



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0078108

(43) 공개일자 2015년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/65 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0167218

(22) 출원일자 2013년12월30일

심사청구일자 2013년12월30일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

최석호

경기 수원시 영통구 매영로 366, 726동 1103호 (영통동, 살구골7단지아파트)

신동희

충남 천안시 서북구 입장면 하장2길 19,

김성

경기 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 1103호 (영통동, 영통이-편한세상)

(74) 대리인

특허법인가산

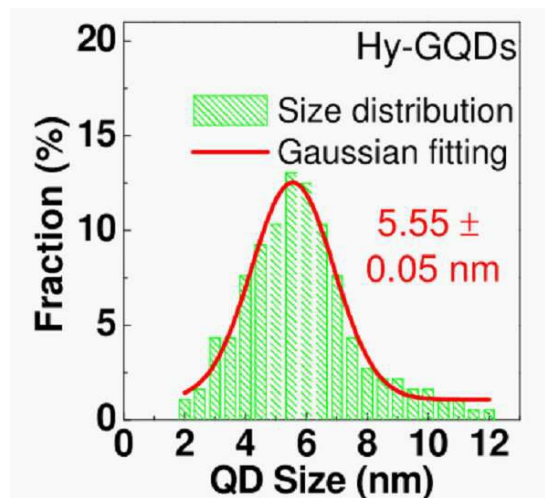
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 n형 그래핀 양자점 및 질소 도핑에 의하여 n형 그래핀 양자점의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 베어(bare) 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하는 단계; 및 결과물을 열처리하는 단계;를 포함하는 n형 그래핀 양자점의 제조방법 및 질소(N)원자가 도핑된 그래핀 양자점에 관한 것이다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0014681

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반과제

연구과제명 그래핀 양자점의 제작 및 특성 연구

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교

연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

베어(bare) 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하는 단계; 및 결과물을 열처리하는 단계;를 포함하는 n형 그래핀 양자점의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 질소 함유 화합물은, 폴리파이롤($(C_4H_2NH)_n$), 폴리아닐린 (polyaniline), 펄라민($C_8H_6N_6$), PDI(N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide), Polyacrylonitrile(PAN), 요소($CO(NH_2)_2$), 암모니아(NH_3) 및 하이드라진(N_2H_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 n형 그래핀 양자점의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 하이드라진(N_2H_4)은 하이드라진 제1 수화물(hydrazine monohydrate)인 n형 그래핀 양자점의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 베어 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하는 단계는, 베어 그래핀 양자점을 탈 이온수와 혼합하여 베어 그래핀 양자점 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 베어 그래핀 양자점 수용액에 하이드라진을 첨가하여 하이드라진 혼합 용액을 제조하는 단계;를 포함하여 구성되어 있고,

상기 결과물을 열처리하는 단계는, 상기 하이드라진 혼합 용액을 30~180℃의 온도에서 10~24 시간 동안 반응시키는 단계;를 포함하여 구성되어 있는 n형 그래핀 양자점의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 베어 그래핀 양자점은 그래파이트(graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고, 그래핀 산화물을 반복적으로 산화, 환원, 및 열처리하는 화학적 과정을 거쳐서 분산액을 만든 이후, 기판에 코팅하여 제작되는 n형 그래핀 양자점의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

나노 기공의 멤브레인을 이용하여 필터링하여 크기 및 형태가 균일한 그래핀 양자점을 제작하는 n형 그래핀 양자점의 제조방법.

청구항 7

베어 그래핀 양자점의 가장자리에 탄소와 질소의 단일결합, 탄소와 질소의 이중결합, 또는 탄소와 질소의 단일결합 및 탄소와 질소의 이중결합이 존재하고, 베어 그래핀 양자점의 크기에 비해서 상대적으로 크기가 증가한 n형 그래핀 양자점.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

sp^2 혼성화된 탄소 원자의 X선 광전자 분광 피크들(XPS peaks)의 점유율이 베어 그래핀 양자점에 비해서 상대적으로 증가한 n형 그래핀 양자점.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS)에서 400.6 eV 피크와 409.6 eV 피크를 가지는 n형 그래핀 양자점.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

라만 스펙트럼에서 1594 cm^{-1} 의 라만 피크가 적색 천이된 n형 그래핀 양자점.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 적색 천이는 라만 피크가 1594 cm^{-1} 에서 1586 cm^{-1} 으로 천이한 n형 그래핀 양자점.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

라만 스펙트럼에서 1360 cm^{-1} 의 라만 피크에서의 라만 세기(I_D)와 1594 cm^{-1} 의 라만 피크에서의 라만 세기(I_G)의 비(I_D/I_G)가 베어 그래핀 양자점에 비해서 상대적으로 감소하는 n형 그래핀 양자점.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

354 nm 에서 광 흡수 피크를 가지는 n형 그래핀 양자점.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

적색 천이된 광 루미네선스 피크를 가지는 n형 그래핀 양자점.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 n형 그래핀 양자점 및 질소 도핑에 의하여 n형 그래핀 양자점의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 그래핀 양자점들(graphene quantum dots, GQDs)은 탄소의 원자 두께를 가지는 sp^2 혼성화(hybridization)의 전도성 2차원 나노조각으로서 그 크기, 형상, 및 가장자리 상태에 따라서 매우 독특한 광학적 및 전기적 특성들을 나타낸다.

