

라만분광법과 세라믹스

김 병 국
한국과학기술연구원 재료연구부
bkkim@kist.re.kr

1. 서 론

라만분광법(Raman spectroscopy)은 지금으로부터 약 70년 전에 인도의 과학자 C. V. Raman이 '단일 진동수의 입사광을 물질에 조사하면 입사광과는 다른 에너지를 갖는 산란광이 관측되며 이 때의 에너지차는 그 물질의 특성에 의해 결정된다'고 보고한 라만산란현상¹⁾을 이용한 분석수단으로, 1930년에 노벨물리학상이 수여되며 많은 연구자들의 관심을 불러 일으킨 이후 지금까지 분자 및 결정의 진동 및 그 구조에 관한 정보를 제공하는 분석수단으로써 빼 놓을 수 없는 중요한 분야를 형성하고 있다. 특히 1970년대에 들어 전자공업기술의 진보에 의해 고감도의 검출기와 레이저(laser, light amplification by stimulated emission of radiation)의 사용이 일반화되기 시작하면서 현재까지 비약적인 발전을 계속하고 있다.

라만분광법은 물질을 구성하는 원자의 진동특성에 관한 정보를 제공해 주므로 원자 주위의 환경, 특히 원자의 단거리질서와 원자의 질량 등에 매우 민감하다는 일반적인 장점 이외에 여기광으로써 레이저를 사용하기 때문에 기체, 액체, 고체 등 극미량 시료의 편광측정, 저온측정, 고압측정도 가능하다는 장점을 갖고 있다. 또, 일반적인 분광기에 간단한 광학현미경을 부착함으로써 공간분해능 1 μm 으로 국소부의 분석도 가능하여 1990년대 들어서는 라만마이크로프로브(Raman microprobe)라는 명칭이 일반화되기 시작하며 유·무기물질을 가리지 않고 재료전반에 걸쳐 미소영역의 구조해석, 진동해석, 단수명 분자종의 구명 뿐만 아니라 의학, 생물학, 환경과학, 지질학, 광물학, 고고학 등에 광범위하게 응용되어

왔다.²⁾

하지만 고체계에서는 주로 유리질이나 반도체, 초전도체, 유전체 등의 구조해석, 불순물준위, 상전이의 연구 등에 응용되어 왔을 뿐 세라믹스계에의 응용은 그리 흔하지 않은 것이 현실이다. 일반적으로 널리 사용되고 있는 세라믹스는 예외 없이 무거운 양이온과 비교적 가벼운 음이온이 공유/이온결합하고 있으므로 세라믹스재료 내의 미소영역에서의 음이온의 진동특성, 즉 포논(phonon)에 관한 정보를 제공해 주는 라만분광법의 특성을 효과적으로 이용하면 세라믹스계에서도 다른 분석수단에서는 얻을 수 없는 다양한 정보를 얻을 수 있어 최근들어 그 중요성이 주목받고 있다.

본고에서는 우선 라만분광법의 기초와 이론, 라만분광기를 구성하는 각 요소에 대해 기술하고 실제 라만분광법을 세라믹스계에 응용한 예를 소개한다. 이하 본문에서는 다소간의 수식이 출현하지만 이는 최소한의 원리의 이해에 필요불가결한 것으로 이를 바탕으로 라만분광법의 원리를 이해하여 산학연 각계에서 라만분광법을 이용한 세라믹스 연구개발의 저변이 확대되었으면 하는 바람으로 이 글을 시작한다.

2. 라만분광법의 기초

2-1. 레이리산란(Rayleigh scattering) / 라만산란(Raman scattering)

단일 진동수 ν_i 의 레이저광을 물질에 조사하여 입사방향과 다른 방향으로 산란되어 나오는 미약한 광을 분광기를 통해서 관측하면 Fig. 1과 같은 스펙트럼이 얻어진다. 이 산란광의 스펙트럼선의 진동수를 정리하면 ν_i , $\nu_i \pm \nu_1$, $\nu_i \pm \nu_2$, 와 같은 관계가 성립되는 것을 알 수

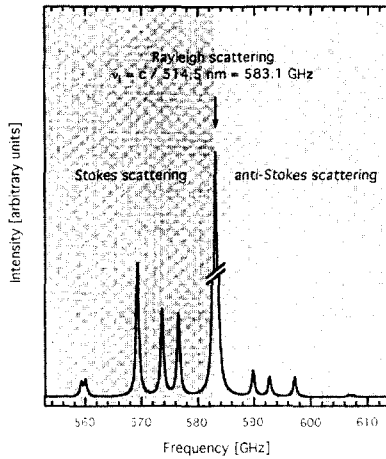


Fig. 1. Ar⁺ 레이저($\lambda = 514.5 \text{ nm}$)를 CCl₄에 조사하였을 때의 산란광 주파수분포.

있다. 입사광과 같은 진동수를 갖는 광산란을 레일리산란(Rayleigh scattering), $\nu_i \pm \nu_R$ ($\nu_R > 0$)의 진동수를 갖는 광산란을 라만산란(Raman scattering)이라고 한다. 특히 라만산란 중에 $\nu_i - \nu_R$ 의 진동수를 갖는 성분을 스톱스(Stokes)산란, $\nu_i + \nu_R$ 의 진동수를 갖는 성분을 안티 스톱스(anti-Stokes)산란이라고 한다. 입사광과 라만산란광의 진동수차를 라만시프트(Raman shift)라고 한다. 라만시프트는 물질의 고유한 성질이며 물질의 여러 운동상태에 대응하는 에너지준위에 관계있는 양이다.

빛의 양자론에 의하면 진동수를 갖는 빛은 아인슈타인(Einstein)의 관계식(식 1)로 주어지는 에너지 E를 갖는 포톤(photon)의 집합체로 볼 수 있다.

$$E = h\nu \quad (1)$$

여기서 h 는 플랑크(Planck)정수이다. 이와 같은 관점에서 보면 광산란은 입사한 포톤과 물질과의 충돌과정이라고 생각할 수 있다. 입사한 포톤과 물질과의 탄성충돌에 의한 산란이 레일리산란, 비탄성충돌에 의한 산란이 라만산란이다. 스톱스산란에서는 입사포톤의 에너지 $h\nu_i$ 와 산란포톤의 에너지 $h(\nu_i - \nu_R)$ 의 차, 즉 $h\nu_R$ 만큼의 에너지를 충돌시 물질에 빼앗긴다. 반면에 안티스톱스산란에서는 $h\nu_R$ 만큼의 에너지를 물질로부터 빼앗는다.

라만산란과정에서 수수되는 에너지는 물질을 산란이 일어나기 전의 상태로부터 산란이 일어난 후의 상태로

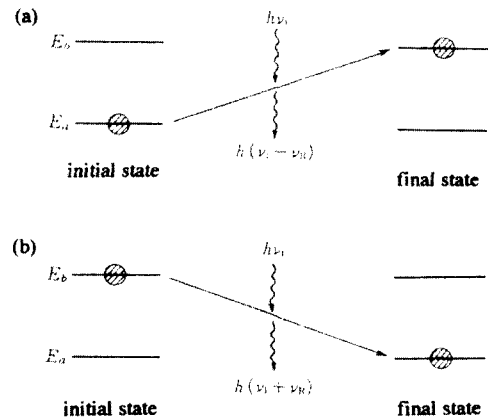


Fig. 2. 라만산란의 2준위 에너지모델. (a) 스톱스라만산란. (b) 안티스톱스라만산란.

