

금 미세 입자에 의한 그래핀 광학 특성 변화

Gold Nanoparticle Optical Effect on Graphene

박병호*, 임주환*, 전성찬†

Byeongho Park, Juhwan Lim and Seong Chan Jun

(2013년 3월 14일 접수; 2013년 3월 21일 심사완료; 2013년 3월 21일 게재확정)

Abstract

Graphene and Graphene oxide have intense interest in fields such as physics, chemistry, and materials science, among others. They are the promising material for solving the current limitation that organics have barely luminescence. We observed variation of photoluminescence on graphene oxide based solution with Gold nanoparticle. Gold nanoparticles lead to shift the peak wavelength of graphene oxide and to enhance the photoluminescence intensity totally. This shows the possibility that control the luminescence property of graphene oxide by adding gold nanoparticle.

Key Words : Graphene oxide, Gold nanoparticle, Photoluminescence, Blue shift

기호설명

$\alpha 1$: Optically particular Wavelength range of Graphene oxide

$\alpha 2$: Shifted wavelength range

β : Optically particular Wavelength range of Gold nanoparticle

1. 서론

1.1 그래핀, 산화 그래핀

그래핀은 탄소원자가 $\pi - \pi^*$ 결합을 통해 육각 구조로 배열된 2차원 평면 구조체를 지칭한다. 이 구조에 의해서 그래핀은 금속과 비교해도 손색없을 만큼의 높은 전도성을 갖는다. 이는 원뿔형태의 전도대와 가전도대가 한 점에서 만나는 형상의 에너지 밴드 구조를 갖고 있기 때문이며, 이 밴드 구조는 전자의 형성에 있어서 적은 에너지를 요하게 되어 다양한 전기적, 광학적 특성의 근원이 된다. 그래핀 내의 입자가 페르미온 입자의 거동과 유사한 거동을 보이게 되고 낮은 유효전자 질량을 갖게 하며 전자의 움직임이 매우 빠름을 알 수 있다.[1,2] 그래핀은 97.7%에 달하는 광 투과도를 갖고 있어 앞서

언급한 전기적 특성과 함께 광학 및 플렉시블 소자로의 활용 가능성이 매우 큰 물질이다. 그동안 전기회로 소자로 많이 사용되어온 금속은 중량적 한계를 갖고 있고, 휘어지거나 구부렸을 때 고유 특성이 저하되는 성질을 보여 미래 전자 장비 개발에 장애가 되고 있다. 그러나 그래핀은 상기 기술한 특징을 바탕으로 하여 금속 소자의 한계를 극복할 수 있는 재료로 각광받고 있다. 실제 예시로 그래핀의 유연하게 변형될 수 있는 특성과 늘어나도 본래 성질을 잃지 않는 특성을 지니고 있으며, 이를 플렉시블 소자 및 유연 소자에 활용하기 위한 연구와 개발이 활발히 진행되고 있다[3-5]. 현재까지 알려진 그래핀 제조 방법 중에서, 양질의 그래핀을 간편하게 얻는 방법은 테이프를 이용한 물리적 박리법이다. 그러나 물리적 박리법은 수율이 낮고 그래핀이 위치하는 지점을 의도한 대로 조절할 수 없으며, 그래핀의 크기와 형태, 층수 등을 조절할 수 없다는 점이 한계로 지적되고 있다. 따라서 이러한 단점들을 보완할 방법으로 다양한 방법들이 연구되었다. 이 중 대표적인 것으로는 화학 증기 증착을 이용한 그래핀의 합성법과 화학적 방법으로 박리하여 산화 그래핀 형태로 그래핀을 얻어내는 방법이 있다. 첫번째 화학증기증착법은 구리 혹은 니켈 표면에 가스 상태의 촉매를 이용하여 그래핀을 인위적으로 성장시키는 방법으로 상대적으로 넓은 면적의 그래핀을 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 화학증기증착법으로 형성한 그래핀 층은 연구에 활용하기 위해서 별도의 기판 및 지지체로 옮기는

† Department of Mechanical Engineering, Yonsei Univ.