[0003] 이런 단 원자 층 두께의 그래핀 양자점에서 파이(π) 전자상태들은 자유 전자 운반자들을 공급하기 때문에 높은 전도도를 가진다. 그러나 그들의 전자 구조는 그래핀 양자점의 가장자리와 크기에 강하게 의존한다. 따라서 그래핀 양자점의 물리적 및 전기적 특성 조절은 그 크기와 가장자리 상태를 변화시킴으로써 가능할 것이다. 특히 탄소 나노물질들은 이종원자(heteroatom)들을 도핑함으로써 전자상태, 표면 및 국부적인 화학적 특성 등의 고

유풀성들을 효과적으로 조절할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 실시예는 질소(N) 원자가 도핑된 n형 그래핀 양자점을 제공하고자 한다.
- [0005] 본 발명의 다른 실시예는 질소 원자의 도핑 과정을 단순화하여 저 비용으로 n형 그래핀 양자점을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0006] 본 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기한 과제를 해결하기 위한, 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 그래핀 양자점은, 베어(bare) 그래핀 양자점의 가장자리에 탄소와 질소의 단일결합, 탄소와 질소의 이중결합, 또는 탄소와 질소의 단일결합 및 탄소와 질소의 이중결합이 존재할 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 n형 그래핀 양자점은, 베어 그래핀 양자점의 가장자리에 탄소와 질소의 단일결합, 탄소와 질소의 이중결합, 또는 탄소와 질소의 단일결합 및 탄소와 질소의 이중결합이 존재함으로써, 베어 그래핀 양자점의 크기에 비해서 상대적으로 크기가 증가한 n형 그래핀 양자점일 수 있다.
- [0009] 상기한 과제를 해결하기 위한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 n형 그래핀 양자점의 제조방법은, 베어(bare) 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하는 단계; 및 결과물을 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 실시예에 따른 n형 그래핀 양자점의 제조방법은, 베어 그래핀 양자점을 탈 이온수와 혼합하여 베어 그래핀 양자점 수용액을 제조하는 단계; 상기 베어 그래핀 양자점 수용액에 하이드라진을 첨가하여 하이드라진 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 하이드라진 혼합 용액을 30~180℃의 온도에서 10~24 시간 동안 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0011] 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 실험예들을 통하여 자세하게 설명하기로 한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 일 실시예는, 베어 그래핀 양자점의 에너지 띠 구조에서 가전자대(HOMO, Highest occupied molecular orbital)과 전자대(LUMO, Lowest occupied molecular orbital)의 사이에 질소 불순물 준위(N impurity level)를 가지므로, 흡수 및 발광 특성이 변화한 n형 그래핀 양자점을 제공할 수 있는 장점이 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 실시예에 따른 n형 그래핀 양자점의 제조방법은, 베어 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하고 열처리하는 1 단계 내지 2 단계의 간단한 공정만으로 베어 그래핀 양자점에 질소 원자를 도핑할 수 있으므로 가격 경쟁력이 우수한 n형 그래핀 양자점을 제공할 수 있는 장점이 있다.
- [0014] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 n형 그래핀 양자점의 제조방법은, 베어 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하고 열처리하는 1 단계 내지 2 단계의 간단한 공정으로 구성되어 있으므로, 반복적인 화학적 처리과정에서 질소 원자가 손실되어 수율이 저하되는 문제를 해결할 수 있다. 따라서, 고 수율로 n형 그래핀 양자점을 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 하이드라진 처리 전의 그래핀 양자점의 전자현미경 이미지이다.
- 도 2는 하이드라진 처리 후의 그래핀 양자점의 전자현미경 이미지이다.
- 도 3은 전형적으로 관찰되는 그래핀 양자점의 고분해능 전자현미경 이미지이다.
- 도 4는 도 3의 흰색선에 대응되는 선 프로파일(Line profile)이다.
- 도 5는 질소 원자 도핑 전의 양자점들(GQDs)의 크기 분포 그래프이다.

도 6은 질소 원자 도핑 후에 양자점들(Hy-GQDs)의 크기 분포 그래프이다.

도 7은 질소 원자 도핑 전의 양자점(GQD) 및 질소 원자가 도핑된 양자점(Hy-GQD)의 C 1s XPS 스펙트럼이다.

도 8은 도 7의 질소 원자 도핑 전의 양자점(GQD) 및 질소 원자가 도핑된 양자점(Hy-GQD) 각각의 XPS peak 들의 상대적인 세기들을 종합한 그래프이다.

도 9는 하이드라진 처리 전의 양자점(GQD) 및 처리 후 양자점 (Hy-GQD)의 N 1s XPS 스펙트럼이다.

도 10은 도 9의 하이드라진 처리 전의 양자점(GQD) 및 처리 후 양자점 (Hy-GQD) 각각의 XPS peak 들의 상대적인 세기들을 종합한 그래프이다.

도 11은 C K-edge와 N K-edge의 전자손실스펙트럼(EELS)이다.

도 12는 질소 원자 도핑 전과 후의 라만 스펙트럼이다.

도 13은 질소 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 에너지 띠이다.

도 14는 질소 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 광흡수 스펙트럼이다.

도 15는 질소 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 광루미네센스 그래프이다.

도 16은 질소 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 광루미네센스 수명 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들, 실험예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0017] 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0018] <실시예 : N원자 도핑 그래핀 양자점의 제작>

[0019] 베어 그래핀 양자점의 제작

[0020] 베어 그래핀 양자점은 본 발명이 속하는 기술분야에서 알려진 다양한 방법에 의해서 제작할 수 있다. 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 베어 그래핀 양자점은 예를 들어 휴머 법(Hummers methods)을 이용하여 제작할 수 있다.

[0021] 구체적으로 설명하면, 본 발명의 예시적인 베어 그래핀 양자점은 그래파이트(graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고 그래핀 산화물을 다양한 화합물에서 반복적인 산화 및 환원, 그리고 열처리하는 화학적 과정을 거쳐서 분산액을 만든 이후, 분산액을 기판에 코팅하여 다양한 크기의 양자점(graphene quantum dots, GQDs)을 제작할 수 있다. 추가적으로, 나노 기공의 멤브레인(membrane)을 이용하여 필터링(filtering)함으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 그래핀 양자점을 제작할 수 있다 (더욱 자세한 내용은 ACS Nano 6, 8203 (2012) 참고).

[0022] 본 출원의 발명자들은 휴머 법을 이용하여 5 nm 크기의 베어 그래핀 양자점을 제작하였다.

[0023] N원자 도핑 그래핀 양자점의 제작

[0024] 본 발명의 예시적인 N원자 도핑 그래핀 양자점은, 베어 그래핀 양자점에 질소 함유 화합물을 처리하고 결과물을 열처리함으로써 제작할 수 있다.

