

# 단결정 그래핀 위의 퓨란의 고리모양 형성

김기정<sup>a</sup> · 양세나<sup>b</sup> · 박영찬<sup>b</sup> · 이한구<sup>a</sup> · 김봉수<sup>a\*</sup> · 이한길<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>포항공속기연구소, POSTECH, 포항 790-784

<sup>b</sup>숙명여자대학교 화학과, 서울 140-742

(2011년 3월 17일 받음, 2011년 5월 17일 수정, 2011년 5월 25일 확정)

본 연구 그룹은 6H-SiC (0001)에서 성장시킨 그래핀 층에 흡착된 퓨란(furan)의 고리 형성과 전자적 성질을 원자 힘 현미경 (Atomic Force Microscope : AFM), C K-edge에 대한 Near Edge X-ray Adsorption Fine Structure (NEXAFS) 스펙트럼, 핵심부 준위 광전자 분광스펙트럼(Core-level Photoemission Spectroscopy : CLPES)을 이용하여 연구했다. 우리는 그래핀 위에 흡착된 퓨란 분자들이 화학적 도핑이 가능한 산소기의 홀 전자쌍을 통하여 그래핀의 특성을 조절할 수 있는 화학적 기능화에 이용될 수 있다는 것을 알아냈다. 또한, 퓨란이 자발적으로 세 가지의 다른 결합 구조들 중 하나로 고리를 형성한다는 것과 그래핀 위에 퓨란에 의해 형성된 고리의 전자적 성질들이 AFM, NEXAFS, CLPES를 이용하여 각각 설명될 수 있다는 것을 보여주었다.

주제어 : 퓨란, 그래핀, Core-level photoemission spectroscopy, Near edge X-ray adsorption fine structure, 고리모양 형성

## I. 서 론

흑연의 단일 층인 그래핀은 전자적, 광학적 성질과 이것을 기반으로 한 전자 장치의 응용성 때문에 많은 새로운 분야에서 상당한 흥미를 끌고 있다 [1]. 이전의 연구는 그래핀 층위에 흡착된 금속이나 분자들을 이용하여 캐리어 밀도를 조절함으로써 페르미 레벨 근처의 전자 상태의 점유, 가전자대와 전도대 사이의 갭의 크기를 조절하는 것이 가능할 것이라고 제안했다 [2-7]. 직접적인 화학적 이식 과정을 이용한 표면의 기능화는 분자들을 이용할 수 있는 성질의 범위를 확장시키는데 있어서 중요한 방법이다 [8-10]. 최근 몇몇 연구들은 그래핀의 전자 구조의 변화를 통해 밴드 갭을 여는 것을 제안했다 [11-15]. 그러나 실험적으로 실현된 것은 거의 없다. 이 방법이 매우 논쟁거리가 됨에도 불구하고 성공적인 방법 중에 하나는, SiC 위에서 제작된 그래핀에서 물질-유도된 갭을 만드는 것이다 [16, 17]. 반도체 소자에서의 그래핀은 캐리어 밀도를 조절하는 분자와 금속들로 도핑된 표면이 필요할 것이다 [1,3,18]. 최근에 C. Coletti et al [19]은 SiC (0001)에 에피택셜하게 성장한 그래핀의 밴드 구조에 F4-TCNQ 분자를 흡착시켜 기능화함으로써 그래핀 표면을 정확하게 조정할 수 있다고

설명했다.

이와 유사한 연구맥락에서, 우리는 그래핀 표면에 퓨란을 흡착시킴으로써 그래핀의 특성변화를 시도하였다. 초고진공(UHV) 시스템에서 다층의 그래핀에 용액 상태인 퓨란을 흡착시키는 어려움이 있어서 본 연구그룹은 용액 화학(wet chemistry) 기법을 이용한 퓨란 분자의 흡착을 시도하였다. 따라서 우리는 고진공 시스템에서 6H-SiC (1000) 위에 에피택셜하게 성장시킨 그래핀 표면에 용액 화학 과정을 통해 퓨란을 흡착시켜 실험을 수행하였다. 여기서, 용액 화학 과정은 액상에서 수행되는 화학적 반응을 나타낸다. 이것은 색깔의 변화(비색법)와 같은 다양한 질적인 화학적 측정을 설명하는데 사용될 수 있지만, 밀도측정과 적정분석과 같은 좀 더 양적인 화학 측정을 종종 포함한다 [20,21].

