라만분광법을 이용한 2차원 물질의 연구

DOI: 10.3938/PhiT.28.047

정 현 식

Raman Spectroscopy for 2-Dimensional Materials Research

Hyeonsik CHEONG

Raman spectroscopy is one of the most widely used experimental tools in the study of 2-dimensional (2D) materials. It is used to characterize structural parameters such as the number of layers, polytypism, crystal axes, and interlayer interactions. Furthermore, it can be used to probe electrical doping, magnetic ordering, and resonance effects with excitons. Although Raman spectroscopy is an established experimental method with a long history, special care is required in using Raman spectroscopy in 2D materials research due to the peculiarities of this new class of materials. In this article, some examples of Raman spectroscopy applied to 2D materials research are presented.

서 론

2004년 탄소원자 단일층의 그래핀이 처음 보고된 이래 다양한 2차원 물질에 대한 기초 및 응용연구가 활발하게 이루어지고 있다.^[1] 그래핀은 탁월한 전기적, 열적, 기계적 특성을 가지고 있으나, 밴드갭이 없기 때문에 전자소자의 재료로 사용하기에는 한계가 있다. 이를 극복하기 위해서 그래핀과 비슷한 구조를 갖고 있으나 반도체 또는 부도체 특성을 갖고 있는 육방형 질화붕소(hBN), 흑린(black phosphorus)과 MoS₂를 비롯한 다양한 전이금속칼코겐화합물(transition metal dichalcogenides, TMDs)이 연구되고 있으며, 단일 2차원물질이 아닌 복수의 2차원 물질을 적층한 헤테로구조에 대한 연구도 활발하

저자약력

정현식 교수는 서울대학교에서 물리학 학사, Harvard University에서 물리학 석사 및 박사학위를 취득한 후, 동 대학에서 박사후연구원, 미국 National Renewable Energy Laboratory에서 연구원으로 근무한 후, 1999년부터 서강대학교 물리학과에 재직하고 있다. 분광분석을 이용한 반도체 및 나노물질 연구를 수행하고 있으며, 현재 한국물리학회 응용물리학 분과위원장을 맡고 있다.(hcheong@sogang.ac.kr)

게 진행되고 있다.^[2] 특히 2017년에는 단일층의 2차원 물질에서 강자성이 확인되고,^[3] 2018년에는 약 1.1°의 특정 각도(magic angle)로 비틀어 적층한 2층 그래핀에서 초전도성이 발견됨으로써,^[4] 기초연구 측면에서 2차원 물질의 연구는 더욱 활기를 띠고 있다.

라만분광법은 일반적으로 물질의 구조에 대한 정보를 알아내기 위해 널리 사용되는 분광분석 기술이나 2차원 물질의 연구에 있어서는 단순한 구조정보 이외에도 다양한 물성의 측정분석에 사용되고 있어서 필수적인 분석방법으로 자리잡고 있다. 이 글에서는 라만분광법이 2차원 물질 연구에 응용되는 사례를 소개하고, 라만분광의 비전문가가 라만분광을 활용함에 있어서 주의해야 할 점들을 설명하고자 한다.

라만분광법

라만산란 또는 라만효과는 인도의 C.V. Raman이 1928년에 발견한 현상으로서,^[5] 입사한 빛이 시료 내의 분자 진동 또는 포논과 상호작용하여 진동에너지만큼의 에너지를 얻거나 잃으면서 산란하는 비탄성산란 현상이다. 빛이 고체결정에 입사하면, 탄성산란을 하여 같은 에너지(파장)의 포톤이 방출되는 레일리산란(Rayleigh scattering)과 함께, 입사한 포톤이 포논을 방출하거나 고체에 이미 존재하는 포논을 흡수하여 포논의 에너지만큼 에너지가 낮거나 높은 포톤이 방출되는 라만산란이 일어난다. 포논을 방출하는 전자의 경우를 스토크스(Stokes)

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [2] P. Ajayan, P. Kim and K. Banerjee, Physics Today **69**, 38 (2016).
- [3] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero and X. Xu, Nature **546**, 270 (2017).
- [4] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras and P. Jarillo-Herrero, Nature **556**, 43 (2018).
- [5] C. V. Raman, Indian J. Phys. **2**, 387 (1927). [논문은 1928년에 발표되었으나 1927년 권호 시리즈에 포함되어 공식 권호 연도는 1927로 되어 있음]

Fig. 1. (a) Side view of the structure of 2-layer MoS₂. (b) Vibration modes of MoS₂.