[0025] 질소(N) 원자는 탄소 원자와 크기가 비슷하고, 다섯 개의 최외각 전자를 가지고 있으므로 탄소원자와 쉽게 결합할 수 있다. 베어 그래핀 양자점들은 5 내지 10%의 산소 결합 그룹(Oxygen functional groups, OFGs)을 포함하고 있기 때문에 화학적인 방법에 의하여 제작된 그래핀 산화물에서처럼 그래핀 양자점들의 산소 결합 그룹들은 질소 함유 화합물에 노출함으로써 보다 더 쉽게 제거될 수 있다. 동시에, 양자점에는 N 원자가 남게 된다. 산소 결합 그룹은 C-O, C=O, O-C=O 일 수 있다.

[0026] 상기 질소 함유 화합물은, 폴리파이롤((C₄H₂NH)_n), 폴리아닐린 (polyaniline), 멜라민(C₃H₆N₆), PDI(N,N'-

bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide), Polyacrylonitrile(PAN), 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), 암모니아(NH_3) 및 하이드라진(N_2H_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있다.

[0027] 특히, 하이드라진은 다량의 N원자를 포함하고 있기 때문에 그래핀 양자점이 하이드라진에 노출됨으로써 탄소는 N 원자와 쉽게 결합이 가능할 것이다.

[0028] 예시적으로, 베어 그래핀 양자점을 탈 이온수와 혼합하여 베어 그래핀 양자점 수용액을 제조하고 상기 베어 그래핀 양자점 수용액에 하이드라진을 첨가하여 하이드라진 혼합 용액을 제조한 후 상기 하이드라진 혼합 용액을 30~180℃의 온도에서 10~24 시간 동안 반응시킴으로써, N원자 도핑 그래핀 양자점을 제작할 수 있다. 하이드라진의 농도와 반응온도 및 반응시간을 조절함으로써 최종적으로 제작된 그래핀 양자점 안의 N 원자의 도핑농도를 조절할 수 있다. 상기 하이드라진은 하이드라진 제1 수화물(hydrazine monohydrate)일 수 있다.

[0029] 본 출원의 발명자들은, 5 nm 크기의 베어 그래핀 양자점을 10 ml 순수 물과 혼합하고 0.5 ml의 하이드라진 제1 수화물(hydrazine monohydrate, 65% N_2H_4)를 첨가한 후 오븐에서 80℃의 온도로 10 시간동안 반응시킴으로써 N 원자가 도핑된 그래핀 양자점을 제작하였다.

[0030] 다만, 베어 그래핀 양자점의 크기는 5 nm로 제한되는 것은 아님은 물론이고, 본 발명의 질소 원자 도핑방법은 다양한 크기의 모든 그래핀 양자점에도 적용이 가능할 것이다.

[0031] <실험예>

[0032] 전술한 제조방법에 따라서 제작한 5 nm 크기의 베어 그래핀 양자점에 N 원자가 성공적으로 도핑되었음을 다양한 측정방법을 통해서 구조적 및 광학적으로 검증하였다.

[0033] 하이드라진 처리 전과 후의 그래핀 양자점의 전자 현미경 이미지

[0034] 도 1 및 도 2는 하이드라진 처리 전과 후의 양자점의 전자현미경 이미지이다. 도 3은 전형적으로 관찰되는 양자점의 고분해능 전자현미경 이미지이며, 도 4는 도 3의 흰색선에 대응되는 선 프로파일(Line profile)이다.

[0035] 전자현미경 및 선 프로파일의 결과에서처럼 하이드라진 처리 전과 후에도 그래핀 양자점은 높은 단결정 특성을 나타낸다.

[0036] 그래핀 양자점에서 N은 Graphitic N, pyridinic N, pyrrolic N과 같은 형태로 탄소들과 결합을 하고 있다. 평면 상에서, Graphitic N은 그래핀 양자점의 중앙영역에 존재하는 N 원자로 이해할 수 있고, pyridinic N은 그래핀 양자점의 가장자리 영역에 존재하는 N 원자로 이해할 수 있으며, pyrrolic N은 상기 중앙영역과 가장자리 영역의 사이에 존재하는 N 원자로 이해할 수 있을 것이다.

[0037] 도핑된 N 원자는 그래핀 양자점의 평면상 표면 위나 안쪽의 중앙 영역 보다는 가장자리 영역에 위치할 것으로 기대되며 N 원자를 도핑함으로써 그래핀 양자점의 물리적 및 전기적 특성을 조절할 수 있다.

[0038] 도 5는 질소 원자 도핑 전의 양자점들(GQDs)의 크기 분포 그래프이다. 도 6은 도핑 후에 양자점들(Hy-GQDs)의 크기 분포 그래프이다.

[0039] 전자현미경 결과에서처럼 그래핀 양자점들은 다양한 크기 분포가 관찰되며, 이를 분석하여 도 5 및 도 6에 질소 원자 도핑 전과 후에 양자점들(각각 GQDs 및 Hy-GQDs로 명명)의 크기 분포를 나타내었다.

[0040] 히스토그램의 분석결과 질소 원자 도핑 전 양자점의 평균크기는 5.03 ± 0.05 nm이며 도핑 후에 5.55 ± 0.05 nm로서 대략 0.5 nm정도의 평균 크기가 증가하였다.

[0041] 이는 하이드라진 처리 후 도핑된 N이 그래핀 양자점의 가장자리에 위치했음을 의미한다.

[0042] X-ray Photoelectron Spectroscopy

[0043] 도 7은 질소 원자 도핑 전의 양자점(GQD) 및 도핑된 양자점(Hy-GQD)의 C 1s XPS 스펙트럼이다. 도 8은 각각의 XPS 피크(peak)들의 상대적인 세기들을 중합한 그래프이다.

[0044] C 1s XPS 스펙트럼들은 가우시안 맞춤(Gaussian fitting)법에 의하여 284.9, 285.6, 286.5, 288.9 eV 등의 위치에서 4개의 XPS peak 들로 분리 할 수 있는데 각각 C-C/C=C, C-O, C=O, O-C=O 결합에 대응되는 XPS peak 들이다.