천이시키는데 필요한 에너지와 같다. 이 에너지를 천이 에너지라고 한다. Fig. 2와 같은 E_a 및 E_b ($E_a < E_b$)의 2준위 에너지모델을 생각하면, 스톱스산란에서는 최초에 준위 E_a 에 있던 물질이 $h\nu_i$ 의 입사포톤이 $h(\nu_i - \nu_R)$ 의 포톤으로 변환됨에 따라 준위 E_b 로 천이한다. 산란 전후의 에너지는 보존되어야 하므로 식 (2)의 관계가 성립되어야 한다.

$$h\nu_R = E_b - E_a \quad (2)$$

이것이 라만시프트와 물질의 에너지준위를 관계짓는 기본 식이다. 안티스톱스산란에서는 최초에 준위 E_b 에 있던 물질이 입사포톤과의 충돌에 따라 E_a 의 준위로 천이된다. 라만시프트는 식 (2)의 E_a 와 E_b 를 바꾸어 준 식으로 나타내어지므로 음의 값을 갖게된다.

2-2. 라만스펙트럼의 표시

라만스펙트럼은 종축을 산란광의 강도, 횡축을 라만시프트로 한 그림으로 나타내는 것이 일반적이다. 횡축은 왼쪽을 큰 라만시프트로 하는 것이 IUPAC(국제순수응용화학연합)이 정한 표준이다. 이러한 표시방법을 사용하면 적외선 흡수스펙트럼과의 비교도 쉬어진다. 종축의 강도는 특수한 경우를 제외하고는 임의의 스케일로 한다. 이것은 라만산란의 절대강도를 높은 정도로 측정하는 것은 사실상 불가능하기 때문이다. 횡축의 라만

시프트는 여러가지 물리량을 사용하는 것이 가능하지만 가장 보편적으로 사용되는 것은 진동수 ν 를 광속도로 나눈 파수이다.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (3)$$

파수 $\tilde{\nu}$ 는 파장 λ 의 역수이고 1 cm의 거리에 들어가는 파의 수와 같으므로 단위는 cm^{-1} 이다.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

파수 $\tilde{\nu}$ 는 빛이 갖는 운동량에 대응하는 물리량이지만 편의적으로 진동수 ν 또는 에너지 E 의 단위로 보는 경우가 있다. 이 경우 예를 들어 '진동수 또는 에너지가 1000 cm^{-1} 이다'라고 기술하지만, 이는 식 (1) 및 식 (3)에 의해 진동수 ν 또는 에너지 E 를 $\tilde{\nu}$ 로 환산하면 1000 cm^{-1} 이 된다는 것을 의미한다. 라만산란으로 관측되는 파수의 시프트는 $10 \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위이므로 이를 진동수로 환산하면 $3 \times 10^{11} \sim 1.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 에너지로 환산하면 $2 \times 10^{-15} \sim 10^{-12} \text{ erg}$ 와 같이 되어 다루기 어려운 수치가 되어 버린다.

Fig. 1의 예로부터 알 수 있듯이 안티스톡스산란의 강도는 스톡스산란의 그것에 비해 약하며, 그 경향은 라만 시프트의 절대치가 커질수록 현저해진다. 일반적으로 관측되는 라만산란광의 강도는 물질이 시상태에 있는 확률과, 시상태에 있는 물질이 종상태로 천이해서 라만산란이 일어날 확률과의 곱에 비례한다. 많은 경우 후자의 확률은 스톡스산란과 안티스톡스산란에 대해서 동일하다고 근사할 수 있다. 따라서 Fig. 2의 2준위모델에 의하면 안티스톡스 대 스톡스 강도비 (I_{as}/I_s)는 물질이 준위 E_b 에 있을 확률과 E_a 에 있을 확률의 비와 같다. 열평형을 가정하면 이 비는 식 (5)와 같은 볼츠만(Boltzmann) 분포에 의해 주어진다.

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu_R}{kT}\right) \quad (5)$$

여기서 k 는 볼츠만(Boltzmann)정수, T 는 물질의 절대온도이다. 따라서 안티스톡스 대 스톡스의 강도비를 측정

하면 물질의 온도를 구할 수 있다. 한편 상온의 측정에서는 -1000 cm^{-1} 이하의 라만시프트를 갖는 안티스톡스산란광의 강도는 매우 약하기 때문에 사실상 검출 불가능이다. 특수한 경우를 제외하고는 라만스펙트럼은 스톡스산란만을 표시하면 충분하며 실제 이러한 표시법이 쓰여지고 있다. 전술한 온도측정에 관한 것을 제외하면 안티스톡스산란으로부터 얻는 정보는 스톡스산란으로부터 얻는 정보와 동일하기 때문이다.

2-3. 라만분광법의 특징

라만산란은 입사포톤과 산란포톤이 관계하는 2광자과정(two photon process)이므로 두 포톤의 파라미터를 독립적으로 바꾸어 가며 실험할 수 있다. 즉, 입사포톤과 산란포톤의 에너지 또는 편광을 조절함에 따라 다른 분석수단에서는 얻을 수 없는 독특한 정보를 얻을 수 있다. 입사포톤의 에너지를 시료의 전자천이에너지와 일치하도록 조절하면 라만산란의 공명(resonance)효과에 따라 산란단면적이 10^4 배 이상으로 크게 증가한다. 이것이 공명라만효과이다. 또 입사포톤과 산란포톤의 편광을 여러가지 조합으로 측정하면 분자나 결정의 대칭성에 관한 직접적인 정보가 얻어진다. 한편 라만산란이 일어날 확률은 1광자과정인 흡수나 발광에 비교해서 매우 낮으며, 그에 따라 미약한 산란광의 검출이 용이하지 않다는 것은 라만분광법의 단점의 하나일 것이다. 하지만 전술한 공명효과의 이용이나, 강력한 레이저의 출현 및 고감도 멀티채널검출기의 개발에 의해 이러한 문제는 극복되어가고 있다.

여기광원으로써 가시레이저광을 사용하는 것도 라만분광법의 큰 특징중의 하나이다. 가시광을 사용하기 때문에 유리 또는 석영유리 등의 광학소자를 쓸 수 있으며, 또 육안으로 여러가지 광학조정을 할 수 있기 때문이다. 광전자배증관(photon multiplier)이나 멀티채널검출기 등과 같은 고감도의 검출기를 사용할 수 있는 것도 중요한 이점중에 하나이다. 한편 레이저의 단색성, 고휘도, 지향성, 편광특성, 시간특성등은 라만분광용 광원으로써 이상적이라고 할 수 있다. 비선형라만분광법 및 시간분해라만분광법은 레이저의 등장에 의해 비로소 가능하게 된 것으로써, 다른 분석수단의 추종을 불허하는 독특한

분석수단으로써 확립되어 가고 있다. 보다 일반적으로는 크라이오스타트(cryostat)에 의한 저온측정, 다이아몬드엔빌(diamond anvil)에 의한 고압측정, 현미경을 접속한 현미측정등 특수한 환경하 및 시료형태에서의 측정이 가능하게 된 것 등을 들 수 있다. 레이저를 사용하는 데 있어서의 결점으로써는 장치가 고가인 점, 관리 및 유지가 어려운 점 등을 들 수 있지만, 이러한 결점들도 근년의 기술혁신 등에 의해 해소되어 가고 있다.