본 연구그룹은 전자 소자(electronic device)로서의 응용가능성을 설명하기 위해 AFM (Atomic Force Microscope), NEXAFS (Near Edge X-ray Adsorption Fine Structure), CLPES (Core-level Photoemission Spectroscopy)를 사용하여 다층의 그래핀에 흡착된 퓨란 분자들의 전자적 구조를 관찰하였다. 또한, 우리는 다층의 그래핀에 흡착된 퓨란 분자들을 이들 산소기의 비공유 전자쌍

\* [전자우편] easyscan@sookmyung.ac.kr

을 통해 화학적 기능화에 사용할 수 있다고 예상했다.

## II. 실험방법

질소-도핑된 ( $N_D \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) Si-terminated 6H-SiC (0001) 샘플은 Cree Research (USA)에서 구매하였다. Annealing 온도는 0.90의 방사율을 가정한 적외선 고온계 (IR optical pyrometer)로 측정하였다. 또한, 샘플을 900°C에서 기체를 배출시킨 다음, Si 흐름(1 Å/min)아래에서 900°C로 가열하였다. 1150°C에서 가열한 후, 탄소가 풍부한 전자 회절 무늬 ( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ ) R30°가 나타났다. 1400°C에서 가열한 후에는, 12 Å의 두께의 그래핀 층에서 재배열이 잘된 1×1 표면을 발견하였다 [10]. 이 표면은 거의 구조적으로 이후에 표현될 다층의 그래핀으로서, 4-층의 그래핀과 동일하다. 퓨란 (99.9%, Aldrich)은 사용하기 전에 냉각-펌프-해동의 순환에 의해 정화했다. 그 다음으로, 에피택셜하게 성장한 다층의 그래핀에 후드에서 퓨란 용액을 흡착했다.

AFM, NEXAFS, CLPES로 확인한 것에 따르면, 다층의 그래핀/SiC의 표면은 퓨란에 담근 후 그 성질들이 변했다. 퓨란에 담그기 전과 후의 C 1s와 O 1s 핵심부 준위 스펙트럼을 포함 가속기 연구소(PAL)의 8A2 HRPES 빔라인에서 200 meV의 분해능을 가진 635 eV의 광자 에너지를 사용하여 측정하였다. C 1s와 O 1s의 결합 에너지와 구조적 분해능은 Au 4f<sub>7/2</sub> core-level과 Au Fermi edge를 측정함으로써 보정하였다.

NEXAFS 스펙트럼은 PAL에서 억제 전압이 -210 V이고 가속 전압이 1.6 kV인 partial electron yield (PEY) 감지 모드로 2B1 PES 빔라인에서 측정하였다. 다층의 필름에서 가장 위의 몇몇 층에 대한 분자 결합 정보는 10 Å보다 얇은 깊이를 고려한 PEY mode NEXAFS 스펙트럼으로부터 얻었다. C-K edge NEXAFS 스펙트럼은 5개의 입사각 (20°, 30°, 55°, 70°, 90°)에서 기록하였다. 먼저, 데이터를 빔라인의 광학적 요소에 흡착되는 탄소때문에, 단색화 장치 구조를 제거하기 위해 깨끗한 Au mesh 전류로 맞추었다. 두 번째로, 가장자리 텀은 방출 각, 빔 감소, 샘플위의 실질적인 점 크기로부터 오는 영향을 제거하기 위해 모든 스펙트럼에 대해 1로 맞추었다.  $\pi^*$  (C=C) 공명의 편광 의존성은 그다음 분석하였다. 광자들은 탄소 K-edge 지역 근처에서

350 meV의 입사 광자 에너지 분해능으로 85%의 편광을 보였다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에서 보이는 것처럼, 다층의 그래핀에 흡착된 퓨란의 AFM 이미지를 얻었다. 다음으로, 다층 그래핀의 AFM 이미지를 얻은 후에(Fig. 1(a)와 1(c)), 용액 화학 흡착 과정을 이용하여 퓨란에 담갔다. AFM 이미지는 다층의 그래핀에 흡착된 퓨란 분자들의 구조를 관찰하기 위해 건조한 후 기록하였다(Fig. 1(b)). 이 이미지에서 보이는 것처럼, 우리는 두 종류의 나노구조를 명확하게 확인할 수 있다. 하나는 중합반응을 통해 자발적으로 타원형의 고리로 형성된 퓨란 분자(B)이고, 다른 하나는 고리 바깥쪽과 안쪽에 있는 크기 100 nm, 높이 0.35 nm인 나노구조(A)이다. 우리는 이 나노구조가 균일한 크기로 그래핀 기질과 반응한다고 예상된다. 흥미롭게도, 퓨란 중합반응에 의해 형성된 고리(B)는 1,189 nm의 평행 방향(또는 x-축) 크기와 688 nm의 수직 방향(또는 y-축) 크기를 가진 것으로 크기와 모양이 거의 균일했다. Fig. 1(d)의 퓨란 고리의 확대는 삼차원 구성 요소들의 형성을 나타낸다. 벽 높이는 대략 10 nm이고 타원형 고리는 경사진 모양을 보였다. 흡착된 퓨란 분자들의 전자적인 성질은 우리가 관심을 가지는 또 다른 측면이다. 적절한 전자적 성질들은 흡착된 퓨란 꼭대기에