[0045] 여기서 C-C/C=C (sp^2 C)은 탄소간의 결합 XPS peak 이며 C-O, C=O, O-C=O은 산소 작용기(oxygen-functional

groups (OFGs))와 관련된 XPS peak로서 하이드라진 전과 후에 모두 관찰된다.

[0046] 하이드라진 처리 후에 산소 작용기들의 XPS 세기는 모두 감소하고 sp^2 C 점유율은 약 38%에서 70%로 증가한다. 즉 그래핀 양자점에서 하이드라진 처리에 의하여 산소 작용기들이 환원되었음을 의미한다.

[0047] N 1s XPS 스펙트럼

[0048] 도 9는 하이드라진 처리 전의 양자점(GQD) 및 처리 후 양자점 (Hy-GQD)의 N 1s XPS 스펙트럼이다. 도 10은 도 9의 하이드라진 처리 전의 양자점(GQD) 및 처리 후 양자점(Hy-GQD) 각각의 XPS peak 들의 상대적인 세기들을 종합한 그래프이다.

[0049] 하이드라진 처리 전과 후에 그래핀 양자점에 포함되어 있는 N 원자의 상태를 분석하고자 N 1s의 XPS 스펙트럼을 자세히 분석하였다.

[0050] 도 9에서와 같이 그래핀 양자점들에서는 401.6 eV (pyridinic N), 400.5 eV (pyrrolic N), 398.4 eV (graphite N) 등 3개의 XPS peak가 관찰되며, 각각을 N1, N2, N3로 명명하였다.

[0051] 그래핀 양자점의 하이드라진 처리 전과 후 N1, N2, N3의 상대적인 XPS 세기를 도 10에 나타내었다.

[0052] 도핑 전에는 pyrrolic N 성분이 우세하며, 도핑 후에는 pyridinic N 성분이 우세하다. 또한 그래핀 Graphitic N은 그래핀의 육각형 링안에서 탄소의 한 자리를 치환한 형태로서 하이드라진 전과 후에도 점유율은 변하지 않는다.

[0053] XPS 결과로서 하이드라진에 의하여 도핑된 N 원자는 그래핀 양자점의 가장자리에 위치하며 대부분이 pyridinic N이라는 것을 알 수 있다.

[0054] 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS)

[0055] 도 11은 C K-edge와 N K-edge의 전자손실스펙트럼 (EELS)이다.

[0056] 질소 원자 도핑을 하기 전이나 후에도 EELS 스펙트럼에서 C와 관련된 EELS세기가 가장 강하게 나타나는데 이는 그래핀 양자점을 구성하고 있는 원소 중에서 C가 가장 많음을 뜻한다.

[0057] 또한 C K-edge영역에서는 두 개의 EELS peak 들이(279.4 eV, 290.8 eV) 관찰된다. 279.4 eV 에서의 peak는 C의 1s 준위에서 π^* 준위로 전이한 전자 ($1s \rightarrow \pi^*$)들 때문이며, 290.8 eV에서의 peak는 C의 1s에서 σ^* 준위로 전이한 전자 ($1s \rightarrow \sigma^*$)들 때문에 나타난다.

[0058] N과 관련된 EELS peak (N K-edge region)는 도핑 후에만 관찰된다. C K-edge 영역과 유사하게 두 개의 EELS peak가 나타나는데 400.6 eV와 409.6 eV peak는 각각 C-N/C=N의 $1s \rightarrow \pi^*$ 와 $1s \rightarrow \sigma^*$ 때문에 나타난다. 도핑 전이라도 양자점 제작과정 중에서 N이 포함될 수 있음에도 불구하고 도핑전에 N과 관련된 EELS peak가 관찰되지 않은 것은 EELS의 분해능(수십 nm 이하)을 고려할 때 한 개의 양자점에 포함되어 있는 N의 양이 매우 적기때문에 N을 검출할 수 없는 것으로 판단된다.

[0059] 도핑 후에는 N과 관련된 EELS peak이 분명하게 관찰되는 것으로 보아 하이드라진 처리에 의하여 상대적으로 매우 많은 양의 N이 양자점에 도핑되었음을 알 수 있다.

[0060] 라만 스펙트럼

[0061] 도 12는 도핑 전과 후의 라만 스펙트럼이다.

[0062] 베어 그래핀 양자점에서 $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ 와 $\sim 1594\text{ cm}^{-1}$ 의 라만 peak는 D와 G peak로 명명되어지며, 각각은 결함 (또는 가장자리) 및 결정성에 대응된다. D와 G peak의 라만 세기의 비 (I_D/I_G)는 그래핀 양자점에서의 결함의 정도를 나타낸다.

[0063] 질소 원자 도핑 전의 I_D/I_G 는 0.98이고, 하이드라진 처리 후 0.93으로 0.05 만큼 감소한다. 이는 N이 베어 그래핀 양자점의 가장자리에서 탄소의 빈자리에 들어가 완전한 육각형 구조를 만들기 때문에 총 결함의 비가 감소했다는 것을 뜻한다.

[0064] 또한 라만 스펙트럼에서 도핑 전 후에 D peak의 위치는 큰 변화가 없는 반면에 G peak는 1594에서 $\sim 1586\text{ cm}^{-1}$ 으로 적색천이하였다. 일반적으로 그래핀에서 G peak의 변화는 도핑의 형태를 반영하여, 적색천이는 n 형, 청색천

이는 p 형 그래핀이 되었음을 의미한다.

[0065] 즉, 하이드라진 처리에 의하여 생성된 질소 불순물에 의해서 n형 그래핀 양자점이 되었음을 알 수 있다.

[0066] N 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 에너지 띠 및 광 흡수 스펙트럼

[0067] 도 13은 N 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 에너지 띠이다. 도 14는 N 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 광흡수 스펙트럼이다.

[0068] 반도체에서 불순물 주입에 따른 도핑 준위는 가전자대와 전도대 사이에 형성되며, p형 불순물 준위는 가전자대 근처에, n형 준위는 전도대 근처에 형성된다.