산란, 포논을 흡수하는 경우를 반스토크스(anti-Stokes) 산란이라고 한다. 일반적으로 탄성산란인 레일리산란에 비해 라만산란의 신호는 백만 배 정도 작기 때문에 시료에서 레일리산란된 빛이 분광기에 들어가게 되면 약한 라만산란 신호를 압도하게 되어 라만산란을 관찰하기 어려우므로, 레일리산란된, 입사 포논과 같은 에너지(파장)의 빛이 분광기에 들어가지 못하도록 하는 기술이 필수적이다. 또한 스토크스 산란은 언제나 가능한데 반해서 반스토크스 산란은 포논이 존재하는 경우에만 가능하기 때문에, 온도가 낮아지면 포논의 수가 감소하면서 반스토크스 산란의 신호는 급격히 감소한다. 이를 이용하여 시료의 온도를 추정할 수도 있으나, 일반적인 라만분광에서는 더 신호가 강한 스토크스 산란을 측정하여 분석하는 것이 일반적이다. 스토크스 산란된 빛을 분광기를 이용하여 분산하여 원래 입사한 빛의 에너지와 산란된 빛의 에너지의 차이의 함수로 빛의 세기를 나타내면, 에너지 차이가 포논의 에너지에 해당하는 위치에서 피크가 나타나는 스텍트럼을 얻게 되는데, 이를 라만 스텍트럼이라고 한다. 빛의 운동량은 고체의 포논이 가질 수 있는 결정운동량(crystal momentum)의 범위에 비해 훨씬 작기 때문에, 운동량 보존을 위해서는 결정운동량이 0에 해당하는 포논에 의한 산란만이 가능하므로, 일반적인 라만분광에서는 결정운동량이 0에 해당하는 포논에 대한 정보를 얻게 된다. 뿐만 아니라, 넓은 의미의 라만분광은 포논이 아닌 다른 준입자(quasiparticle)에 의한 산란이나 에너지 준위 사이의 전자의 천이에 의한 산란 등 모든 종류의 비탄성 산란을 포함한다.

빛이 포논에 의해 산란될 때, 결정의 대칭성에 의해 특정 포논에 의한 산란이 억제되는 경우가 있는데, 이러한 선택규칙(selection rule)을 이용하면 분석 대상인 결정의 대칭성, 즉 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 포논에 의해 라만산란된 빛의 세기 I 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다: $I \propto |\hat{e}_i \cdot R \cdot \hat{e}_s|^2$. 여기에서 $\hat{e}_i$ 와 $\hat{e}_s$ 는 입사한 빛과 산란된 빛의 편광을 나타내는 벡터이며, R 은 해당 포논모드의 라만 텐서라고 하는데 결정의

대칭성인 점군(point group)에 의해 결정된다. 이렇게 계산한 빛의 세기 I 가 0이 되는 경우에는 라만산란이 가능하지 않으므로 스텍트럼에 해당 포논에 해당하는 피크가 나타나지 않게 된다. 따라서 입사하는 빛과 산란된 빛의 편광을 제어하여 측정하면 결정의 대칭성에 대한 정보를 얻을 수 있으며, 반대로 결정의 대칭성을 알고 있는 경우에는 스텍트럼의 특정 피크가 어떤 포논모드에 의한 것인지 알아낼 수 있다.

2차원 물질의 라만분광분석

그래핀의 물성 연구에 있어서 라만분광분석은 가장 기본적인 특성평가의 도구로 자리를 잡고 있다. 그래핀의 라만스펙트럼을 분석하면, 그래핀의 층수, 적층구조 등의 구조적 특성뿐만 아니라 도핑, 전자구조 등 다양한 물성에 대한 정보를 얻을 수 있기 때문에, 그래핀 연구에 있어서 라만분광분석은 필수적인 측정방법이 되었다.^[6] 그래핀의 라만분광분석에 관해서는 이미 『물리학과 첨단기술』에 리뷰가 게재된 바 있으므로,^[7] 여기에서는 상세한 기술을 생략하기로 한다.