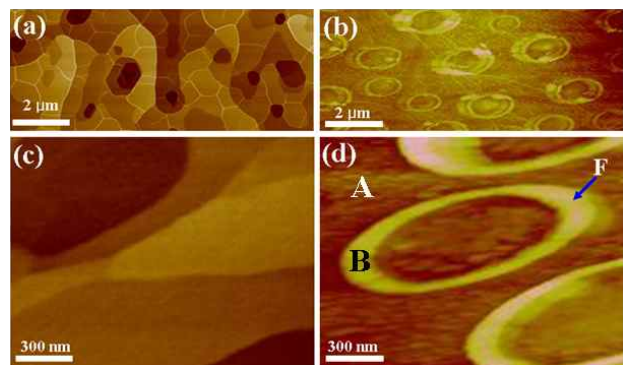


Figure 1. AFM images. ((a) and (c)): multilayer graphene, ((b) and (d)): furan adsorbed on the multilayer graphene. the marked A displays the region of multilayer graphene, B is ring formation furan adsorbed on multilayer graphene, and F is furan molecule.

서 3D 나노구조들(전도 또는 절연 물질들)의 구성들을 가능하게 할 수 있다. 이 전자적 성질들은 또한 퓨란 흡착 부분이 절연 성질을 나타내기 때문에, 그래핀을 기반으로 한 응용들에 대해 중요한 정보를 제공한다.

CLPES를 사용하여 화학적 구조를 설명할 수 있다. 광전자 분광 스펙트럼은 다층의 그래핀에 흡착된 퓨란의 전자적 구조를 설명하기 위해 얻었다. Fig. 2는 용액 화학 흡착 처리를 하여 다층의 그래핀에 흡착된 퓨란의 C 1s와 O 1s 핵심부 준위 스펙트럼을 보이고 있다. 질적인 비교를 가능하게 하기 위해, 각 스펙트럼은 가장 높은 세기의 피크에 맞추어 보정하였고, 스펙트럼은 커브 피팅(curve fitting) 과정을 통해 분석하였다. Fig. 2(a)는 아무것도 흡착되지 않은 다층 그래핀의 C 1s 핵심부 준위 스펙트럼을 보인다. 또한, Fig. 2(c)는 용액이 바탕이 되는 화학 과정을 통한, 퓨란의 흡착 전에는 다층 그래핀에 산소와 관련 있는 요소들이 존재하지 않는다는 것을 나타낸다. 우리는 다층의 그래핀이 깨끗한 것을 확인한 후에, 그래핀을 퓨란 용액에 담았고, 그 후에 CLPES 스펙트럼을 얻었다. Fig. 2(b)는 퓨란이 흡착된 후 얻어진 C 1s 핵심부 준위 스펙트럼을 나타낸다. 이 스펙트럼에서, 본 연구그룹은 284.9, 286.2, 287.9 eV에 위치한 세 가지의 새로운 구별되는 peak (F1, F2, F3으로 표시된: 퓨란과 관련된 구조)과 다층의 그래핀 peak (G로 표시된)가 현저하게 그 세기가 줄어든 것을 발견했다. 이 결합 에너지들은 각각, 세 개의 peak을 C=C, -C-O-C-, O=C-로 정할 수 있다. 동시에, 우리는 Fig. 2(d)에 보이는 것처럼 O 1s 핵심부 준위 스펙트럼을 얻었

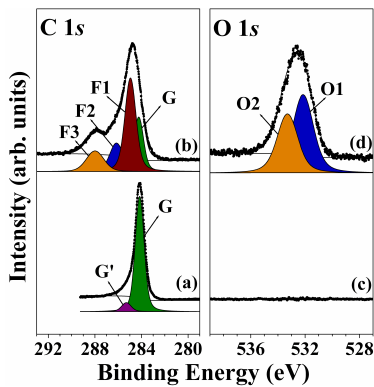


Figure 2. Photoemission spectra of C 1s and O 1s core-level for the multilayer graphene ((a) and (c) and furan adsorbed on the multilayer graphene ((b) and (d)), obtained using a photon energy of 635 eV.