[0069] 도 13에서처럼 그래핀 양자점의 에너지 띠 구조에서 각각 가전자대 및 전도대를 의미하는 HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)를 표시할 수 있는데 여기에 빛을 조사하면 HOMO와 LUMO 사이에서 전자의 전이에 의하여 HOMO와 LUMO 사이의 에너지 간격에 해당하는 흡수 및 광루미네선스 스펙트럼이 관찰된다.

[0070] 따라서 도 14에서 양자점의 흡수 스펙트럼 (흡수 peak는 300 nm)은 HOMO와 LUMO사이에서 일어나는 전자간의 전이에 해당된다. 양자점에 N을 도핑하게 되면 HOMO와 LUMO 사이에 새로운 불순물 준위 (N impurity level)가 생성된다.

[0071] EELS 결과에서처럼 C-N/C=N의 결합에 의하여 생성된 에너지 준위는 N π^* 로서 도 14에서처럼 도핑 전의 흡수 peak (300 nm)와 함께 N π^* 의 흡수와 관련된 새로운 흡수 peak가 354 nm에서 관찰된다.

[0072] 여기서 라만 분석결과에서 보듯이 도핑에 의해서 그래핀 양자점이 n 형 반도체가 되기 때문에 N π^* 불순물 준위는 전자를 쉽게 LUMO에 공급할 수 있는 LUMO 근처에 존재하고, 354 nm에서 관찰된 흡수 peak는 HOMO와 N π^* 간의 전자전이와 관련됨을 알 수 있다.

[0073] N 원자가 도핑된 그래핀 광루미네선스 및 광루미네선스의 수명

[0074] 도 15는 N 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 광루미네선스 그래프이다. 도 16은 N 원자가 도핑된 그래핀 양자점의 광루미네선스 수명 그래프이다.

[0075] 그래핀 양자점의 HOMO와 LUMO 사이에서 전이된 전자들은 다시 HOMO의 정공과 재결합(recombination)하면서 광루미네선스 (photoluminescence, PL)를 나타내어, 도 15에서처럼 418 nm에서 PL peak가 관찰된다. N 도핑 후에는 새롭게 생성된 N π^* 에너지 준위에는 HOMO에서 전이된 전자들과 함께 LUMO에서 N π^* 준위로 트랩(trap)된 전자들이 다시 HOMO의 정공과의 재결합(recombination)하기 때문에 새로운 PL peak가 기대된다.

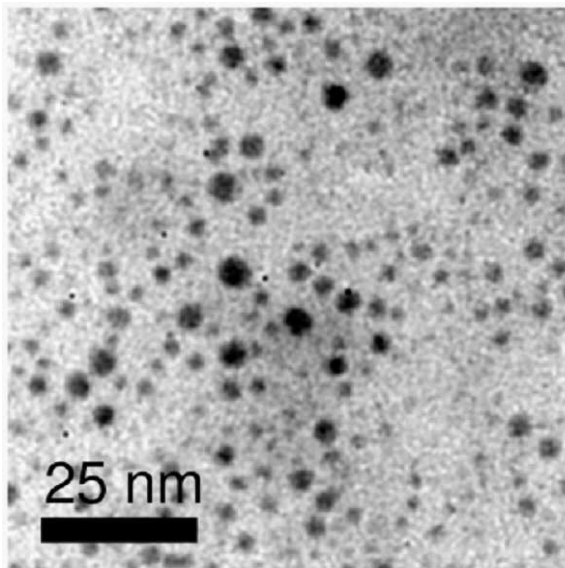
[0076] 도 15에서처럼 도핑 후에 PL peak는 도핑 전과 비교하여 15 nm 적색천이 한다. 또한 도핑 후에 전자들은 LUMO에서 N 불순물 준위에 트랩된 후 정공과 재결합하기 때문에 PL 수명 (lifetime)이 도핑 전과 비교하여 도 16에서처럼 길어진다.

[0077] 이상의 결과들을 종합하면 본 발명에서는 구조적 및 발광 특성을 기반으로 하이드라진 처리에 의하여 그래핀 양자점의 가장자리에 탄소와 질소 결합을 만들 수 있으며, 이런 C-N/C=N 결합은 그래핀 양자점이 n형 반도체 성질을 가지게 할 뿐만 아니라 흡수 및 발광 에너지를 조절 할 수 있게 한다.

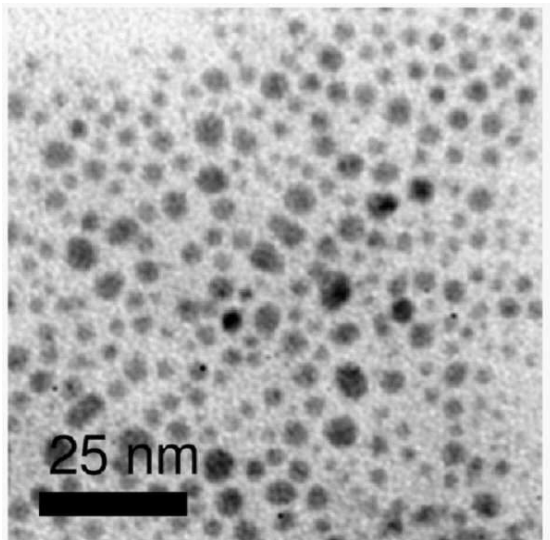
[0078] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