그래핀 이외의 2차원 물질에 대한 라만분광분석은 2차원 물질의 다양성만큼이나 복잡한 양상을 보인다. 그래핀과 비교하여 가장 큰 차이는, 그래핀이 탄소 단일물질로 이루어진 평면 구조이며 밴드갭이 없고 에너지-운동량 분산(dispersion)이 선형적인 데 반해서, 다른 2차원 물질들은 대개 복수의 원소로 이루어진 화합물이며, 단일층도 여러 원자층으로 이루어지는 경우가 많고, 대개 밴드갭을 갖는 반도체 특성을 보인다는 점이다.

그림 1(a)는 대표적인 2차원 물질인 MoS₂의 구조이다. Mo 원자층의 아래위에 S 원자층이 결합해 있는 형태이며, 층과 층 사이에는 화학적 결합이 없고 약한 판데르발스 상호작용으로 결합되어 있다. 약한 층간 상호작용으로 인해 한 장씩 박리가 잘 되고, 층수에 따라 특성이 조금씩 변하게 된다. 그림 1(b)는 MoS₂의 대표적인 진동모드를 보여준다. E_{2g}¹ 모드는 Mo와 S 원자가 각 층의 평면 상(in-plane)에서 반대 방향으로 진동하는 모드이고, A_{1g} 모드는 Mo 원자는 움직이지 않고, 위아래의 S 원자가 층에 수직인 방향(out-of-plane)으로 서로 반대로 진동하는 모드이다. 이들 모드는 같은 층 안에 있는 원자들 사이의 결합에 의해 진동하는 모드이기 때문에 층내(intra-layer) 진동모드라고 한다. 반면에 한 층 전체가 다른 층에 대해 진

REFERENCES

- [6] J.-B. Wu, M.-L. Lin and P.-H. Tan, in *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, Springer Series in Materials Science (Springer Nature, Singapore, 2019), Vol. 276, pp. 1.
- [7] Hyeonsik Cheong, *Phys. High Technol.* **18**(7/8), 20 (2009).

Fig. 2. Raman spectra of 7-layer MoS₂ measured with several lasers with different energies as indicated. Reproduced from Ref. [8] with permission from The Royal Society of Chemistry.

동하는 shear와 breathing 모드도 존재하는데, 이들 층간 (inter-layer) 진동모드는 층간 상호작용이 약하기 때문에 매우 낮은 진동수를 갖게 된다.

그림 2는 7층 MoS₂의 라만스펙트럼을 여러 가지 에너지(파장)의 레이저로 측정한 결과이다.^[8] 520 cm⁻¹의 피크는 실리콘 기판에서 나오는 신호이며, 시편에서 나오는 피크 중 가장 강한 신호는 각각 383 cm⁻¹와 407 cm⁻¹에 나타나는 E_{2g}¹과 A_{1g} 모드이다. 이 두 모드는 층간 상호작용의 영향으로 층수에 따라 조금씩 움직이는데, 이를 이용하여 시료의 층수를 추정할 수도 있다. 그런데 그림 2를 보면, 레이저의 에너지에 따라 스펙트럼의 모양이 매우 많이 달라지는 것을 볼 수 있다. 특히 1.96 eV(632.8 nm)의 헬륨-네온 레이저를 사용해서 측정한 스펙트럼의 경우에는 다른 레이저를 사용했을 때는 거의 보이지 않던 피크들이 오히려 E_{2g}¹과 A_{1g} 모드보다 더 크게 나타난다. 이는 사용하는 레이저 에너지가 MoS₂의 엑시톤 에너지와 비슷하여 발생하는 공명라만 효과로 인한 것으로서, 2차원 물질에서는 강한 엑시톤 결합에너지로 인하여, 이러한 공명라만 효과가 일반적인 반도체 물질에 비해 강하게 나타나는 특징이 있다. 이로 인하여, 레이저가 공명조건을 만족하는 경우에는 비공명 스펙트럼에는 나타나지 않는 피크들이 나타나거나 피크들의 상대적인 세기가 달라지기 때문에 분석에 주의해야 한다. 특히, TMD 물질에는 여러 종류의 엑시톤이 존재하여 일반적으로 라만분광에 사용하는 레이저의 대부분이 공명조건을 만족하는 경우도 있다.^[9]