분자의 진동스펙트럼을 얻는 수단으로써 생각한 경우에, 라만산란과 적외선흡수는 상호간에 상보적인 정보를 제공해 준다. 특히 대칭중심을 갖는 분자의 경우에는 적외선라만스펙트럼의 교차금지법칙이 성립하여, 양자를 모두 측정해야 비로소 완전한 진동스펙트럼을 얻을 수 있다. 또 적외선흡수에서는 극성이 센 관능기(functional group)의 밴드가 현저하게 나타나지만, 라만산란에서는 분극되기 쉬운 분자골격의 진동이 큰 강도로 나타나는 것도 대조적이라고 할 수 있다. 적외선흡수에서 가끔 치명적인 장애가 되는 수분의 영향은, 라만산란에서는 전혀 문제가 되지 않는다. 이는 생물, 화학, 또는 의학등의 분야에 응용할 때 매우 유리한 조건이 된다. 또 장년에 걸쳐 축적되어온 라만스펙트럼의 데이터베이스나 기준진동계산의 기반을 갖고 있는 것도 라만분광법의 장점의 하나로 들 수 있다.

3. 라만분광법의 실제

3-1. 장치

3-1-1. 레이저광원

최근의 고체레이저의 기술혁신, 특히 Nd:YAG 레이저 또는 각종 반도체레이저와 효율 높은 파장변환소자의 개발 등에 의해 라만분광법에 고체레이저가 사용되는 경우도 드물지는 않게 되었지만, 현재 라만분광용 광원으로써 가장 널리 쓰이는 것은 기체레이저의 일종인 Ar⁺레이저라고 할 수 있다. 이하에서는 라만분광법예의 응용상 중요한 레이저의 제성질에 대해서 기술한다.

레이저의 발진선폭은 주파수안정화한 단일주파수레이저의 10⁻⁴ cm⁻¹ 이하로부터 광역발진시킨 색소레이저

의 100 cm⁻¹ 이상에 까지 레이저활성물질의 종류 또는 공진기의 구성에 따라 폭 넓은 값을 가진다. 라만분광용 광원으로써의 필수조건은 발진선폭이 원하는 분해능보다 작아야 한다는 것이다. 응축상의 진동라만스펙트럼을 관측하는 통상의 측정 수 cm⁻¹ 의 분해능으로 충분할 때가 많다. 따라서 0.1 ~ 1 cm⁻¹ 정도의 선폭의 레이저이면 문제가 없다. 반도체레이저나 엑시머(excimer)레이저 등의 예외를 제외하면 거의 모든 기체레이저 또는 고체레이저는 이 조건을 만족한다. 파장가변 색소레이저는 복굴절필터 또는 에탈론 등에 의해 파장선택을 한 후에 발진선폭을 1 cm⁻¹ 이하로 제한시켜 놓을 필요가 있다. 기상 및 저온 고상 등에서의 같이 뾰족한 피크를 갖는 물질의 라만측정에서는 보다 더 좁은 선폭의 레이저가 필요할 때가 있다. 이러한 경우에는 협역대 에탈론을 공진기내부에 넣어 단일종모드로 발진시킨 Ar⁺레이저 또는 색소레이저를 사용한다. 이러한 레이저들은 10⁻³ cm⁻¹ 이하의 발진선폭이 쉽게 얻어진다.

레이저의 발진은 원리적으로 편광, 비편광, 어느 것이나 가능하다. 대부분의 연속발진기체레이저와 같이 공진기내에 브류스터(brewster)각의 창이 붙어 있는 방전관을 넣어 놓은 구조에서는 99% 이상의 직선편광의 출력이 얻어진다. 고체레이저에서도 로드(rod)단면을 브류스터각으로 하거나 공진기내에 편광소자를 넣어 놓음에 따라 편광출력을 얻을 수 있다. 편광라만측정에서는 광원의 편광도 이외의 요소가 측정정도를 결정하는 경우가 대부분이므로 연속발진 기체레이저로부터의 편광출력을 그대로 측정에 사용하는 경우, 또는 보다 더 높은 정도의 편광측정에서는 글랜툰슨(Glan-Thomson)프리즘과 같은 종편광 출력의 것과 횡편광 출력의 것 등이 있지만, 라만분광의 여기광원으로써 사용하는 경우에는 그 어느 경우에도 전기벡터가 관측방향과 수직이 되도록 광학배치를 할 필요가 있다.

3-1-2. 분광기 및 집광광학계

일반적으로 분광기의 성능을 평가하는 데 사용되는 양은, 분해능과 밝기이다. 라만분광에서는 여기에 덧붙여 미광제거도가 매우 중요한 인자가 된다. 또 분광기에는 싱글채널(single-channel)검출용의 모노크로메터

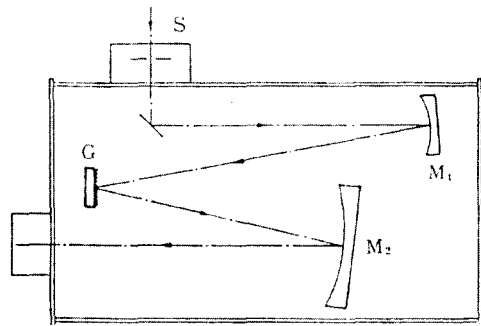


Fig. 3. 싱글모노크로메터의 광학배치도.

(monochromator)와 멀티채널(multi-channel)검출용의 폴리크로메터(polychromator, 분광사진기)의 두 종류가 있다. 전자는 출사슬릿(slit)을 통한 빛만을 검출하는 분광기로써, 회절격자를 회전함에 따라 파수소인을 행한다. 후자에서는 출사슬릿을 이용하지 않고, 초점면상에서 공간적으로 분해된 스펙트럼을 멀티채널광검출기로 동시에 측정한다. 이하에서는 양자의 공통사항에 대해 간단히 기술한 후 각각의 특징에 관해 기술한다.

3-1-2-1. 밝기

분광기의 밝기, 즉 빛을 어느정도 유효하게 이용할수 있는가의 척도는 F 값으로 나타내어진다. F 값은 원래 카메라의 렌즈계에서 정의된 것으로

$$F = \frac{f}{D} \quad (6)$$

와 같은 관계가 성립한다. 여기서 f 는 렌즈의 초점거리, D 는 직경이다. 분광기의 경우에는 f 로써 콜리메터(collimator)거울의 초점거리, D 로써 정방향 회절격자의 한 변의 길이 L 로부터

$$\frac{1}{4} \pi D^2 = L^2 \quad (7)$$

에 의해 구해진 유효직경이 사용될 때가 많다. F 값이 작을수록 분광기는 밝다. 즉 분광기에 들어온 빛을 유효하게 사용한다. 라만분광에서 일반적으로 사용되는 분광기의 F 값은 5~10이다.