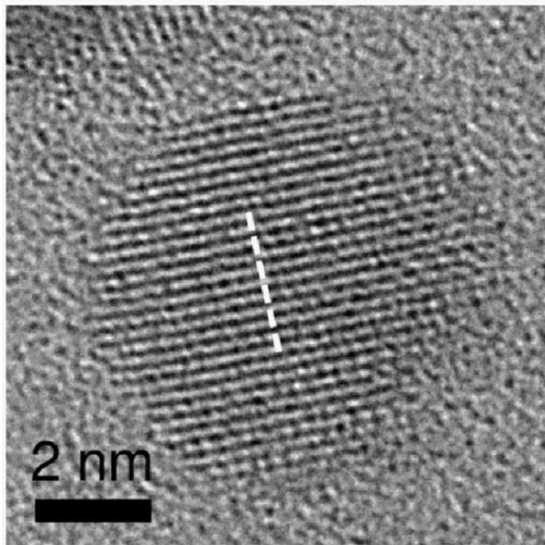
도면1



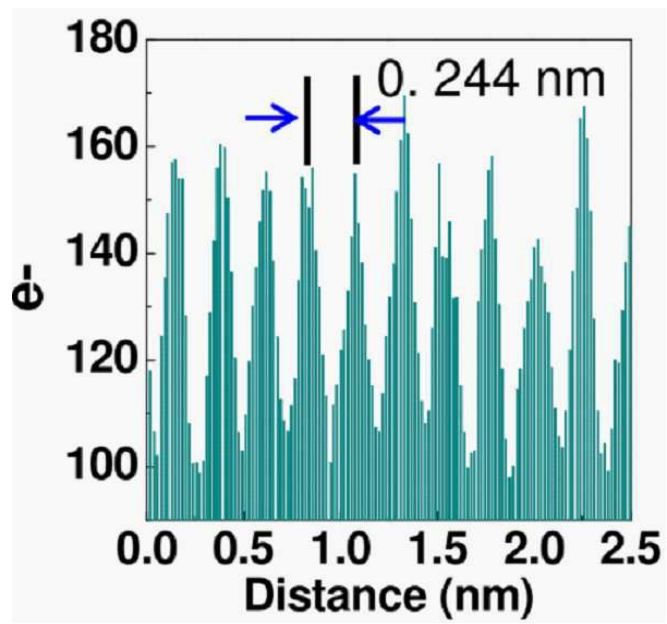
도면2



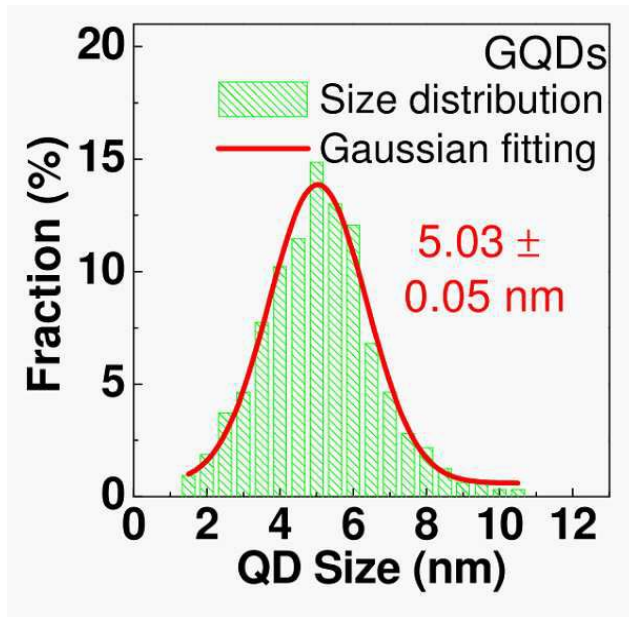
도면3



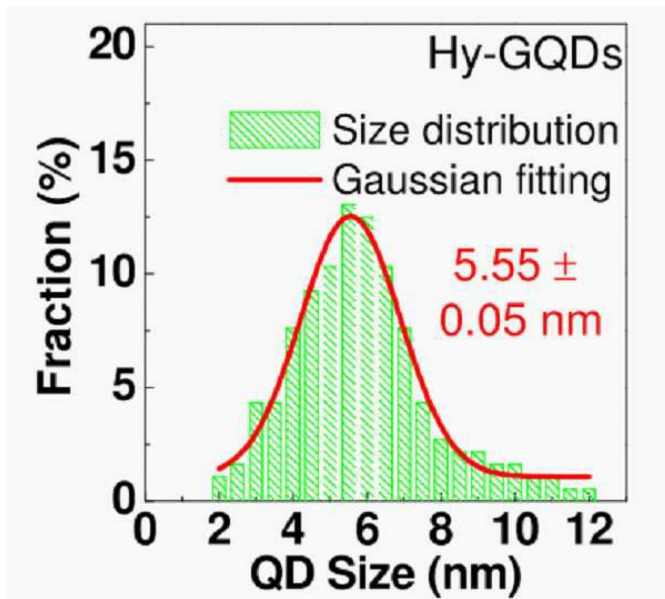
도면4



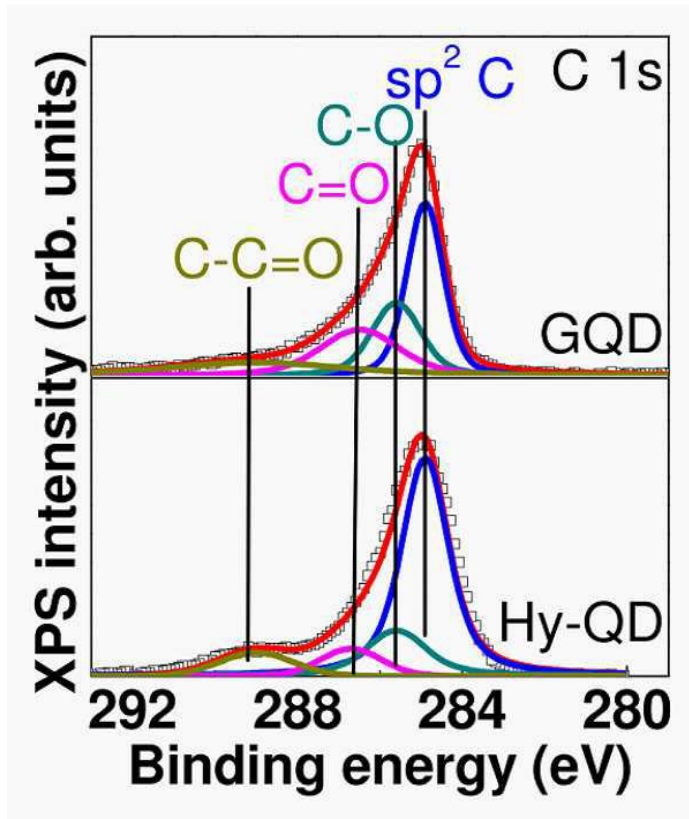
