 파장에 관계없이 초고속 펄스 레이저는 연속으로 발광하는 레이저 광을 포화흡수체라 불리는 비선형 광학 요소를 이용하여 펄스 광 형태로 변환시키는 모드구속(mode-locking) 기법을 사용한다. 이를 위한 비선형 물질은 빠른 반응속도, 강한 비선형성, 광대역 파장 응답성, 적은 광손실, 고출력 응답성, 낮은 소비 전력 그리고 저가격 고집적성을 요구한다.

그래핀의 선형적인 분산관계는 어떠한 빛의 파장에 대해서도 전자-홀 쌍을 생성함으로 펄스 레이저 개발에 좋은 물질이다. 매우 빠른 전하 이동도, 높은 흡수성과 파울리 방해(blocking)의 조합은 그래핀을 이상적인 초광대역(ultrabroadband)의 빠른 흡수체 재료로 만드는 것이다. 다른 광흡수체와 달리 그래핀은 띠간격 (band-gap)을 조절하지 않아도 되며 나선성(chirality) 조절이 필요하지 않다. 그래핀-폴리머 합성물, CVD 방법을 이용한 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이 박편 등을 이용한 다양한 고속 펄스 레이저들이 개발되었다[41, 42].

4. 결론

그래핀과 그래핀 합성물은 독특한 전기적 특성뿐만 아니라 광학적 특성을 가지고 있다. 광대역에 걸친 동일한 광 흡수 특성, 그래핀 층수와 비례하는 선형적 광흡수, 모든 광자 에너지에 대한 전자-홀 쌍 생성 등은 그래핀의 전기적 전도성과 함께 활용되어, 태양전지, 유기발광소자, 발광, 초고속 레이저 등에 사용되고 있다. 또한, 그래핀의 전하 밀도와 형태(전자 또는 홀)는 도핑, 표면 공학, 전기장 및 자기장 등의 외부 자극을 통해 변화되고 조절되어 그래핀을 반도체와 금속 사이에 놓을 수 있는 매력적인 소재로 만들고 있다. 그래핀의 자유 전하를 이용한 플라즈모닉 광도파로, 편광기, 광 변조기 및 광 검출기 등의 우수한 광통신용 광소자들이 개발되었다. 향후 그래핀의 유일무이한 전기적/광학적 특성을 동시에 활용한 신 개념의 광전자소자 개발이 가능할 것이다.

참고문헌

[1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," Nat. Mater. 6, 183-191 (2007).
[2] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F, Miao, and C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," Nano Lett. 8, 902-907 (2008).
[3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," Science 321, 385-388 (2008).
[4] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," Science 320, 1308 (2008).
[5] K. I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klim, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," Solid State Commun. 146, 351-355 (2008)
[6] Y. -M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. -Y. Chiu, A. Grill, and Ph. Avouris, "100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene," Science 327, 662 (2010)
[7] L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, "Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics," ACS Nano 4, 2865-2873 (2010).
[8] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, and N. D. Robinson, "Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices," ACS Nano 4, 637-642 (2010).
[9] S. Bae, et. al., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," Nat. Nanotechnol. 5, 574-578 (2010).
[10] F. Schwierz, "Graphene transistors," Nat. Nanotechnol. 5, 487-496 (2010).
[11] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelecgronics," Nat. Photon. 4, 611-622 (2010).
[12] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis,§ H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, "Rayleigh imaging of graphene and graphene layers," Nano Lett. 7, 2711-2717 (2007).
[13] A. H. C. Neto, "Graphene: phonons behaving badly," Nat. Mater. 6, 176-177 (2007).