3-1-2-2. 싱글모노크로메터(single-monochromator) / 폴리크로메터(polychromator)

Fig. 3는 전형적인 싱글분광기의 광학배치도이다. 이와 같이 두 개의 오목거울과 평면회절격자를 이용한 광학배치를 체르니터너(Czerny-Turner)형이라고 한다. 입사슬릿 S 로부터 들어온 빛은 콜리메터거울 M_1 에 의해 평행광선으로 되어 회절격자 G 에 입사하여, 파장에 따라 다른 각도를 갖는 평행광선으로 회절된다. 이 평행광선은 카메라거울 M_2 에 의해 결상된다. 이때 M_2 에 다른 각도로 입사한 빛은 공간적으로 다른 위치에 상을 만들므로, 파장이 다른 빛의 상은 한 개의 곡면상에 분포하게 된다. 이 곡면을 초점면이라고 한다. 카메라거울에의 입사각도가 크게 틀리지 않는 경우에 초점면은 근사적으로 평면으로 볼 수 있다. 따라서 초점면상에 공간분해능을 갖는 멀티채널광검출기 또는 사진건판을 놓아두면, 다른 파장의 빛을 동시에 검출할 수 있다. 이 때 분광기는 폴리크로메터로써 사용된다. 초점면상의 한 곳에 출사슬릿을 놓아두면, 단일파장의 빛 만을 나오게 할 수 있다. 이것이 모노크로메터로써, 회절격자를 회전시켜 회절각의 회절각을 변화시킴에 따라 출사슬릿을 통과하는 빛의 파장을 소인한다. 모노크로메터의 경우에는 카메라거울 M_2 는 일정한 각도의 회절광만을 결상시키면 되므로 그 크기는 M_1 과 같은 것으로 충분하다. 한편 폴리크로메터에서는, 다른 각도의 회절광을 초점면상에 결상시킬 필요가 있기 때문에, M_1 보다 대형의 카메라거울이 사용된다. 또, 초점면상에서의 수차를 작게하기 위해, M_1 과 M_2 에 초점거리가 다른 구면경을 사용한다. 일반적으로 폴리크로메터에 출사슬릿을 붙여서 모노크로메터로 사용하는 것은 문제가 되지 않지만, 모노크로메터를 폴리크로메터로 사용할 때는 초점면상의 상의 찌그러짐에 주의하여야 한다.

기체시료등 난산란광이 적은 시료를 측정하는 경우를 제외하면, 싱글분광기만으로는 라만분광용으로 부적절하다. 전술한 바와 같이 싱글분광기의 미광제거도가 불충분하기 때문이다. 이를 위해 여러가지 미광제거필터가 고안되어있다. 예를 들어 요소기체의 빠른 흡수를 이용한 요소필터, 직경이 같은 폴리스티렌구의 콜로이드의 회절현상을 이용한 콜로이드필터, 색소의 회합체

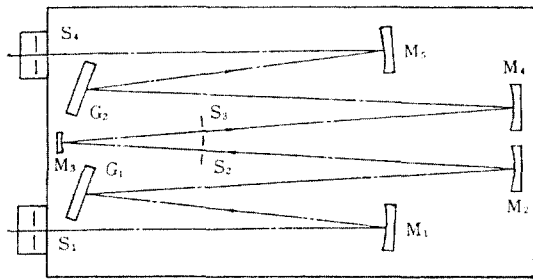


Fig. 4. 더블모노크로메터의 광학배치도.

의 빠른 흡수를 이용한 J회합체필터 등이 있지만 일반적으로 사용되는 단계에는 다다르지 못한다. 이러한 미광제거필터의 개발은 라만분광의 장래발전에 불가결한 것으로, 예를 들어 Fourier변환분광법의 라만분광법의 응용여부도 필터의 개발에 걸려 있다고 해도 좋다. 만약 $\delta \tilde{\nu} = 20 \text{ cm}^{-1}$ 에서 $I_s/I_0 = 10^{-5}$ 정도의 미광제거필터가 있으면 이것과 싱글분광기와의 조합으로 더블분광기를 사용할 필요가 없게 된다.

3-1-2-3. 다중모노크로메터

싱글모노크로메터를 두 개 연결한 것이 더블모노크로메터, 세 개 연결한 것이 트리플모노크로메터이다. Fig. 4은 더블모노크로메터의 일례이다. 통상의 모노크로메터에서는 제 일단계의 모노크로메터의 출사슬릿이 제 이단계의 모노크로메터의 입사슬릿이 되지만, 그림은 이것을 별개의 것으로 함에 따라 트리플모노크로메터만큼의 미광제거도를 달성하고 있다. 다중모노크로메터의 장점은 뛰어난 미광제거도에 있지만, 단점으로써는 두 개 또는 세 개의 회절격자를 동기해서 정확하게 같은 각도로 회전시켜야 하기 때문에 매우 높은 기계적 정도가 요구되어 고가로 되는 것, 또 분광기 전체로써의 효율이 낮아진다는 것 등을 들 수 있다. 이러한 단점들은 더블모노크로메터보다도 트리플모노크로메터의 경우 더욱 현저하게 된다. 다중모노크로메터는 중간슬릿을 넓게 옆으로써 폴리크로메터로써 사용할 수 있다. 그러나 이 경우, 다중모노크로메터의 장점인 뛰어난 미광제거도는 사라져 버리기 때문에 역으로 그 단점만이 강조되는 사용법이 되어 버린다. 이러한 딜레마를 해소하기

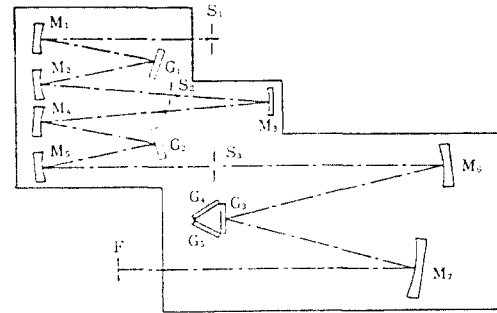


Fig. 5. 트리플폴리크로메터의 광학배치도.

위해 설계된 것이 트리플폴리크로메터이다. Fig. 5과 같이 차분산형 더블분광기와 싱글폴리크로메터를 조합한 것이 트리플폴리크로메터이다.

