

Raman 분석



황진명

인하대학교 공과대학
무기재료공학과 교수

1. 서론

Raman분광학은 생물, 화학, 의학, 물리학, 화공, 지질, 재료공학, 환경공학... 등등의 여러 분야에서 분자의 구조, 분자들의 반응속도 또는 메카니즘을 규명하는 동력학적 연구뿐만 아니라, 재료의 확인, 정량, 정성 분석 등에도 널리 이용되고 있다. [1],[2]

복사선이 투명한 매질을 통과할 때 복사선은 분자에 의해 모든 방향으로 빛살의 일부를 산란시킨다. 1928년에 인도의 물리학자인 Raman은 어떤 분자에 의해 산란된 복사선의 일부파장은 입사빛살의 파장과 달라지고 그 파장의 변화는 산란을 일으키는 분자의 화학적 구조에 의존하는 것을 발견하였다. 따라서 입사 복사선과 산란된 복사선과의 파장차이를 Raman이름을 따 Raman 효과(또는 Raman 이동)라 부르는데 파장

차이는 중간 적외선 영역의 파장에 해당한다.

Raman 스펙트라는 분자의 진동과 회전운동에 의한 결합의 편극률의 변화를 일으켜야 관찰할 수 있는데 이는 분자의 진동방식의 대칭성과 결합의 극성과 밀접한 관계에 있다. 즉 결합진동모드가 대칭적이며 비극성인 그룹은 Raman 스펙트라에 의해 용이하게 관찰 될 수 있다.

Raman산란의 분률은 아주 미약하여서(여기광의 세기의 10^{-5} 정도) 강력한 단색광의 광원을 사용하여야만 하며 1970년대에 이르러서 레이저의 발달과 함께 Raman 기법의 유용성이 꽃을 피우게 되었다. 그후 현미경을 Raman에 연결시켜서 표면을 확대 관찰하여 $1 \mu\text{m}$ 단위의 미립자의 분석을 가능케 해주는 Raman microscopy 가 1980년에 출현하게 되었다.

이 기법은 특히 시료의 화학적 불균일성 즉 불순물의 분석을 가능케 해주는데 Macro Raman과

Micro Raman기법은 정상 Raman 분광법이며 그밖에 독특한 Raman분광법으로는 공명Raman 분광법, SERS(Surface enhanced Raman Scattering), 비선형 Raman분광법(Stimulated Raman 분광법), CARS (Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy) 등이 있다. 본 논고에서는 정상 Raman 분석에서의 응용을 논하기로 한다.

Raman분광법의 장점은 시료준비가 상당히 단순하고 비파괴적이며 생물학이나 무기화학에서 특히 중요한 수용액 스펙트럼을 손쉽게 얻을 수 있다는 것이고, 반면 Raman의 중요한 한계는 진한 색깔을 가진 물질이나 형광성 물질에는 사용할 수가 없다는 점이다.

2. 라만 분광법의 이론

가시선이나 적외선의 단색복사선의 강력한 레이저 광원(예: 아르곤 이온 레이저)이 분자에 조사되

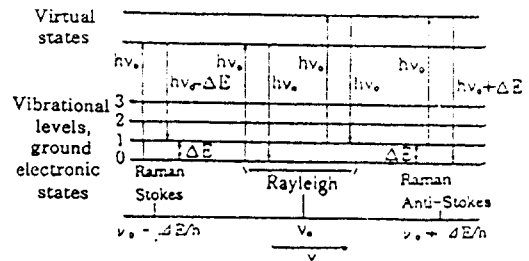


Fig. 1. Quantum theory of Rayleigh and Raman scattering.

면 광자는 분자와 충돌하여 다음 두가지중 한 현상이 일어나게 된다. 즉, 충돌이 탄성적으로 일어나면 산란된 광의 파장 또는 주파수는 입사광의 파장과 같을 것이며 (Rayleigh)산란, 만일 비탄성적으로 일어나면 산란된 광의 파장 또는 주파수는 입사광의 파장과 다를 것이다(Raman산란).

