물리기상증착법에 의한 Au-ZnS 코어-쉘 나노입자 형성 및 표면 플라즈몬 공진특성

Formation of Au-ZnS Core-Shell nanoparticles using physical vapor deposition and their surface plasmon resonance properties

김윤지[a,b*], 이인규[a], 김원목[b], 이경석[b]
[a,b*]한국항공대학교 재료공학과(E-mail:kimyj@kist.re.kr), [b]한국과학기술연구원 전자재료센터

초 록 : 금속:유전체 나노복합체 박막에서 발현되는 국소 표면 플라즈몬 공진특성을 효과적으로 제어하기 위해 코어-쉘 구조를 갖는 나노입자 형성 공정이 물리기상증착법을 이용하여 시도되었다. 선택적 증착 현상에 착안하여 Au와 강한 결합력을 나타내는 sulphur를 포함하는 ZnS 반도체 재료를 모델시스템으로 선정하였다. 교번증착법의 상대적 순서를 변화시켜 가며 Au입자 및 Au-ZnS 코어-쉘 입자의 형성거동을 광흡수 곡선과 TEM 분석을 통해 관찰하였다. Au 단일입자에 비해 Au-ZnS 코어-쉘 나노입자는 ZnS 층의 상대적 두께조절에 의해 공진파장의 광범위한 제어가 용이해지고 국부전기장 증폭현상도 강화되는 것으로 확인되었다.

1. 서론

금속:유전체 불균질 복합체에서 금속물질이 유전체 기지상내에 불연속적인 영역을 형성하며 나노입자형태로 분포하게 될 때, 금속입자 내부의 자유전자들은 외부에서 입사되는 전자기파와 반응하여 집단적 진동(collective oscillation)현상을 일으킨다. 특히, 특정 주파수대의 빛과 공진하여 국부 전기장 세기를 증폭시키고 특성 광흡수 거동을 나타내는데 이를 표면 플라즈몬 공진(surface plasmon resonance, SPR)현상이라 부른다. 금속:유전체 나노복합체에서 발현되는 SPR 특성은 물리효과안료로서의 단순장식코팅은 물론 나노크기에서의 광의 효율적 운용과 광을 매개로 한 기능발현을 필요로 하는 생화학 센서, 디스플레이, 광 스위칭 소재, 및 태양전지의 광흡수층 등 매우 다양한 응용분야에 적용되고 있다[1]. 아울러, 이들 응용에 적합하도록 SPR 특성을 효과적으로 제어할 수 있는 기술에 대한 수요도 크게 증대되고 있다. 본 연구에서는 국부전기장 증폭 및 공진파장 tuning에 유리한 금속-반도체 코어-쉘 나노입자를 물리기상증착법으로 형성하고 SPR 특성을 평가해 보고자 하였다.

2. 결과 및 고찰

금속 나노입자가 반도체 물질로 이루어진 얇은 쉘에 의해 둘러싸여 있고 입사광으로부터 하나의 개체로 인식되면, 표면플라즈몬 공진에 의한 광흡수도가 반도성 쉘(shell)을 갖지 않는 단일 금속 나노입자에 비해 크게 증대되고 공진파장의 가변성이 증가한다고 보고되고 있다[2]. 반면, 코어-쉘 나노입자는 화학적 합성법에 의해 콜로이드 입자형태로 제조되는 것이 일반적이다. 본 연구에서는 물리기상증착법을 이용한 코어-쉘 구조의 나노입자 형성을 시도하였다. 선택적 증착(selective deposition) 현상에 착안하여, Au와 강한 결합력을 나타내는 sulphur를 포함하는 ZnS 반도체 재료를 모델시스템으로 선정하였다. 교번증착 스퍼터링 법[3]을 이용하여 상대적 증착순서를 변화시켜가며 다양한 조합에 따른 입자의 성장거동을 광흡수 곡선과 TEM 분석을 통해 관찰하였다. Fig.1은 제작된 다양한 조합의 나노복합체 박막에 대한 광흡수 스펙트럼을 보여준다. Au입자만 분산된 경우 600 nm 근방에서 SPR에 의한 광흡수 피크가 관찰되었다. Au를 먼저 올리고 ZnS를 증착한 시편의 경우에는 광흡수 피크가 Au에 비해 100 nm 정도 적색편이하여 700 nm 파장에서 발생함을 확인할 수 있다. 공진파장의 이동외에 광흡수율의 증가가 함께 관찰된다. 반면에, ZnS층을 먼저 증착하고 Au층을 증착한 시편에서는 특정한 흡수피크가 관찰되지 않고 매우 넓은 범위에서 일정수준 이상의 광흡수도 분포곡선이 나타남을 알 수 있다.