입사광은 먼저 \$G_1\$에서 분산되어 \$M_2\$에 의해 \$S_2\$에 결상된다. \$S_2\$의 폭을 적당히 설정함에 의해, 특정한 파수, 예를 들어 $\tilde{\nu}_1$ 으로부터 $\tilde{\nu}_2$ 까지의 빛만이 \$S_2\$를 통과하게 하는 것이 가능하다. \$S_2\$상의 상은 \$M_3\$에 의해 결상되어, 제 2단계의 분광기에 들어간다. 여기서 \$G_2\$는 \$G_1\$과 역방향으로 되어있기 때문에, \$G_1\$에서 분산된 빛을 정확히 거꾸로 되돌려 놓는 역할을 한다. 그 결과 \$S_3\$에서는 $\tilde{\nu}_1$ 으로부터 $\tilde{\nu}_2$ 까지의 빛이 겹쳐진, 부분적인 백색광의 상이 맺어진다. 즉, \$G_1\$과 \$G_2\$, \$M_1 \sim M_2\$는 $\tilde{\nu}_1$ 으로부터 $\tilde{\nu}_2$까지의 파수의 빛만을 투과하는 밴드패스필터(band pass filter)의 역할을 한다.$

\$S_3\$ 이후에는 Fig. 9에 보인 싱글폴리크로메터와 똑같다. \$S_3\$는 싱글폴리크로메터의 입사슬릿에 해당됨과 동시에, 미광제거의 관점에서는, 다중폴리크로메터의 중간슬릿의 역할을 한다. 이러한 의미에서 Fig. 11에 보인 폴리크로메터는 더블모노크로메터의 미광제거도와 싱글폴리크로메터의 분산능을 갖는다고 할 수 있다. 이러한 폴리크로메터는 범용의 멀티채널 라만분광계용으로 적합하다. 그 단점으로써는 다중모노크로메터와 같이 회절격자를 세 개 사용하기 때문에 고가인 점과 투과효율이 낮은 것, 광학계가 복잡하게 되기 때문에 여러가지 조정이 필요하다는 것 등을 들 수 있다.

3-1-2-4. 집광광학계와 F매칭(matching)

시료로부터 조사되는 라만산란광을 집광하여 분광기

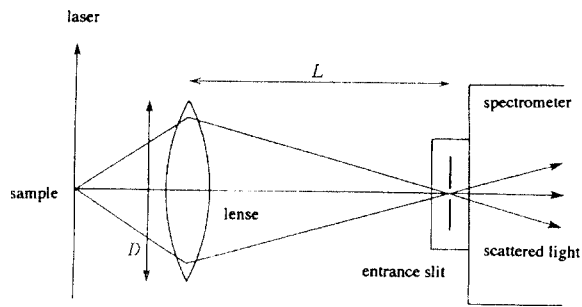


Fig. 6. 집광광학계.

의 입사슬릿으로 유도하는 일련의 광학소자들을 집광광학계라고 한다. 가장 일반적인 집광광학계는 한 개의 볼록렌즈를 사용해서 시료의 상을 입사슬릿상에 만드는 것이다. (Fig. 6) 이때 집광계의 F 값은 렌즈로부터 입사슬릿까지의 거리 L 과 렌즈의 직경 D 와의 비 L/D 로 주어진다. 집광광학계의 F 값이 분광계의 F 값과 일치할 때 전체로써의 광학적 효율이 최대가 된다. 이를 F 매칭이라고 한다. 만약 집광광학계의 F 값이 분광기의 그것보다 크면, 분광기의 회절격자면의 일부분만이 쓰여지며, 그 반대의 경우에는 집광된 빛의 일부만이 검출기에 도달하기 때문에 전체적인 광학적 효율은 떨어지게 된다.

3-1-3. 검출기

광검출기는 광의 강도를 전기신호로 변환하는 장치로써, 공간분해능의 유무에 의해 싱글채널형과 멀티채널형으로 대별된다. 후자는 일정한 유효면내에 입사하는 포톤의 총수를 검출하는 것으로 공간분해능을 가지지 않는다. 후자는 1차원 내지 2차원의 공간분해능을 가지고 있어 포톤의 공간분포를 측정한다. 분광광도계의 검출부로써 쓰여지는 경우에, 전자는 모노크로메터와, 후자는 폴리크로메터와 조합해서 사용된다. 라만분광에서는 싱글채널검출에는 광전자배증관이 사용된다. 광전자배증관의 감도가 극단적으로 저하하는 근적외(near-infrared) 영역에서는 게르마늄(germanium)등의 반도체 검출기가 사용되는 경우도 있다.

라만분광에 응용되는 멀티채널검출기에는 여러종류가 있다. 1차원의 공간분해능을 갖는 포토다이오드어레이(photodiode array, PDA), 2차원의 공간분해능을 갖

는 실리콘 활상관(silicon intensified target, SIT), 전하결합소자(charge coupled device, CCD), 또는 위치검출기(position sensitive detector) 등이 있다. 이것들은 그 자신만으로는 라만분광에서 필요로 하는 감도를 갖고 있지 않다. 따라서 전단계에 이미징인텐시파이어(image-intensifier, II)를 연결하여 광이득의 제고를 도모하거나, 액체 질소 정도의 저온으로 하여 열잡음을 감소시킨 뒤 장시간 적산에 의해 검출효율의 제고를 도모하지 않으면 안된다. 하지만 동시측광의 이점(Fellgett's advantage)에 의한 고속성, 반복적산에 의한 높은 검출효율, 펄스레이저의 응용성 또는 차스펙트럼등의 데이터처리의 용이성 등, 본질적으로 중요한 모든 점에 있어서 멀티채널검출기가 싱글채널검출기보다 유리하다는 것은 명백한 사실이다. 광전자배증관에 의한 싱글채널검출은 100 피코(pico)초 이하의 초고속계이트검출이나 10^4 이상의 넓은 선형응답성이 요구되는 특수한 경우에 한해서 쓰여지고 있다.

3-2. 시료조사광학계

라만분광법은 시료의 형태에 따른 제한이 적은 이점도 갖고 있기 때문에, 다른 분석수단에서 예를 볼수 없을 정도로 광범위한 응용범위를 갖는다. 이를 바꾸어 이야기하면, 시료의 형태에 따라 적절한 시료조사광학계(시료셀, 레이저광집속광학계, 산란광집속광학계)를 선택할수 있다는 것을 의미한다. 이하에서는 여러가지 시료형태에 따른 기본적인 시료조사광학계에 대하여 기술한다.

3-2-1. 기체시료

기체의 밀도는 액체나 고체에 비해 몇자리수 정도 작으므로, 같은 여기조건하에서 측정한다고 하면 기체로부터의 라만산란강도는 액체나 고체에 의한 그 것보다 몇자리수 정도 작게 된다. 통상의 분광계로 통상의 방법으로 기체를 측정하면, 라만산란포톤의 수는 검출기의 검출한계 정도이거나 그 이하로 되어버린다. 즉, 통상의 방법으로는 양질의 기체의 라만스펙트럼을 얻을수 없으므로 여기의 효율을 제고시키기 위해 특수한 장치가 필요하다. 이하에 그 대표적인 두 가지 방법에 대해 기술한다.

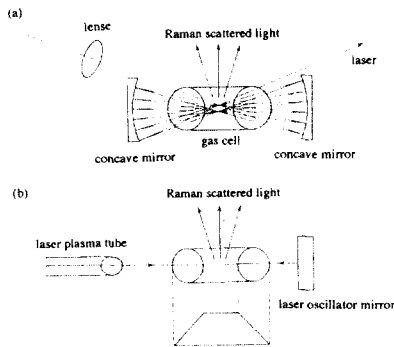


Fig. 7. 기체시료의 여기방법. (a) 다중반사법, (b) 레이저 공진기내 여기법.