Fig. 1에서 보는 것과 같이 에너지 준위도는 시료와 입사광이 충돌한 후 Rayleigh 및 Raman산란광과, 분자가 갖는 에너지의 정성적 형태를 나타내고 있다. 입사광이 분자와 탄성 충돌을 하는 Rayleigh산란의 경우 에너지 교환이 없어 산란광의 파장(또는 파수)은 입사광의 파장과 같다. 반면, 비탄성 충돌하는 Raman산란의 경우, $\pm \Delta E$ 에 해당하는 에너지만큼 분자로부터 에너지를 얻거나, 잃어 산란광의 파장은 입사광의 파장에서 $\pm \Delta E/h$ 만큼 이동하게 된다.

정상 Raman산란을 고전 파동성을 이용하여 설명하면 다음과 같다.

주파수 ν_0 를 갖는 단색 복사선의 빛살을 시료에 조사하면 복사선의 전기장이 분자결합의 전자구름과 상호작용 하여 쌍극자모멘트 m 이 유발된다.

복사선의 전기장 $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ 로 주어지고 유발된 분자결합의 쌍극자 모멘트는

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

여기서 α 는 결합의 편극도(polarizability)라 불리는 비례상수이다. Raman활성을 가지기 위해서 결합의 편극도 α 는 다음과 같이 두 항으로 주어진다.

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial \alpha / \partial r) r_m \cos 2\pi\nu_0 t$$

첫 번째 항 α_0 는 한 분자내의 원자들이 평형위치에 있을 때의 편극도이고 두 번째 항은 다양한

진동이나 회전 운동에 의한 분자의 편극도를 나타내고 r_m 은 평형 위치에 대한 최대의 변위(displacement)를 나타낸다. 이 식을 위식에 대입하여 다음과 같은 식을 얻는다.

$$m = E_0 \alpha_0 (\cos 2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \nu_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m) t] + \frac{1}{2} E_0 \nu_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m) t]$$

이 식에서 첫 번째 항은 입사광의 주파수 ν_0 와 같은 주파수를 갖는 Rayleigh 산란을 나타내고, 둘째와 셋째 항은 입사광의 주파수가 결합진동의 주파수 $\pm \nu_m$ 만큼 이동한 Raman 산란을 나타내는데 ($\nu_0 - \nu_m$)는 Stokes선 ($\nu_0 - \nu_m$)은 anti-Stokes 선이라 부른다. 특히 여기서 주목할 것은 Raman 선이 활성이라면 결합 편극도가 거리의 함수로 변하는 $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$ 가 0이 되어서는 안된다는 점이다.

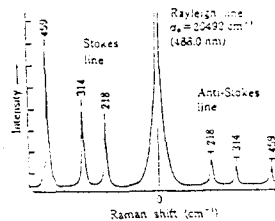


Fig 2. Raman Spectra of CCl4 (448.0nm excitation)

Fig 2.는 입사광(또는 여기광)으로 4880 Å (20492cm⁻¹)의 파장을 갖는 Ar⁺이온 레이저의 선풍 빛살을 사염화탄소(CCl₄)에 조사하여 얻은 Raman 스펙트럼으로 입사광에 대하여 90° 되는 위치에서 측

정한 결과이다. 산란복사선은 Stokes 선, anti-Stokes 선 및 Rayleigh선의 세 종류가 있다. 여기광과 같은 주파수인 Rayleigh선은 다른 두선(Raman 선)보다 세기가 대략 10⁵배나 강하다. Raman 스펙트럼은 보통 가로축을 Raman 이동(파수로 표시)으로 나타내며 이 이동은 진동준위의 에너지 ($\pm \Delta E = \pm h \nu_m$)차이에 해당하기 때문에 적외선 흡수봉우리 파수와 동일하다.

Stokes선 ($\nu_0 - \nu_m$)과 anti-Stokes 선 ($\nu_0 + \nu_m$)은 Rayleigh 봉우리의 양쪽에 대칭적으로 나타나며 Stokes 선은 그림 2에서 보는 바와 같이 해당 anti-Stokes선 보다 세기가 강하다. 그 이유는 기저상태에 있는 분자들의 빈도가 여기 상태($\nu=1$)보다 많기 때문이며 따라서 일반적으로 Raman 스펙트럼은 Stokes 선만을 측정하여 사용한다.