E-mail : scj@yonsei.ac.kr

TEL : (02)2123-5817

* Department of Mechanical Engineering, Yonsei Univ

과정이 요구되며, 이 과정에서 폴리머 코팅으로 인한 오염이 발생하거나 기판 위에서 주름이 생길 가능성을 지닌다. 그래핀을 화학적 방법으로 박리하여 산화그래핀 형태로 그래핀을 얻어내는 방법은 그래핀의 위치를 의도한 지점에 위치시키는 것이 용이하고, 오염원에 노출될 가능성이 적으며, 생성법에 따라 그래핀의 물리적 구조를 조절할 수 있다는 장점을 지닌다. 단, 이 방법은 산소와 그래핀의 결합에 의해 산화 그래핀이 생성되는 단점을 갖는다[6]. 산화 그래핀은 필요에 따라 다양한 후처리(열처리, 화학처리) 방법에 의해 비교적 간편하게 환원시켜 제거할 수 있다[7]. 두 가지 그래핀 수득 방법 중 본 연구에서는 장단점을 고려하여 산화그래핀을 환원시킨 그래핀을 이용하여 연구를 진행하였다.

1.2 광발광 특성 분석

광발광(Photoluminescence)이란 대상 물질에 빛을 입사하여 에너지를 가하고 이를 흡수한 물질이 자신이 가진 특정 에너지 밴드구조에 따라 빛을 방출하는 현상을 말한다. 다시 말해 광자를 통하여 공급된 에너지가 전자를 전도대로 위치시키는데 쓰이고, 이 전자가 다시 가전자대로 떨어지면서 발생하는 에너지가 빛의 방출로 이어지는 것이다. 이러한 현상은 전기장에 의한 발광, 음극선 발광, X 선 발광 등 다양한 응용이 가능하다. 이 현상을 이용해 발광중심의 성질과 발광과정의 기초에 대한 연구를 수행하는 것이 가능하며, 물질의 에너지밴드 구조나 불순물의 전자상태를 알기 위한 연구에 활용될 있다. [8-10] 여기 과정을 통해 물질의 고유 광 흡수도를 관찰 가능하며, 이에 따른 전자와 정공의 생성, 불순물이 흡수하는 전이 정도의 차이 등을 관찰할 수 있다. 또한 발광과정은 각각의 직접전이, 역전이 혹은 완화 과정을 거친 전이, 중간상태를 통한 전이 등을 보는데 도움이 된다. 주어진 에너지의 다양한 방식의 소산에 의해 일반적으로 발광의 스펙트럼은 여기의 스펙트럼보다 장파장에서 관측된다.

1.3 산화 그래핀과 금 미세입자의 광발광 특성 분석

산화 그래핀은 다른 방식의 그래핀 수득 방식과 비교하여 수용액 상태에서 보존할 수 있으며, 이는 산화 그래핀과 다른 물질간의 반응을 용이하게 한다. 또한 그래핀의 경우 화학적으로 안정한 구조를 지니고 있어 다른 물질과의 반응이 어려운 면이 있으나, 산화 그래핀은 환원 과정에서 형성되는 작용기로 인해 탄소뿐만 아니라 그래핀에 비해 반응성이 높다. 하지만 전기적 실험을 통해 일 함수, 밴드간격 등을 분석하고 물질의 에너지 밴드 구조를 유추하는 것이 일반적이므로 액상에 있는 산화 그래핀과

화학물질들은 전기적 실험을 직접적으로 수행하기에는 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 광발광 특성분석 방법은 탁월하다. 화학반응을 일으키고 액상에 존재하는 물질의 에너지 밴드 구조를 확인하기 위해 별다른 접촉 없이 빛이 통과하는 방식으로 수행되기 때문에 수월하게 실험을 진행할 수 있다. 그리고 현재까지 다양한 외부 요인을 통해 그래핀의 광 발광 특성의 변화를 보는 것은 활발히 연구되어 왔다. [11-13] 그리하여 본 연구에서는 광발광 특성분석에서 보여주는 산화 그래핀의 에너지 대 구조를 확인하고, 금 미세입자와의 혼합을 통한 광발광 특성 변화를 규명하였다.

2. 시료의 준비와 측정 실험

2.1 산화 그래핀 준비

본 연구에서 사용된 시료는 2 가지로 산화 그래핀 분산용액과 금 미세입자 분산 용액이다 (Fig. 1-(a)). 산화 그래핀은 Modified Hummer's method 를 통하여 합성되었다. Bay carbon INC. 를 통해 탄소 가루를 구매하였고, 이는 두 번의 산화 과정과 투과, 원심 분리를 거쳐 산화 그래핀을 만들게 된다 (Fig. 1-(b)). 물에 0.3mg/ml 의 농도로 산화 그래핀이 분산된 용액을 사용하였고, 금 미세 입자는 크기는 7nm 로 사용하였다.