도면5



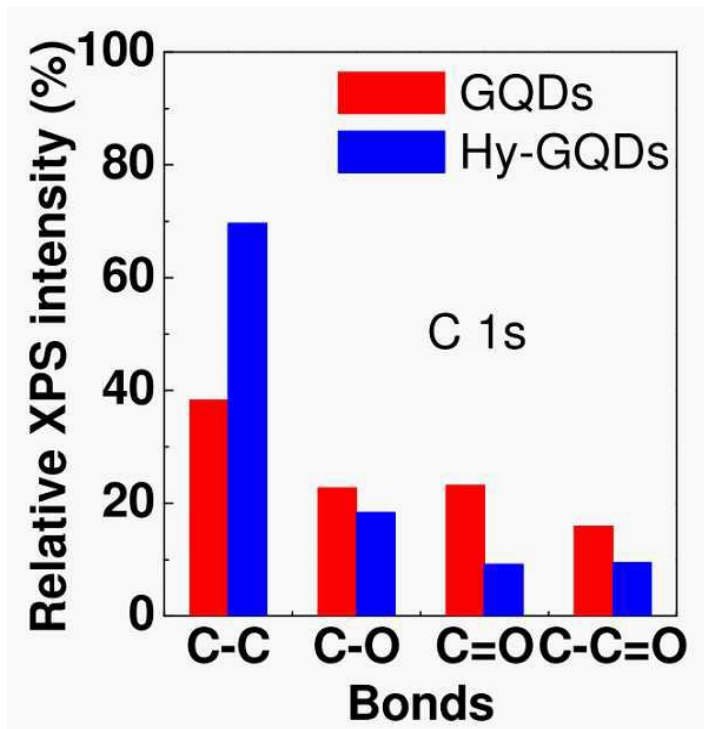
도면6



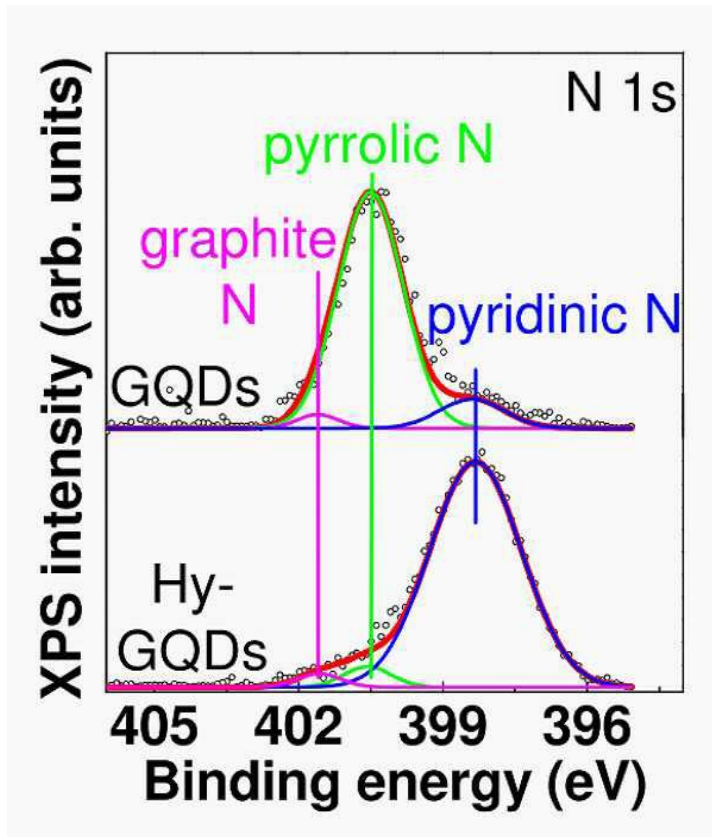
도면7



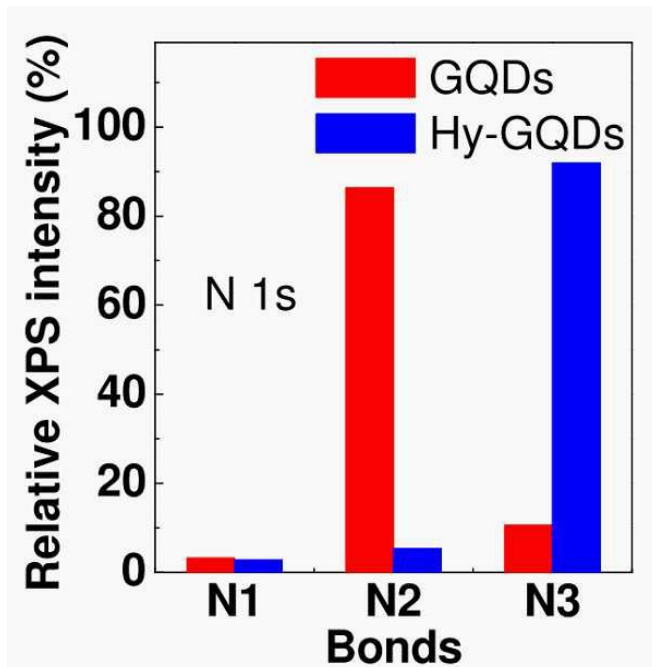
도면8



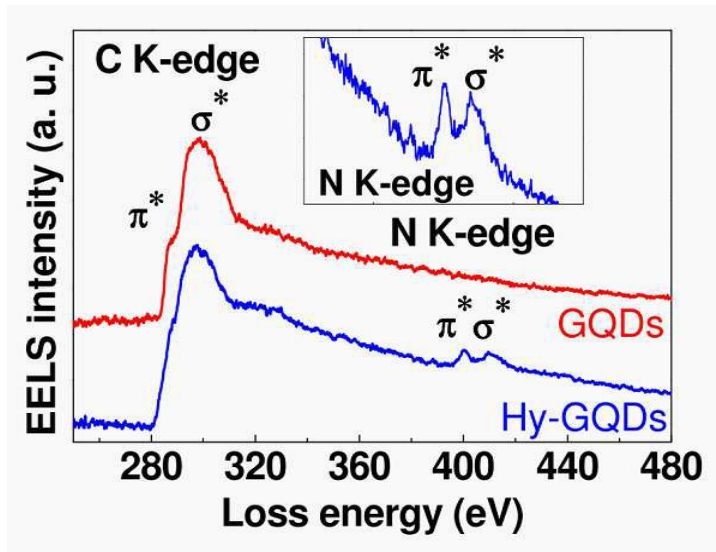
도면9