다. 두 개의 구별되는 결합 구조는 다음과 같이 분석할 수 있다. O1은 퓨란 자체에 존재하는 피크이고 O2는 그래핀과 결합한 퓨란의 산소로 예상할 수 있다. 광전자 분광법을 이용하여 퓨란의 결합 깨짐없이 흡착하였고, AFM 이미지에서 볼수 있듯이 고리화 형성에 대한 전자구조를 잘 설명하고 있다.

Fig. 3(a)는 퓨란에 다층의 그래핀을 담근 후 C K-edge에서의 각 의존 NEXAFS 스펙트럼을 보인다. 그림에서 볼수 있듯이 285 eV와 290 eV 사이에서 세 가지 구조를 관찰했다. 커브피팅은  $\pi^*$ 공명 구조를 계산하기 위해 가우시안 함수를 사용하고, 가장자리 변화를 계산하기 위해 가우시안-broadened step 함수를 사용하였다. 또한  $\sigma^*$ 공명 구조를 계산하기 위해 대칭 가우시안-broadened step 함수를 사용하여 비선형의 최소자승법으로 계산을 수행했다 [16,17]. Fig. 3(b)는 입사각에 따라, 285 eV, 287.7 eV, 289 eV의 광자 에너지의 중심이 되는 C=C-C  $\pi^*$  (C1), C=C-O  $\pi^*$  (C2), C=C-O  $\sigma^*$  (C3) peak에 대한 스펙트럼의 세기 변화를 보인다. 각각의 peak은 background를 뺀 후에 계산했다. 퓨란이 그래핀 표면의 가장 위에 놓여 있기 때문에, 285.0 eV (C1)의 광자 에너지에서 C=C-C  $\pi^*$  peak의 각 의존성을 명확하게 해석하는 것은 어렵다. 퓨란과 그래핀의 C=C-C  $\pi^*$  peak은 겹쳐져 있었다. 따라서, 퓨란의 흡착 구조는 287.8 eV (C2)의 광자 에너지에서

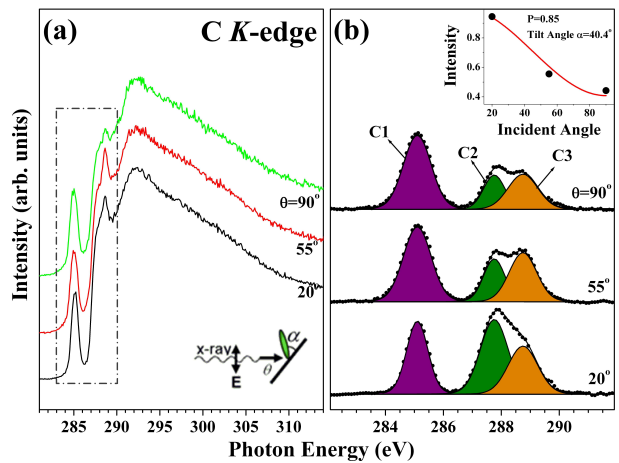


Figure 3. NEXAFS C K-edge spectra of (a) furan on the multilayer graphene and (b) its decomposed spectra across a photon energy range of 283 eV to 292 eV. The inset of Fig. 3(b) shows the intensity variations of the C2 peak as a function of photon incident angle and calculated tilt angle  $\alpha = 40.4^\circ$ .

Table 1. Intensity change for incident angle.

Intensity (I)	0.945	0.705	0.556	0.479	0.443
Incident angle ( $\theta$ )	20	45	55	70	90

C=C-O  $\pi^*$  peak을 사용하여 추정했다.

Fig. 3(b)의 삽입된 그래프는 광자 입사각  $\theta$ 에 따라 C2 세기의 변화를 보인다. 광전자 세기와 입사 광자 빔의 각도 사이의 관계는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다[13,14].

$$I_v = C \left[ \frac{P}{3} \left\{ 1 + \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)(3\cos^2\alpha - 1) \right\} + \frac{(1-P)}{2} \sin^2\alpha \right] \quad (1)$$

$\alpha$ 와  $\theta$ 는 각각, 분자의 축과 표면 평균 사이의 각, 빛 편광 벡터 (E-vector)와 표면 평균 사이의 각이며, P는 편광의 정도이다. 또한, C=C-O  $\pi^*$ 의 계산된 뒤틀림 각은 40.4°이다. 이러한 뒤틀림 각은 Fig. 1(b)와 1(d)에서 보여준 AFM 이미지 결과와 잘 일치한다. 이미지를 이용하여 뒤틀림 각을 결정하는 것이 어려움에도 불구하고, 이 고리의 벽면은 기울어져서 나타났다. 입사각과 세기 변화에 대한 값을 Table 1에 정리하였다.