2.2 광 발광 측정

실험을 위해 LS 45 Luminescence Spectrometer (Perkin elmer)가 사용되었고, 액상 시료 측정을 위한 셀 안에 산화 그래핀, 산화 그래핀과 금 미세 입자 혼합용액을 넣어 실험을 수행 하였다 (Fig. 1-(c)). 여기 에너지로 쓰인 빛의 파장은

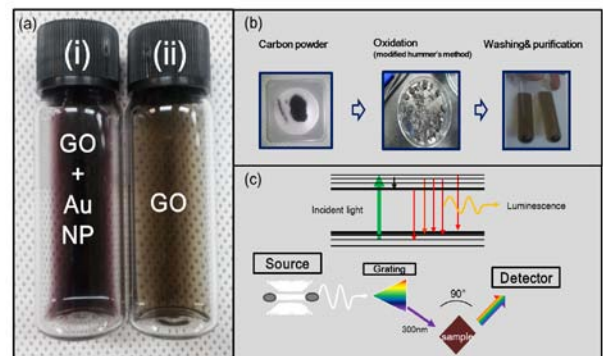


Fig. 1 Sample preparation and Photoluminescence measurement (a) In (i), Graphene oxide decorated with Au nanoparticle (ii) Graphene oxide (b) Graphene preparation process (Modified Hummer's method) (c) Photoluminescence concept diagram and measurement schematic

300nm 으로 이는 금과 산화 그래핀 모두에게 전자생성에 충분한 에너지를 공급할 수 있다. 300nm 의 파장을 지나는 빛이 시료에 조사되고, 방출되는 빛은 조사 방향에서 90 도 꺾인 관측기에 의해 측정된다. 90 도로 꺾인 이유는 시료에 들어가는 빛이 방출되는 빛과 섞여서 간섭 현상을 일으키는 것을 방지하기 위해서이다. 관측 파장대역은 300nm 에서 800nm 으로 가시광선 영역에서의 물질에서 방출되는 빛에 어떠한 변화를 보여주는지 관찰하였다. 광학적 특성으로 볼 수 있는 광 발광 세기 최대점과 그 근처 파장 대역을 포착하여 어떤 에너지 구조적 특성을 갖는지 분석하였다.

3. 광발광 측정결과 해석

3.1 산화 그래핀의 광학 특성

2 개의 물질에 대한 발광 스펙트럼은 흥미로운 결과를 보여준다 (Fig. 2). 일반적으로 산화 그래핀이 갖는 특성 파장 대역은 580nm 부근이지만 다수의 결함과 에너지 준위가 넓게 분포되어 있어 전체적으로 완만한 세기 변화를 보여준다. 여기서 580nm 부근에서 나타난 극대 부분을 α_1 이라 지칭하고 원래의 산화 그래핀의 특성으로 알려져 있다.[8] α_1 에서 그래핀에 흡수된 빛들이 가장 많이 방출 되는 이유는 그래핀에 생성된 전자들이 대부분 α_1 값을 갖는 에너지의 차이만큼 가전자대로 떨어지기 때문이다. 이것은 산화 그래핀안에 전이 에너지 밴드가 α_1 으로 존재 할 수 있고, 결함에 의해 발생된 에너지 준위가 α_1 값 근처에 가장 많이 분포 되어 있음을 의미한다. 산소와의 결합으로 발생된 작용기들은 산화 그래핀의 에너지 준위 분포에 영향을 준다. 자세히 말하자면 C-O, C=O, C-O-O, C-O-C 등 다양한 탄소와 산소의 결합으로 탄소와 탄소간의 결합형태가 달라지고 이에 따른

결합 에너지도 변화하면서 산화 그래핀이 갖는 에너지 밴드 구조는 다수의 변수를 포함한 형태가 된다.

이러한 변수들이 모두 포함되어 전체적으로 발광 세기는 낮고 고루 분포된 형태를 갖게 되는 것이다.

산화 그래핀과 금 미세입자가 혼합된 용액에서 발광 스펙트럼을 보면 435nm, 550nm 에서 극대 값을 갖는 것을 알 수 있다. 435nm 에서의 극대 점은 일반적으로 알려진 7nm 금 미세 입자의 특성 파장 대역으로 β 라고 지칭한다. 이 β 값은 원래 금 미세입자에서 보여주는 극대 파장 대역은 맞지만 세기에 있어서 금 미세 입자만 들어있는 용액에서 보여주는 특성보다는 다소 작은 세기이다. 산화 그래핀과 섞이면서 β 에서 보여주는 세기가 감소하게 된 것이다. 이러한 변화는 550nm에서 발생된 극대점을 통해 설명될 수 있다. 550nm 는 산화 그래핀에 있던 580nm 의 α_1 이 금 입자의 영향으로 α_2 로 움직여진 것으로 예상된다. 여기 에너지에 의해 흡수된 에너지가 β 대역에서뿐만 아니라 α_2 라는 새로운 에너지 준위 대역에서 방출 되게 된 것이다. 이것은 총괄적으로 보았을 때, 산화 그래핀이 갖고 있던 고유의 광학 특성이 금 입자에 의해 변화를 갖게 된 것으로 여겨진다.