Raman측정은 분자의 구조를 결정하는데 유용한 추가적인 인자, 즉 편광해소비(depolarization ratio)를 제공한다. 광원이 어느 한 평면에 편광 되어 있고(예: 레이저 광원) 분자가 한 평면에 편광된 복사선에 의해 들뜨게 될 때, 산란된 복사선은 산란의 진동 방식에 따라 여러 가지로 편광된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 레이저광원에서 나오는 복사선이 yz 평면에 편광 되어 있고 이때 얻은 산란 빛살은 원래 빛살의 편광면에 수직인 xy면으로 편광하며 이 복사선의 세기를 I_{\perp} 로 표시하면 편광해소비 ρ 는 다음과 같이 정의된다.

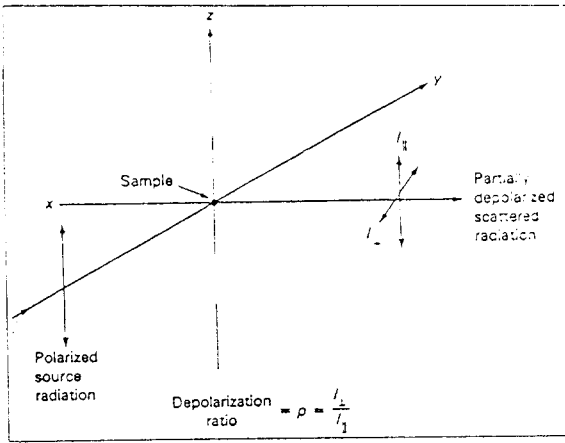


Fig. 3. Schematic representation of experimental condition for measuring depolarization ratios.

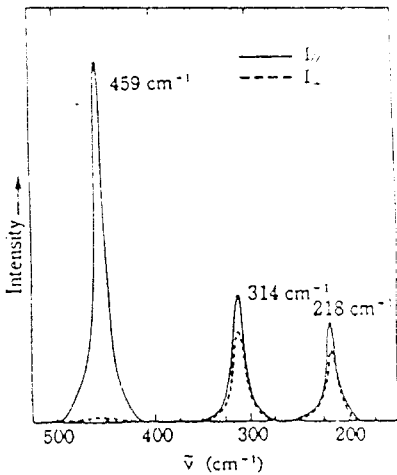


Fig. 4. Raman spectra of CCl_4 ($500\sim 150\text{cm}^{-1}$) in two direction of polarization (488.0nm excitation)

$$\rho_{\perp} = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$$

실험적으로 편광해소비는 시료와 단색화장치사이에 플라로이드 필름(편광기: polarizer)을 끼워서 얻는데 그림 3에서 보여준 것과 같이 첫째로 xz면에 그리고 다음에는 xy면에 평행하게 필름의 축

방향을 잡아서 스펙트럼을 얻는다.

편광해소비는 산란을 일으키는 진동방식의 대칭성에 의존하는데 가령 비대칭 진동의 경우 편광해소비는 3/4인데 비하여 대칭 진동의 경우는 이 값보다 항상 작다. 가령 예로 그림 4의 사염화탄소의 경우 459cm^{-1} 는 완전히 대칭적인 신축진동에서 생기며 편광해소비는 0.05로 크게 편광되었음을 알 수 있다. 이에 비해 218과 314 cm^{-1} 의 봉우리는 편광해소비가 약 0.75이고 이 봉우리들은 비대칭 진동에서 일어난다.

3. Raman 분광 기기

Raman분광기는 세 가지 부분 즉 레이저광원, 시료조사장치 및 적당한 분광 광도계로 구성되는데, 기본적인 macro 및 micro-Raman 분광기기의 개략도를 Fig 5에 나타내었다[2]. 일반적으로 액체, 기체, 단결정, 고체 시료의 경우 주로 macro Raman을 이용하고, 미량의 시료, 섬유, 박막, 광물의 불순물, 유리의 기포와 미량의 결정상의 분석에서는 Raman 분

광기에 현미경을 결합시킨 micro-Raman 분광기를 이용한다.