초저주파 라만분광법

일반적인 라만분광기에서는 강한 레일리산란된 빛이 분광기에 들어가지 않도록 노치필터(notch filter)를 이용하여 레이저 파장에 해당하는 빛을 걸러준다. 그런데 일반적인 노치필터의 경우는 대량 레이저 파장을 중심으로 좌우 100 cm⁻¹ 정도 범위의 빛을 막기 때문에 100 cm⁻¹ 이하의 진동모드는 관찰할 수가 없다. 최근에 필터 기술이 발전함에 따라, 레이저 파장을

Fig. 3. Low-frequency Raman spectra of WS₂ as a function of the number of layers. Reprinted from Ref. [10] Copyright (2017), with permission from Elsevier.

중심으로 10 cm⁻¹ 정도 범위의 빛만을 막아주는 필터들이 시판되기 시작하면서, 지금까지는 관찰하기 어려웠던 낮은 진동수의 모드들을 관찰할 수 있게 되었다. 이러한 ‘초저주파 라만 분광’ 기술은 특히 2차원 물질 연구에서 유용하게 사용된다. 전술한 바와 같이 한 층 전체가 다른 층에 대해서 진동하는 shear나 breathing 모드의 경우는 약한 판데르발스 상호작용 때문에 낮은 진동수를 갖는데, 이러한 진동모드는 층수에 따라 그 숫자나 진동수가 크게 변하기 때문에 2차원 물질 시료의 층수를 정확하게 측정하거나 층간 상호작용을 연구하는 데 매우 유용하다.

그림 3은 또 다른 TMD 물질인 WS₂의 층수에 따른 초저주파 라만 스펙트럼이다.^[10] 층수에 따라 미세하게 변하는 층내 진동모드와 달리, 여기에 나타나는 층간 진동모드는 층수에 따라 크게 변하기 때문에 층수를 정확하게 측정하는 가장 정밀한 방법으로 자리잡고 있다. 이러한 층간 진동모드는 각 층 전체와 그 사이의 상호작용을 각각 입자와 용수철로 대체하는 선형사슬모형(linear chain model)으로 간단하게 기술할 수 있다. 학부 고전역학이나 고체물리 과목에서 다루는 수준의 고전적인 결합된 조화진동자(coupled harmonic oscillator) 모델로 풀게 되면, 세로진동 모드(longitudinal mode)와 가로진동 모

REFERENCES

- [8] J.-U. Lee, J. Park, Y.-W. Son and H. Cheong, *Nanoscale* **7**, 3229 (2015).
- [9] H. Cheong and J.-U. Lee, in *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, Springer Series in Materials Science (Springer Nature, Singapore, 2019), Vol. 276, pp. 185.
- [10] J. Yang, J.-U. Lee and H. Cheong, *FlatChem* **3**, 64 (2017).

드(transverse mode)가 각각 $N-1$ 개(N 은 층수) 존재하는데, 여기서 세로진동 모드는 breathing 모드, 가로진동 모드는 shear 모드에 해당된다. 실제 2차원 물질에서는 $N-1$ 개보다 적은 수의 모드가 측정되는데, 이는 결정의 대칭성에 따라 선택규칙으로 라만산란이 불가능한 모드들이 있기 때문이다.