3-2-1-1. 다중반사법

기체중에서 빛의 손실이 적은 것을 이용하여, 동일한 레이저빔을 시료중에서 수회 왕복시켜 여기의 효율을 높이는 것이 다중반사법이다. (Fig. 7(a)) 곡률반경 R 인 구면경 두장을 $2R$ 만큼 떨어뜨려 놓고, 곡률중심으로부터 조금 떨어진 점을 통해서 레이저빔을 입사하면, 두장의 구면경에 의한 교차반사에 의해 빔의 초점이 곡률 중심 부근의 일직선상(관측방향으로부터 보면 한점)에 온다. 시료가스셀은 양단의 창면을 브류스터각으로 해 놓아 반사에 의한 손실을 최소한으로 억제한다. 다중반사법의 효율은 한 번의 반사에 따른 손실에 의해 결정된다. 만약 그 손실이 5%이라면, 다중반사에 의한 여기효율의 증대율은 최대 20이다. 이는 공비 0.95의 무한등비 급수와 같다.

3-2-1-2. 레이저 공진기내 여기법

일반적으로 레이저공진기 내부에는 밖으로 나오는 출력파워보다 훨씬 큰 파워를 갖고 있다. 예를 들어 투과율 5%의 출력경을 사용하는 레이저에서, 공진기내의 파워는 출력의 20배에 달한다. Fig. 7(b)와 같이 공진기를 확장해서 공진기 내부에 가스셀을 놓아 둬에 따라 여기 효율을 높일 수 있다. 이 경우도 반사에 의한 손실을 억제하기 위해 가스셀의 창면을 브류스터각으로 해 놓을 필요가 있다. 이 방법은 특수한 광학소자를 필요로 하지 않는다는 장점이 있지만, 레이저공진기의 구조에 따라서는 복잡한 개조를 필요로 할 때도 있다. 한편 공진기내의 빔을 집속하는 것도 곤란하다는 단점도 있다.

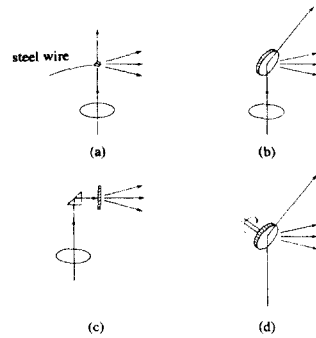


Fig. 8. 고체시료의 여기방법. (a) 단결정, (b) 정제성형법, (c) 전산란법, (d) 회전법.

3-2-2. 액체시료

용액 및 액체의 측정에는 여러 가지 형태의 측정 셀이 이용되지만, 가장 간단한 셀은 투명한 유리앰플이다. 투명한 유리앰플에 액체시료를 넣고 레이저를 조사하여 직각 또는 180° 로 산란되는 산란광을 집속한다.

3-2-3. 고체시료

고체시료의 측정에서는 시료표면에서의 레이저광의 난반사가 라만산란광과 동시에 분광기에 들어가기 때문에, 액체나 기체의 경우에 비해 분광기내에서의 미광의 영향이 현저하게 나타난다. 전술한 바와 같이 미광제거도가 낮은 싱글분광기는 고체시료에는 부적절하기 때문에, 더블이나 트리플의 다중분광기를 이용할 필요가 있다. 또, 여기레이저의 발전선인 자연방출선(기체레이저의 경우에는 방전관중의 플라즈마로부터의 발광선, 색소레이저에서는 동조파수이외의 연속적 발광 등)의 난반사가 라만산란과 같은 신호를 발생하기 때문에 폭이 좁은 간섭필터 또는 소형분광기를 통해 이를 제거하는 것이 필요하다.

3-2-3-1. 단결정시료

단결정시료는 그 크기가 1 mm 정도 이상이면 Fig. 8와 같이 유리봉이나 금속봉의 선단에 접착제로써 고정시켜, 통상의 측정계에서 용이하게 측정할 수 있다. 보다 작은 단결정시료도 현미러만법에 의해 측정할 수 있다.

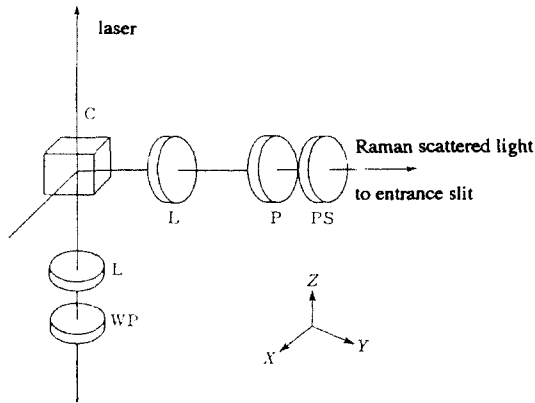


Fig. 9. 편광측정을 위한 광학계.

3-2-3-2. 분말시료

분말시료의 측정법에 관해서는 여러관점으로부터 비교 검토되어 왔지만 모두 그 방법에 일장일단이 있어, 상황에 따른 적절한 방법의 선택이 필요하다. 캐필러리법은 액체캐필러리셀과 마찬가지로, 분말시료를 유리캐필러리에 채워 넣어 측정하는 방법이다. 이 방법은 가장 손쉬운 방법이고, 필요로하는 시료의 양도 적지만, 시료표면으로부터의 난반사와 아울러 유리캐필러리로 부터의 산란광도 방해되는 것이 결점으로 들 수 있다. 정제성형법에서는 분말을 압축, 성형해서 정제를 만들어, 그것을 측정시료로 한다. 압축, 성형하기 때문에 시료의 밀도가 높아지는 이점이 있지만, 10 mg 정도의 시료가 필요하다는 단점이 있다. 가장 보편적인 측정법으로써는 정제면에 대해서 레이저광을 30° 정도의 각도로 입사시켜, 레이저빔과 90° 방향으로 산란되는 빛을 집광한다. 이때 레이저광의 정제면에서의 난반사가 집광계에 들어가지 않는 범위내에서 입사각을 조절하여 최적의 조건을 찾는다.

3-3. 편광측정

전술한 바와 같이 편광측정은 라만분광법에 있어서 기본적인 중요한 응용측정이며, 다른 분석수단에서는 얻을 수 없는 귀중한 정보의 제공원이라고 할 수 있다. Fig. 9는 편광측정에 필요한 시료조사 및 집광광학계이다. 여기 레이저광은 순도 높은 편광이어야 한다. (> 99%) 통상의 측정에는 여기 레이저광의 전기벡터가 x축과 일

치하도록 광학배치를 하지만, 단결정시료의 측정 등에 있어서는 y축방향으로 편광된 레이저광이 필요한 경우도 있다. 이를 위해서는 1/2 파장판(광축과 각도 θ 만큼 기울어진 편광을 입사시키면, 편광면이 2θ 만큼 회전한 출력광을 출력한다.) 등의 편광면 회전을 이용하면 편리하다. 단결정시료의 경우에는 각면을 연마해서 난반사를 최소한으로 억제해야 하며, 또 액체시료의 경우에는 각형셀을 이용하여 각형셀의 표면에서의 반사율이 편광특성을 갖지 않도록 하는 것이 중요하다. 높은 정도로 편광측정을 행하는 경우에는 시료와 집광렌즈의 사이에 조리개를 넣어 집광입체각을 조절하는 것이 바람직하다. 이 때 집광입체각을 작게할수록 편광측정의 정도는 높아지지만 스펙트럼의 S/N은 저하되기 때문에 적절한 측정조건을 찾아야 한다. 집광렌즈의 뒤에 검광자를 두어, 산란의 편광성분을 x성분(//)과 z성분(⊥)으로 나누어 관측한다. 검광자의 뒤에는 편광해소자를 놓아 분광기의 편광특성의 영향을 제거한다. 단결정의 편광 측정에는 편광면회전자와 검광자의 조합에 의해 Z(XX)Y, Z(XZ)Y, Z(YX)Y, 및 Z(YZ)Y와 같은 네 종류의 측정을 하는 것이 가능하다.