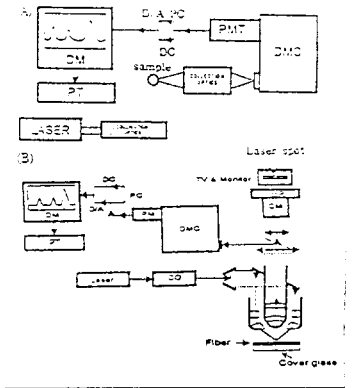


Fig. 5. Layout of typical macro-Raman (A) and micro-Raman (B) spectrometer
D/A : Digital to Analog Converter
CM:Camera, DM:Datamate
DMCC:Double Monochromator
PM:Photomultiplier
DC:Direct Current Amplification
CO:Collimation Optics
PC:Photon Counting Detector
IMP:Image intensifier Phototube

4. Raman 분광법의 응용

재료분야에서의 Raman 분광법의 응용범위는 매우 넓기 때문에 그 응용범위를 간략히 언급해 보면 다음과 같다. 무기 및 무기 금속화합물, 용융염 상태, 수용액내의 이온 화합물, 광물, 단결정, 다결정, 고압 물질, 유리, 섬유, 겔 그리고 박막, 후막 등의 구조와 결합에 대한 정보, 화학반응, 상전이, 표면에서의 화학흡착, 부식, 콜로이드화학에의 응용을 들 수 있다. 또한 높은 온도, 높은 압력 또는 화학적으로 반응성이 강한 환경하에서의 재료의 거동을 Raman 분석을 사용하여 바로 그 환경 하에서 실험을 할 수 있다.

즉, 가해진 응력으로부터의 화학적 변화 또는 상변화를 Raman 스펙트럼으로 분석할 수 있고 또한 온도 또는 압력변화에 따른 진동주파수 변화로부터 재료의 벌크 성질을 연관지을 수 있다. 예를 들면 가해진 압력(또는 온도)에 대한 진동주파수의 의존은 압축율(또는 열팽창계수)에 비례한다.

아래에 최근 각광을 받고 있는 반도체 박막, 초전도체, 다이아몬드박막 등의 연구에 Raman분광학이 어떻게 쓰이는지 간략히 언급해 보겠다.

유전체나 반도체 박막의 특성 즉, 상분석, 박막의 균질성, 두께 같은 정보를 관찰된 진동모드의 수나 세기 등으로 얻을 수 있으며 아래와 같이 분류할 수 있다[4].

① 장거리질서-결정 또는 비결정 상태인지 구별.

박막이 여러 종류의 기판에 증착되어 열적인 풀립 과정을 거친 후, 최종 생성된 박막이 결정상태인지 비결정상태인지 결정할 수 있다. 예를 들면 fig.6은 결정질 Si와 비결정질 Si를 나타내는 Raman 스펙트럼이다[5].

② 박막에서의 변형(Strain)

Phonon주파수는 박막의 변형과 직접적으로 연관된다. 가령 Si에서 520cm^{-1} 띠는 두 개의 FCC격자들이 서로 마주보고 진동하는 주파수로 나타난다. 이 모드는 압축 응력에 대해 낮은 주파수로 이동한다. 따라서 Si 필름에서의 변형은 응력을 받지 않은 Si 필름과 Raman주파수를 비교함으로써 결정할 수 있다[6].

③ 조성 확인

박막의 조성 확인은 Raman 분광법으로 쉽게 이루어 질 수 있다. 일반적으로 지문영역 확인방법이 사용되는데 즉, 벌크시료의 Raman 스펙트럼과 박막의 스펙트럼을 얻어 서로 비교함으로써

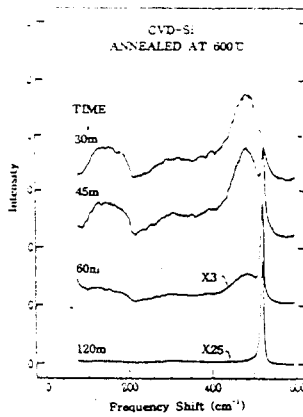


Fig. 6. The Raman spectra of CVD Si films after annealing at 600°C for times ranging from 30 to 120 min.

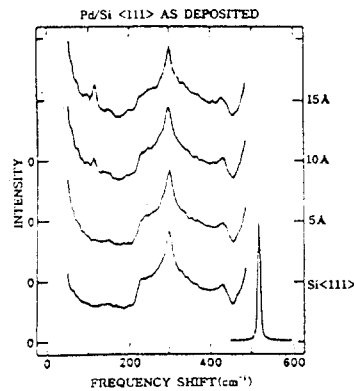


Fig. 7. The dependence of the Raman spectra on the thickness of Pb as deposited on Si<111>

조성을 확인할 수 있다.