좀 더 명확한 성장거동의 이해를 위해 개별 시편에 대한 plan-view TEM 분석을 수행하였고 Fig. 2에 정리하였다. Au층을 먼저 증착한 경우에는 기지상 재료로 사용된 Al_2O_3층 위에 Au입자가 독립된 island형태로 성장하였음이 관찰된다.

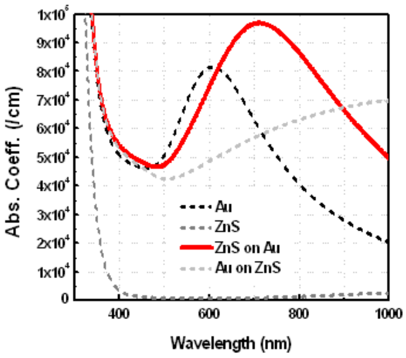

Fig. 1. Absorption spectra of Au, ZnS, and Au-ZnS Core-Shell particles dispersed in Al_2O_3 matrix.

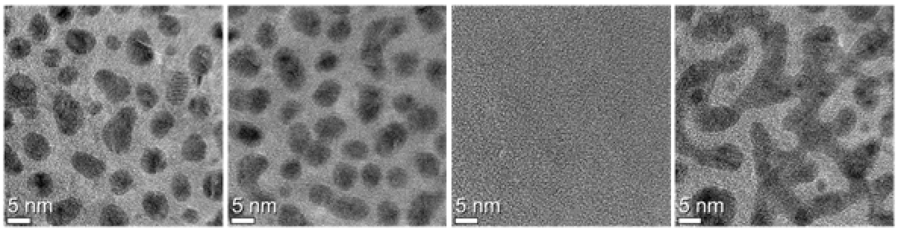

Fig. 2. TEM images of nanocomposites. (a) Au, (b) Au-ZnS Core-Shell, (c) ZnS, (d) Au on ZnS

그 위에 ZnS가 후속 증착된 시편에서는 Au 입자층의 이미지가 blur하게 나타남을 알 수 있는데, ZnS의 선택적 증착에 의한 효과로 판단된다. 실제, 각 층간의 두께를 고려한 계산결과, Au 입자위에 ZnS가 선택적 shell을 형성하였고 공진파장에서의 peak shift를 크게 유발하였다고 판단된다. ZnS층은 Al_2O_3위에 층상구조로 증착되며 S와 Au간의 강한 결합에 의해 ZnS위에 Au를 증착한 경우에는 젖음현상이 강하게 발생하여 Au가 island 입자 성장모드가 아닌 서로 연결된 네트워크형 구조를 형성하게 된다. 이러한 분포는 Bruggeman 기하구조로 설명되는 광범위하게 넓은 광흡수도 곡선으로 대표되는데 Fig.1의 결과와 일치한다.

3. 결론

Au와 S의 강한 화학적 결합력을 바탕으로 유전체 기지상에 Au 입자를 형성시키고, S가 포함된 반도성 물질인 ZnS를 Au 입자가 형성되어 있는 기지상 위에 얇게 증착시키면 결합에너지의 차이에 의해 Au입자위에 ZnS가 선택적으로 쉘을 형성하게 된다. 본 연구에서는 금속물질과 반도성물질의 증착순서를 달리하여 두 물질간의 Core-Shell 구조를 유도하였고, 광 흡수 스펙트럼과 TEM 이미지를 통해 이 구조가 형성되었음을 증명하였다. 이렇듯 원자간 결합력 차이를 이용한 선택적 증착기구를 이용하면 향후, 다양한 종류의 물질을 이용한 core-shell 구조 형성 및 공진파장 tuning이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 “이동통신기기용 멀티기능 외장부품 제조기반기술 개발”의 세부과제 “플라즈모닉스 기반 나노컬러링 기술”의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Torrell, L. Cunha, Md. R. Kabir, A. Cavaleiro, M.I. Vasilevskiy, and F. Vaz, Mater. Lett. 64 (2010) 2624.
2. Y. Liu, D. Li, R.Y. Zhu, G.J. You, S.X. Qian, Y. Yang, and J.L. Shi, Appl. Phys. B 76 (2003) 435.
3. S.H. Cho, S. Lee, D.Y. Ku, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, and K.S. Lee, Thin Solid Films 447-448 (2004) 68.