[14] P. Berini, "Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width: bound modes of symmetric structures," Phys. Rev. B 61, 10484-10503 (2000).
[15] A. D. Boardman (ed), Electromagnetic Surface Modes (Wiley, 1982)
[16] P. Berini, "Long-range surface plasmon polaritons," Adv. Opt. Photon. 1, 484-588 (2009) and references therein.
[17] J. T. Kim, J. J. Ju, S. Park, M. -S. Kim, S. K. Park, and M. -H. Lee, "Chip-to-chip optical interconnect using gold long-range surface plasmon polariton waveguides," Opt. Express 16, 13133-13138 (2008).
[18] J. T. Kim, J. J. Ju, S. Park, M. S. Kim, S. K. Park, and S. -Y. Shin, "Hybrid plasmonic waveguide for low-loss lightwave guiding," Opt. Express 18, 2808-2013 (2010).
[19] S. A. Mikhailov and K. Ziegler, "New electromagnetic mode in graphene," Phys. Rev. Lett. 99, 016803 (2007).
[20] G. W. Hanson, "Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene," J. Appl. Phys. 103, 064302 (2008).
[21] M. Jablan, H. Buljan, and M. Soljacic, "Plasmonics in graphene at infrared frequencies," Phys. Rev. B 80, 245435 (2009).
[22] A. Vakil and N. Engheta, "Transformation optics using graphene," Science 332, 1291-1294 (2011).
[23] J. T. Kim and S. -Y. Choi, "Graphene-based plasmonic waveguides for photonic integrated circuits," Optics Express, Vol. 19 Issue 24, pp.24557-24562 (2011).
[24] D. Goldstein, Polarized Light (Marcel Dekker, 2003).
[25] Q. Bao, H. Zhang, B. Wang, Z. Ni, C. H. Y. X. Lim, Y. Wang, D. Y. Tang, and K. P. Loh, "Broadband graphene polarizer," Nat. Photon. 5, 411-415 (2011).
[26] J. T. Kim and C. -G. Choi, "Graphene-based polymer waveguide polarizer," Opt. Express 20, 3556-3562 (2012).
[27] Q. Xu, B. Schmidt, S. Pradhan, and M. Lipson, "Micrometre-scale silicon electro-optic modulator," Nature 435, 325-327 (2005).
[28] M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang, and X. Zhang, "A graphene-based broadband optical modulator," Nature, 474, 64-67 (2011).
[29] T. Mueller, F. Xia, and P. Avouris, "Graphene photodetectors for high-speed optical communications," Nature Photon. 4, 297-301(2010).
[30] F. Xia, T. Mueller, Y. -M. Lin, A. Valdes-Garcia, and P. Avouris, "Ultrafast graphene photodetector," Nat. Nanotech. 4, 839-843 (2009).
[31] X. Wang, et al., "Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells," Angew. Chem. 47, 2990-2992 (2008).
[32] Wu, J. et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. Appl. Phys. Lett. 92, 263302 (2008).
[33] N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, and L. Jiang, "Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells," ACS Nano 4, 887-894 (2010).
[34] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, and G. Shi, "Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye sensitized solar cells," Electrochem. Commun. 10, 1555-1558 (2008).
[35] J. Wu, et al., "Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrode,". ACS Nano 4, 43-48 (2009).
[36] T. Gokus, et al., "Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment," ACS Nano 3, 3963-3968 (2009).
[37] F. Wang, et al., "Gate-variable optical transitions in graphene," Science 320, 206-209 (2008).
[38] Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. Johnson, and J. M. Kikkawa, "Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide," Appl. Phys. Lett. 94, 111909 (2009).
[39] A. Hartschuh, et al., "Excited state energies and decay dynamics in carbon nanotubes and graphene," E-MRS Spring Meeting (2010).
[40] S. Essig, et al., "Phonon-assisted electroluminescence from metallic carbon nanotubes and graphene," Nano Lett. 10, 1589-1594 (2010).
[41] H. Zhang, Q. L. Bao, D. Y. Tang, L. M. Zhao, and K. Loh, "Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer composite mode locker," Appl. Phys. Lett. 95, 141103 (2009).
[42] Y. W. Song, S. Y. Jang, W. S. Han, and M. K. Bae, "Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction," Appl. Phys. Lett. 96, 051122 (2010).

약 력

김진태

- 2000년 10월 – 현재 한국전자통신연구원(ETRI) 그래핀 소자창의연구실, 선임연구원
- 2011년 9월 – 현재 과학기술연합대학원대학교(UST) 차세대소자공학과, 겸임교수
- 1998년 9월 – 2000년 2월 고려대학교 물리학과, 시간 강사
- 2007년 2월 – 2010년 8월 KAIST 전기및전자공학과, 공학박사
- 1998년 8월 고려대학교 물리학과, 이학석사
- 1996년 2월 인천대학교 물리학과, 이학사

최춘기

- 1981~1987 성균관대학교 금속공학과 공학사
- 1990~1992 (프) U. Louis Pasteur de Strasbourg I, 기계공학과 재료전공 (D.E.A)
- 1992~1996 (프) U. d'ORLEANS 물리학과 응용물리전공 (이학박사)
- 1996~현재 한국전자통신연구원 그래핀소자 창의연구실 실장/책임연구원
- 2006~2006 University of Cambridge, Visiting Scholar
- 2007~현재 UST 차세대소자공학과 교수
- 2010~현재 한국연구재단 나노융합단 전문위원(RB)