④ 계면구조 및 박막의 반응

Pb를 Si위에 증착시키고 계면에서의 박막의 반응을 연구한 결과를 Fig.7에 나타내었다.

Pb두께의 함수로서 Raman 스펙트럼을 찍었는데 Pb의 두께가 10\AA 이 될 때 90 과 115 cm^{-1} 에서 예리한 띠(band)가 나타나는 것을

볼 수 있다. 이 띠들은 Pb_2Si 의 생성으로 생기는 띠들로 이 결과는 Pb_2Si 결정상의 핵 생성을 이루는데는 Pb의 임계 두께가 요구된다는 것을 의미한다 하겠다[7].

그밖에, Raman분광법은 초전도체 물질의 국부적 결함, 빈자리(Oxygen hole), 그리고 치환과 같은 원자의 환경변화를 감지할 수 있는 유용한 기법으로 사용되고 있다. 가령, 결정에서의 결함이나 불순물의 존재가 가령 금지된 Raman 모드를 나타내게 한다던가 또는 특정 모드의 주파수의 이동을 가져오던가 함으로써 관찰될 수 있다[8].

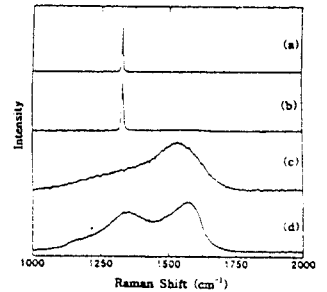


Fig. 8. Raman spectra of carbon coatings.

Spectrum(a) is from a natural gem-quality diamond

Spectrum(b) is from a high-quality diamond film.

Spectrum(c) is from a diamond-like(amorphous)carbon coating.

Spectrum(d) is from a glassy carbon film.

그밖에 diamond-like carbon coating에도 응용할 수 있는데 Fig.8에서 보여주는 것과 같이 경질탄소 코팅(hard carbon coating)에 존재하는 여러 종류의 화학 결함을 Raman 스펙트럼으로 분석할 수 있다. 즉, (a)는 자연산 보석과 같은 질의 다이아몬드 스

펙트라이고 (b)는 좋은 질의 다이아몬드 필름 스펙트라이며 (c)는 diamond-like carbon coating의 스펙트라 그리고, (d)[9]는 유리질 탄소 필름 스펙트라이다.

5. 맺음말

재료에 대한 Raman분광학의 응용범위는 상당히 넓다. 즉, 무기 섬유, 복합체, 겔, 박막, 후막, 유리, 다결정형 재료의 구조, 구조내의 결함이라든가 비화학 양론성, 질서-무질서(order-disorder), 상전이, 미량의 불순물 분석, 박막의 결정도, 박막의 응력상태 등등 다양한 응용성을 갖고 있는 Raman 분광법이 전자재료에서도 활발히

이용되기를 바라면서 이 글을 맺는다.

참고문헌

1. D. A. Lang, "Raman Spectroscopy", McGraw-Hill, NY. 1977
2. 황진명, 은희태, 길재수, "Ceramic 분야에서의 Raman 분광법의 응용", 요업기술, 11(1), 17-19 (1996)
3. K. Nakamoto, "Laboratory Raman Spectroscopy", John Wiley & Sons, 1984
4. R. J. Nemanich, "Raman Spectroscopy for Semiconductor Thin Film Analysis",

- J. Mater. Res. Soc. Proc. 68, 23(1986)
5. Z. Iqbal, S. Veprek, A.P. Webb and P. Gapezzuto, Solid State Commun., 37, 993 (1981)
6. B. A. Weinstein and G. J. Piermarini, Phys. Rev. B., 12, 1172(1975)
7. R. K. Ahrenkiel, L. L. Kazmerski et al., Appl. Phys. Lett., 43, 658(1983)
8. L. A. Farrow, R. Ramesh and J. M. Tarascon, Phys. Rev., B43,418(1991)
9. R. E. Loehman, "Characterization of Ceramics", P.56. Butterworth Heinemann, 1993

< 심 광 보 위 원 >