4. 결론

우리는 산화 그래핀에서 금과의 화학적 결합 없이 물리적으로 접촉만 가능한 상태에서도 α_1 에서 α_2 로의 광 발광 특성 변화를 관찰 하였다. 이는 산화 그래핀과 금 미세 입자 혼합액에서 에너지 전달 과정이 있음을 확인 할 수 있고, 그로 인해 에너지 밴드구조의 변화까지 일으키게 되었다는 것을 알 수 있다. 이후로 입자의 크기에 따라, 농도에 따라 α 값의 변화는 또, 다르게 나타나게 될 것으로 예상된다.

후기

본 연구는 2012년도 교육과학기술부 및 삼성전자(주)의 지원을 통해 수행 되었습니다. 그 외에도 금 미세 입자를 제공해준 연세대학교 화학과 이동일 교수님 연구실과 광 발광 측정을 위해 도와주신 연세대학교 화공생명공학과 이강택 교수님 연구실의 광발광 측정 협조로 실험을 진행할 수 있었습니다.

(No. 2011-8-2419, No. 2012-8-0622)

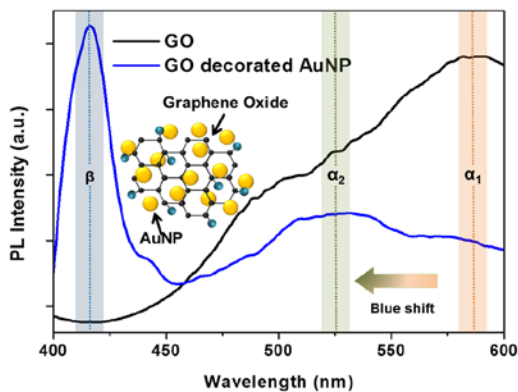


Fig. 2 Photoluminescence intensity spectrum on Graphene oxide and Graphene oxide decorated AuNP from 400nm to 600nm

참고문헌

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, et al, 2005, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, Vol. 438, pp. 197-200
- [2] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, et al, 2007, "The structure of suspended graphene sheets", *Nature*, Vol. 446, pp. 60-63
- [3] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, et al, 2009, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, Vol. 457, pp. 706-710
- [4] Beom Joon Kim, Houk Jang, Seoung-Ki Lee, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, et al, 2010, "High-Performance Flexible Graphene Field Effect Transistor with Ion Gel Gate Dielectrics", *Nano letters*, Vol. 10, pp. 3464-3466
- [5] Ting Yu, Zhenhua Ni, Chaoling Du, Yumeng You, Yingying Wang, et al, 2008, "Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 12602-12605
- [6] William S. Hummers Jr, Richard E. Offeman, 1958, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, pp. 1339-1339
- [7] Cristina Gomez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, et al, 2007, "Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets", *NANO LETTERS*, Vol. 7, pp. 3499-3503
- [8] Jingzhi Shang, Lin Ma, Jiewei Li, Wei Ai, Ting Yu & Gagik G. Gurzadyan, 2012, "The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide", *Nature Scientific Reports*, 2, Article number: 792
- [9] Tran Viet Cuong, Viet Hung Pham, Quang Trung Tran, Sung Hong Hahn, Jin Suk Chung, et al, 2010, "Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide", *Materials letters*, Vol. 64, pp. 399-401
- [10] S. C. Hens, O. Shenderova and S. Turner, 2012, "Producing Photoluminescent Species from Sp² Carbons", *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, Vol. 20, pp. 502-509
- [11] J. R. Rani, Juhwan Lim, Juyeong Oh, Jung-Woo Kim, Hyeon Suk Shin, et al, 2012, "Epoxy to Carbonyl Group Conversion in Graphene Oxide Thin Films: Effect on Structural and Luminescent Characteristics", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, pp. 19010-19017
- [12] Zhengtang Luo, Patrick M. Vora, Eugene J. Mele, A. T. Charlie Johnson, and James M. Kikkawa, 2009, "Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide", *Applied Physics Letters*, Vol. 94, pp. 111909 - 111909-3
- [13] Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda & Manish Chhowalla, 2010, "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications", *Nature Chemistry*, Vol. 2, pp. 1015-1024