3-4. 라만마이크로프로브(Raman microprobe)

물리학, 화학, 생물학, 의학, 재료과학 등 기초과학에서는 물론 공업적인 분야에서도 중요한 0.1 ~ 100 μm 크기의 미소입자 또는 미소영역에 관한 정보를 얻는 기술을 흔히 micro-analysis라고 한다. 가장 전통적인 micro-analysis는 광학현미경이나 전자현미경에 의한 형태관찰이라고 할 수 있다. 이에 덧붙여 1960년대에 들어서는 원소분석을 행할 수 있는 EPMA, SAM, SIMS 등이 개발되었다. 한편, 미소영역의 단순한 형태관찰이나 원소 분석에 그치지 않고 원소의 결합상태 또는 존재상태 등에 관한 정보를 얻고자 하는 노력이 끊임없이 계속되었다. 그러나 오래전부터 있어왔던 자외부 또는 가시부의 흡수/발광 및 적외 흡수를 검출하는 현미분광 및 결정구조 연구를 위한 x-ray micro-diffraction 등은 그 원리상 얻을 수 있는 공간분해능이나 정보의 질 등이 만족스럽지 못하여 본격적으로는 사용되지 않고 있다.

라만마이크로프로브는 1975년경에 France Lille대학

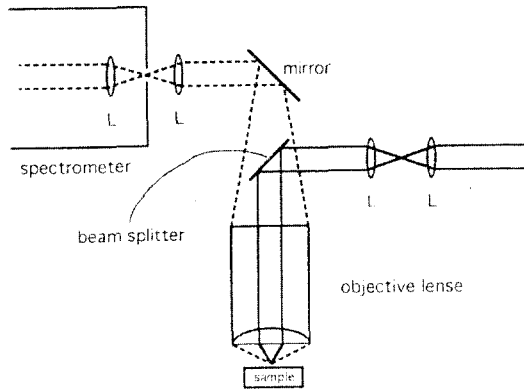


Fig. 10. 라만마이크로프로브의 원리.

의 Delhaye 및 미국 NBS의 Rosasco 등에 의하여 각각 독립적으로 제안되었다. 그 기본원리는 광원인 레이저의 고휘도·지향성을 이용한 것으로 지극히 단순하여 Fig. 10과 같이 광학현미경을 통해 레이저를 시료에 조사하고 산란광도 역시 광학현미경으로 포집하여 분광기에 입사시킨 후 분광·검출하는 것이다. 라만마이크로프로브는 다음과 같은 점에서 다른 micro-analysis 기법과 차별화 된다. i) 분자 / 결정구조에 관한 상세한 정보를 얻을 수 있다. 즉, 단순한 원소분석이나 화합물을 밝혀내는데 그치지 않고 결정구조 또는 수소결합의 상태, 분자간 상호작용의 크기, 배향의 존재유무 등을 알 수 있다. ii) 상압, 대기중에서 측정하며 시료의 전처리과정이 전무하다. 고진공이 불필요하므로 장치가 소형·저가화되고 손쉽게 대량의 시료를 대상으로 분석할 수 있어 공업적인 응용에도 유용하다. iii) 비파괴분석이다. iv) 광을 이용하기 때문에 절연체에서도 charge-up이 문제되지 않는다.

기본적으로 라만마이크로프로브는 전절에서 기술한 어느 분광기이나 광학현미경을 부착하고 몇 개의 빔스플리터(beam splitter) 및 볼록렌즈를 사용하여 시료에 레이저를 입사하여 산란광을 포집하는 광학계를 첨가하면 구성될 수 있다. 근년에는 France의 Dilor, Jobin-Yvon, 일본의 JASCO, 영국의 Renishaw, 미국의 Spex사 등에서 각사의 독특한 노하우를 살려 싱글, 더블 및 트리플 폴리카로메터에 최적의 검출기, 시료조사광학계, 광학현미경 등을 부착한 라만마이크로프로브를 시스템으

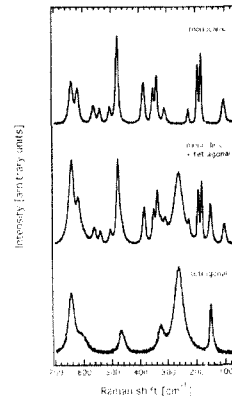


Fig. 11. 단사정, 정방정 및 단사정 + 정방정 지르코니아의 라만스펙트럼.

로 시판하고 있다.

4. 라만분광법과 세라믹스

4-1. 응력유기상변태

일반적인 산화물계 세라믹스에 비해 월등한 파괴인성을 갖는 Y-TZP(Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals)는 상온에서 준안정상으로 존재하는 정방정상이 크랙전파의 에너지를 흡수하며 단사정상으로 상변태하는 것에 기인한다고 알려져 있다.(transformation toughening) 이에 대한 직접적이고도 명확한 실험적 근거는 라만분광법에 의해 얻어졌다.³⁾

Fig. 11은 단사정, 정방정이 혼합된 지르코니아의 라만스펙트럼이다. 180 및 192 cm^{-1} 에 존재하는 강한 더블렛이 단사정상의 특징으로 이 더블렛과 정방정상의 148 cm^{-1} 에 존재하는 밴드와의 강도비(x_m)으로부터 단사정분율을 0.1%까지 구할 수 있다. $[c_m = \{0.19 - 0.13/(x_m - 1.01)\}^{1/2} - 0.56]$ ⁴⁾ Fig. 12은 2.8 mol% Y-TZP 소결체에 다이아몬드팁으로 압력을 가했을 때 유기된 크랙 주위를 라만마이크로프로브로 스캔한 라만맵(Raman map)이다.⁵⁾ 대부분의 시판 라만마이크로프로브에는 X-Y 전동스테이지 기능이 있어 위와 같은 맵핑(mapping)을 손쉽게 행할 수 있다.

4-2. 산소자기확산계수

세라믹스계에서 중요한 거의 모든 물리·화학적 현상.

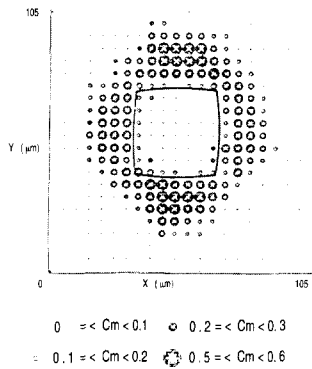


Fig. 12. 2.8 mol% Y-TZP 소결체에 다이아몬드립으로 압력을 가했을 때의 라만맵.