#### IV. 결 론

결론적으로, 본 연구그룹은 플란 중합과정으로 인한 고리 형성을 통해, 다층의 그래핀에 흡착된 플란의 전자적인 구조를 연구하였다. 각-의존 NEXAFS 스펙트럼은 플란 분자들이 그래핀 표면 위에 40.4°의 뒤틀림 각을 가지고 중합된다는 것을 보였다. 이러한 뒤틀림 각은 기울어진 플란 고리의 AFM 이미지를 설명한다. 또한, 중합된 플란 고리들은 각각의 플란 고리 안에 다양한 기체들을 담을 수 있을 것으로 예상된다.

#### 참고문헌

[1] A. K. Geim and Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).  
 [2] Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud,

D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, Ph. N. First, and W. A. de Heer, *Science* **312**, 1191 (2006).  
 [3] Y. B. Zhang, Y. -W. Tan, H. L. Stormer, and Ph. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).  
 [4] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* **313**, 951 (2006).  
 [5] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5883 (1992).  
 [6] D. Ugart, *Nature* **359**, 707 (1992).  
 [7] F. Banhart and P. M. Ajayan, *Nature* **382**, 433 (1996).  
 [8] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J. -C. Charlier, and P. M. Ajayan, *Science* **288**, 1226 (2000).  
 [9] J. H. Choi, H. G. Lee, K. -J. Kim, B. S. Kim, and S. H. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 505 (2010).  
 [10] J. H. Choi, K. -J. Kim, B. S. Kim, H. G. Lee, and S. H. Kim, *J. Phys. Chem. C.* **113**, 9433 (2009).  
 [11] A. Zobelli, A. Gloter, C. P. Ewels, G. Seifert, and C. Colliex, *Phys. Rev. B* **75**, 245402 (2007).  
 [12] K. -J. Kim, H. Lee, J. -H. Choi, H. -K. Lee, T. -H. Kang, B. Kim, and S. Kim, *J. Phys. : Condens. Matter*, **20**, 225017 (2008).  
 [13] B. C. Lee, Y. U. Jeong, S. O. Cho, J. Lee, S. Miginsky, and G. Kulipanov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **429**, 352 (1999).  
 [14] H. -K. Lee, J. -H. Han, K. -J. Kim, T. -H. Kang, and B. Kim, *Surf. Sci.* **601**, 1456 (2007).  
 [15] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, (Springer, New York, 1992).  
 [16] C. Jeon, J. H. Nam, W. Song, C. -Y. Park, J. R. Ahn, M. -C. Jung, H. J. Shin, Y. H. Han, and B. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 111910 (2007).  
 [17] J. -S. Kim, M. Ree, S. W. Lee, W. Oh, S. Baek, B. Lee, T. J. Shin, K. J. Kim, B. Kim, and J. Luning, *Journal of Catalysis* **218**, 386 (2003).  
 [18] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley, *Phys. Rev. B* **77**, 155303 (2008).  
 [19] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey,

- K. von Klizing, J. H. Smet, and U. Starke, Phys. Rev. B **81**, 235401 (2010).
- [20] H. He, J. Klinowski, M. Foster, and A. Lerf, Chem. Phys. Lett. **287**, 53 (1998).
- [21] J. -L. Li, K. N. Kundin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **96**, 176101 (2006).

## Ring Formation of Furan on Epitaxial Graphene

Ki-jeong Kim<sup>a</sup>, Sena Yang<sup>b</sup>, Youngchan Park<sup>b</sup>, Hankoo Lee<sup>a</sup>,  
Bongsoo Kim<sup>a\*</sup>, and Hangil Lee<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>*Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang 790-784*

<sup>b</sup>*Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742*

(Received March 17, 2011, Revised May 17, 2011, Accepted May 25, 2011)

The ring formation and electronic properties of furan adsorbed on graphene layers grown on 6H-SiC (0001) has been investigated using atomic force microscopy (AFM), near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra for the C K-edge, and core level photoemission spectroscopy (CLPES). Moreover, we observed that furan molecules adsorbed on graphene could be used for chemical functionalization via the lone pair electrons of the oxygen group, allowing chemical doping. We also found that furan spontaneously form rings with one of three different bonding configurations and the electronic properties of the ring formed by furan on graphene can be described using by AFM, NEXAFS and CLPES, respectively.

Keywords : Furan, Graphene, Core level photoemission spectroscopy, Near edge X-ray absorption fine structure, Ring formation

\* [E-mail] easyscan@sookmyung.ac.kr