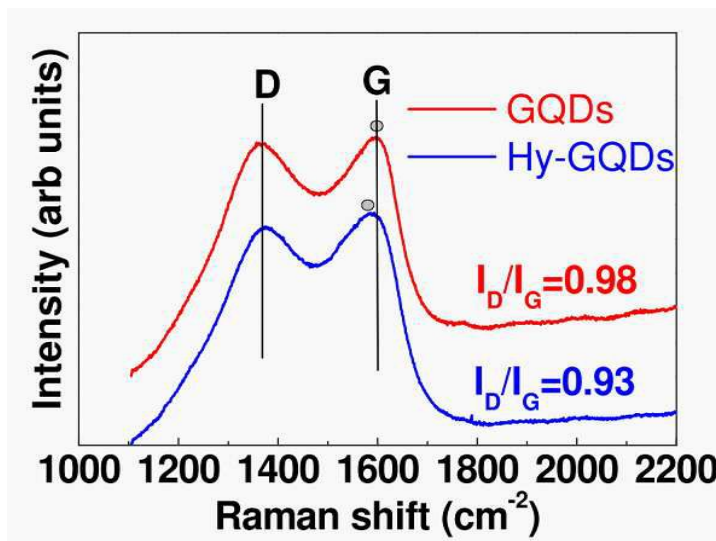
도면10



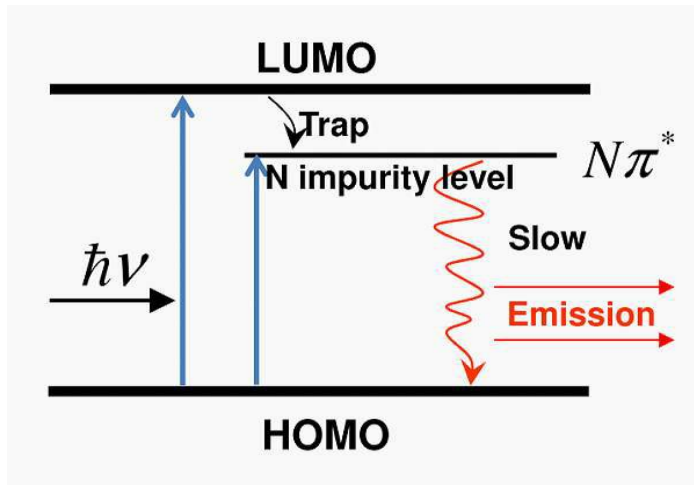
도면11



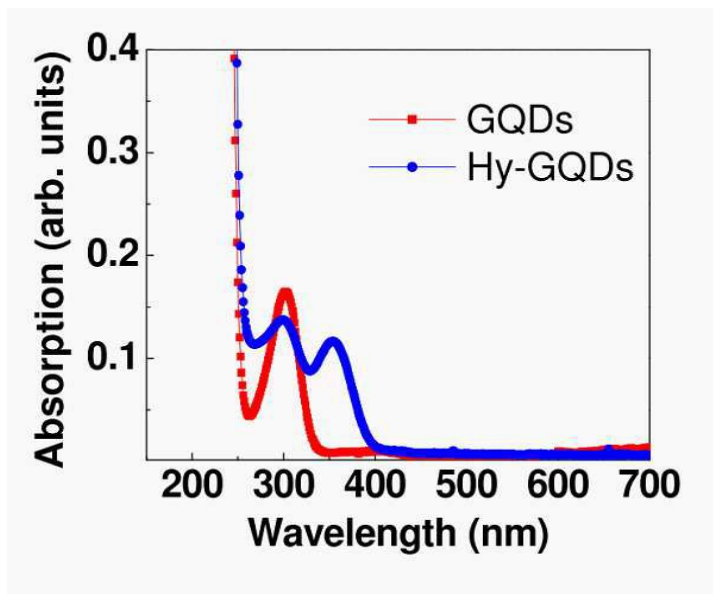
도면12



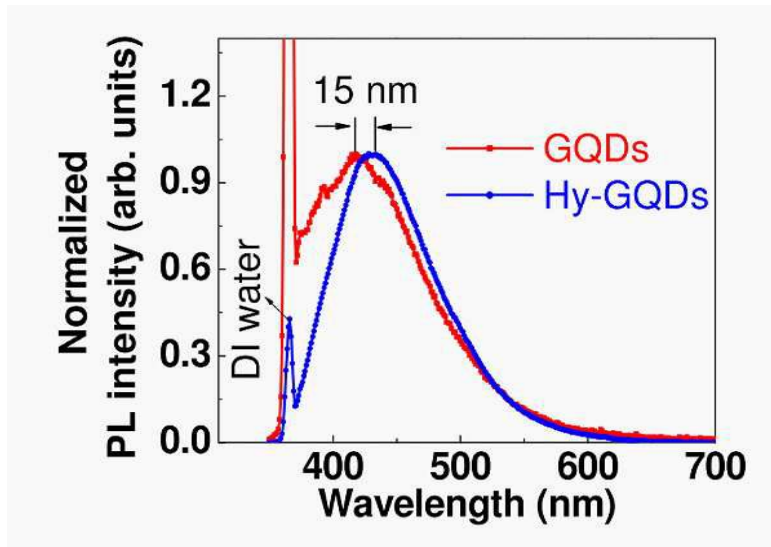
도면13



도면14



도면15



도면16