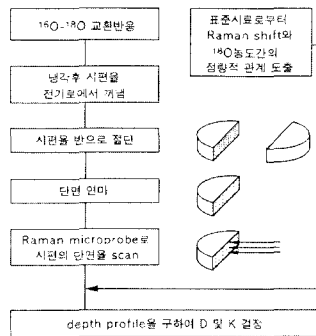


Fig. 13. 라만분광법으로 산소자기확산계수를 구하는 방법.

즉 고상반응, 소결, 소성변형, 이온전기전도도, 입자성장, 크립(creep) 등은 확산지배 과정(diffusion controlled process)이므로 재료 내에서의 확산속도를 파악하는 것은 재료의 어느 성질보다 앞서 밝혀져야 할 사항이다. 라만마이크로프로브를 이용하여 ^{18}O 을 추적자로 하여 일정온도에서 일정시간 ^{16}O - ^{18}O 교환반응시킨 후의 세라믹스재료 표면으로부터의 ^{18}O 농도 depth profile을 구할 수 있다. (Fig. 13) 이는 산소원자가 간여하는 진동의 라만밴드의 라만시프트 값과 ^{18}O 농도 간에는 직선적인 관계식이 성립하기 때문에 가능한 것이다. 예를 들어 Y-TZP의 경우 Fig. 11의 라만스펙트럼에서 644 cm^{-1} 라만밴드의 라만시프트 값과 ^{18}O 간에는 다음과 같은 직선적인 관계식이 성립한다. [Raman shift (cm^{-1}) = 643.991

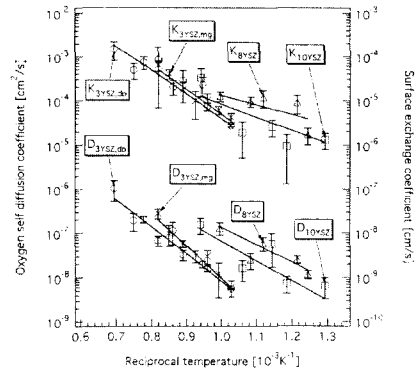


Fig. 14. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 에서 라만분광법으로 구한 산소자기확산계수 및 표면교환반응계수.

- $0.3 \times ^{18}\text{O content (\%)}^{6)}$ 뿐만 아니라 ^{16}O - ^{18}O 교환반응이 일어나는 동안 반응시간에 따른 분위기가스 중의 $^{18}\text{O}_2$ 농도변화를 역시 라만분광법으로 구할 수 있다.⁷⁾ 이러한 depth profile 및 time profile로부터 각각 독립적으로 산화물내에서의 산소자기확산계수 및 표면교환반응계수를 구할 수 있다. Fig. 14은 여러가지 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 에서 위의 방법으로 구한 산소자기 확산계수 및 표면교환반응계수이다.

4-3. 완화형강유전체

$\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 의 일반식을 갖는 Pb계 유전체 세라믹스의 유전특성은 B' 과 B'' 이온의 배열구조에 매우 민감하다. B' 과 B'' 이온이 완전질서배열 또는 완전무질서배열을 할 경우에는 정상강유전성을 나타내지만 50 nm 이하의 단거리 영역에서만 질서배열을 할 경우에는 완만형상전이, 넓은 온도범위에서의 큰 비유전율, 인가전압의 주파수에 따른 유전완화현상 등으로 특징지워지는 완화형강유전성을 나타낸다. 이러한 단거리 질서배열구조는 투과전자현미경을 이용한 제한시야회절상 등으로 분석되어 왔는데(Fig. 15), 라만스펙트럼의 800 cm^{-1} 밴드를 정량적으로 해석하면 질서배열의 정량화(Fig. 16)는 물론 일반적인 투과전자현미경으로도 관측할 수 없는 10 nm 이하의 나노질서배열구조도 분석할 수 있음이 밝혀졌다.^{8,9)}(Fig. 17)

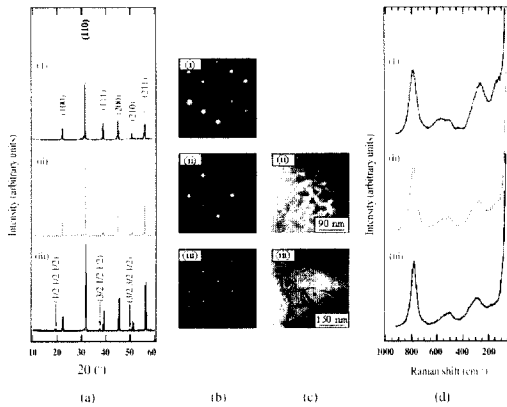


Fig. 15. La^{3+} 이 (i) 0, (ii) 10, (iii) 20 mol% 도핑된 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 (a) XRD패턴, (b) SAED패턴, (c) CDF상 및 (d) 라만스펙트럼.

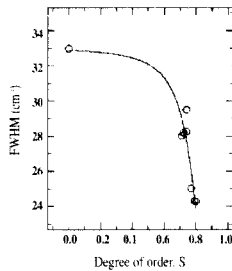


Fig. 16. 희토류원소가 0~20 mol% 도핑된 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 800 cm^{-1} 라만밴드 반치폭 대 질서배열도(S).

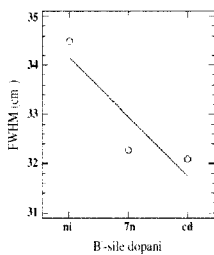


Fig. 17. Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등이 20 mol% 도핑된 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 의 800 cm^{-1} 라만밴드 반치폭.

5. 맺음말

본고에서는 지면관계상 라만분광법을 세라믹스에 응용한 가장 대표적인 예를 세계만 들었다. 하지만 라만분광법은 이미 탄소재료의 분석수단으로 확립되어 공업적으로도 응용이 되는 단계에 있으며 이제 태동단계에 있는 나노재료의 분석에 대한 연구사례도 보고되기 시작하는 등 그 응용가능성은 지대하다. 세라믹스 기초과학은 물론 공업적인 분야에서도 라만분광법의 이점을 충분히 살릴 수 있는 활발한 연구개발이 기대된다.

참고 문헌

1. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
2. R. J. H. Clark and R. E. Hester, *Advances in infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 1~12, Wiley, NY (1975~1985).
3. D. R. Clarke and F. Adar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 284-88 (1982).
4. B.-K. Kim et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 669-71 (1997).
5. S. Kudo et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **94**, 737-41 (1986).
6. B.-K. Kim et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2648-52 (1994).
7. B.-K. Kim et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2119-22 (1993).
8. B.-K. Kim, *Mater. Sci. Eng. B*, **94**, 102-105 (2002).
9. 우병철 외 3인, 한국세라믹학회지, 투고중 (2002).



김 병 국

- 1986년 서울대학교 공과대학 무기재료공학과(공학사)
- 1988년 서울대학교 대학원 무기재료공학과(공학석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과(공학박사)
- 1990년 (財)神奈川科學技術(助)
- 1995년 카데미- 極限分子計測プロジェクト 연구원
- 1995년 Pennsylvania State University, MRL, Post-Doc
- 1996년 한국과학기술연구원(KIST)
- 현재 재료연구부 책임연구원