이들 층간 진동모드는 층간 상호작용을 반영하기 때문에, 층간 상호작용을 연구하는 데 유용하다. 일례로, TMD 물질은 한 층 위에 다른 층을 쌓는 방법에 따라 대칭성이 다른 결정이 되는데, 이를 폴리타이프(polytype)라고 한다. 이러한 폴리타이프의 경우에 각 층의 구조는 동일하지만 쌓는 방법이 다르기 때문에, 층내 진동모드는 별로 다르지 않으나 층간 진동모드는 다르게 나타나고, 이를 이용하여 폴리타이프를 구별할 수 있다.^[11]

편광 라만분석

앞서 설명한 바와 같이, 입사하는 빛과 산란된 빛의 편광을 제어하면 시편의 대칭성에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이는 특히 2차원 평면 내에서 이방성(anisotropy)을 보이는 2차원 물질의 결정축 방향을 찾는 데 유용하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 흑린(black phosphorus),^[12] ReS_2 와 ReSe_2 ,^[13] WTe_2 ^[14] 등의 2차원 물질은 이방성을 보이고, 전기적, 광학적 특성이 평면 내의 방향에 따라 달라지기 때문에 결정축을 정확하게 아는 것이 중요하다. 이런 경우에 특정 포논의 신호가 입사하는 빛이나 산란된 빛의 특정 편광방향과 결정축이 정렬될 때 최대값을 갖는 것을 이용하면, 편광 라만분석을 통해서 결정축의 방향을 알아낼 수 있다. 이때 주의해야 할 점은, 이방성 결정의 경우 복굴절과 광흡수의 이방성 때문에 라만 텐서의 성분이 복소수로 표현되고, 이와 관련하여 포논 신호의 편광 의존성이 사용하는 레이저의 파장에 따라 크게 변한다는 것이다. 따라서 일반적으로 라만분석만으로는 결정방향을 알아낼 수가 없고, 투과전자현미경이나 엑스선 산란 등의 추가적인 방법을 이용하여 정확한 결정방향을 알고 있는 시료에 대해 다양한

레이저를 이용하여 측정함으로써 최적의 레이저 에너지를 먼저 알아내는 것이 중요하다. 이렇게 각 물질별로 최적의 레이저를 찾아낸 다음에는 편광 라만분석을 이용하여 주어진 시료의 결정방향을 측정할 수가 있게 된다.^[12-14]

결론

전통적으로 응집물질물리 연구에서 라만분광법은 구조분석의 도구로 주로 사용되었으며, 측정방법이 까다로워 보편적으로 사용되는 분석방법이 아니었으나, 2차원 물질의 연구에 있어서는 가장 기본적이며 필수적인 분석방법으로 사용되고 있다. 최근에는 자성 2차원 물질의 연구에도 적용이 되어, 라만 스펙트럼을 이용하여 자성 상변이를 측정하는 등^[15] 그 적용범위를 넓혀가고 있다. 라만 분광법 자체를 연구의 주제로 삼고 있는 저자와 같은 연구자뿐만 아니라, 2차원 물질을 합성하고 이를 이용하여 소자를 제작하거나 다른 물성을 연구하는 연구자들도 라만 분광법을 기본 분석도구로 널리 사용하고 있으므로, 2차원 물질의 라만 분광분석에 대한 기본적인 이해가 필수가 되고 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 2차원 물질의 라만분광에서는 일반적인 3차원 벌크 물질에서는 관찰되지 않는 특이한 효과들이 있으므로, 라만스펙트럼을 분석함에 있어서 주의가 요구된다. 라만 분광분석을 연구에 활용하는 연구자들은 기존 연구결과와 리뷰를 잘 검토하여 분석에 활용해야 할 것이다.

REFERENCES

- [11] W. Na, K. Kim, J.-U. Lee and H. Cheong, 2D Mater. **6**, 015004 (2019).
- [12] J. Kim, J.-U. Lee, J. Lee, H.J. Park, Z. Lee, C. Lee and H. Cheong, Nanoscale **7**, 18708 (2015).
- [13] Y. Choi, K. Kim, S.Y. Lim, J. Kim, J.M. Park, J.H. Kim, Z. Lee and H. Cheong, Nanoscale Horizons, doi:10.1039/c9nh00487d.
- [14] M. Kim, S. Han, J.H. Kim, J.-U. Lee, Z. Lee and H. Cheong, 2D Mater. **3**, 034004 (2016).
- [15] K. Kim, J.-U. Lee and H. Cheong, Nanotechnology **30**, 452001 (2019).