

광화학적 반응을 이용한 편극 패터닝 강유전체 표면에 금속 나노입자의 증착에 관한 연구

박영식 · 김정훈 · 양우철*

동국대학교 물리학과, 서울 100-715

(2011년 6월 28일 받음, 2011년 7월 18일 수정, 2011년 7월 20일 확정)

본 연구는 편극 패터닝 강유전체 단결정 LiNbO_3 (0001) 기판에 광화학적 환원반응을 이용하여 금속(Au, Ag) 나노입자를 증착시키고, 금속 입자의 종류와 표면의 극성에 따른 나노입자의 표면 분포를 원자간력현미경(AFM)으로 조사하였다. 전극 인가에 의해 주기적으로 편극 패터닝 강유전체 단결정 LiNbO_3 (periodically polarity-patterned LiNbO_3 : PPLN)을 기판으로 사용하였으며, PPLN의 각 영역의 편극 방향은 Piezoresponse force microscopy로 확인하였다. 금속(Ag, Au) 나노 입자는 금속이 포함된 수용액에 PPLN 기판을 넣고, 자외선 램프로 30초에서 3분간 노출시켜 광환원 반응으로 기판에 증착시켰다. 시료 성장 후, 공기 중에서 AFM을 이용하여 나노입자의 형태, 크기, 및 표면분포를 조사하였다. Ag 입자의 경우, -Z 편극 영역보다 +Z 편극 영역에 크고 밀도가 높은 나노 입자가 증착되었으며, 특히 편극 경계 부분에 가장 큰 Ag 나노입자가 증착되어, 나노선 모양으로 성장됨이 확인되었다. 그러나 Au 입자의 경우는 편극 경계부분에 입자가 증착되는 경향이 없었다. 두 입자 모두 자외선 노출시간이 증가함에 따라, 증착된 나노입자의 크기는 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 증착된 금속 나노입자가 강유전체의 표면편극에 따라 다른 분포로 성장되는 것을 강유전체 표면 극성에 따른 표면 밴드구조 변화, 광전 효과 및 표면의 전기장의 불균일성에 의한 수용액 속의 금속 양이온과 자외선에 의해 생성된 전자와의 광화학적 반응에 대한 모델로 논의할 것이다.

주제어 : LiNbO_3 , 원자간력현미경, 강유전체, 편극성, 금속 나노입자, 광화학 반응

I. 서 론

최근의 나노구조 물질과 시스템은 학문적으로나 기술적으로 특이한 성질을 지니고 있어 많은 잠재적인 응용성으로 여러 연구자들에게 각광을 받고 있다. 나노영역에서는 거시영역에서와 달리 양자역학적 현상이 나타나며, 이를 이용하면 새로운 개념의 고성능 소자 제작이 가능하다 [1,2]. 최근에 전자소자의 크기가 감소함에 따라 물질과 시스템을 나노구조로 형성시키는 방법이 많이 연구되었다. 크게 물질을 식각하는 top-down 방식과 물질을 자기조립법으로 성장하는 bottom-up 방식이 있다. 대량 생산과 방법의 간편성의 장점을 가진 bottom-up 방식을 이용하여 나노물질을 성장할 경우, 위치 제어에 어려움이 있다. 이를 보완하기 위해 리소그래피법과 자기조립법을 결합한 방법이 제시되고 있다. 한편 최근에 또 다른 방법으로 강유전체의 표면 극성을 패터닝하여 그 위에 나노물질을 성장하여 위치를 제어하는 방법이 제시되고 있다 [3-5].

강유전체는 자발편극성(spontaneous polarization)을 가진 물질로써 전기장을 인가하여 편극성을 역전(reversal)시킬 수 있는 물질이다. 따라서 편극성의 역전 가능성을 이용하면 국부적으로 양 혹은 음의 편극성을 띤 영역을 만들어 강유전체 표면을 극성 패터닝(polarity patterning)할 수 있다. 한편, 강유전체는 큰 자발 편극성을 지닌 표면에 편극 전하를 유도한다. 평형상태에서 이 표면 편극 전하는 bulk에 존재하는 자유전하 혹은 공기 중에 있는 이온들과 결합하여 안정화된 강유전체 표면을 형성한다 [6,7]. 따라서, 이와 같은 편극전하 스크리닝은 표면에서 에너지 밴드 bending이나 전자친화도(electron affinity)의 변화를 유도하여 표면 밴드구조를 변화시킨다 [7]. 따라서 강유전체의 표면을 수평적으로 편극 패터닝하여 극성을 조절하면 이를 여러 물질의 극성 나노입자를 선택적으로 성장하는 주형(template)로 이용할 수 있다. Lead zirconate titanate (PZT), barium titanate (BaTiO_3), lithium niobate (LiNbO_3) 등의 강유전체 표면을 패터닝하여

* [전자우편] wyang@dongguk.edu

광화학적 반응에 의해 여러 나노물질을 직접 성장한 결과가 보고되고 있다 [8-10]. 그러나 나노입자의 성장 양태 (aspect)는 성장조건과 물질에 따라 다르다. 또한, 다른 형성 양태를 일관적으로 설명하기 위한 모델은 아직까지 논란의 여지가 많은 실정이다.

본 연구에서는 강유전체의 하나인 LiNbO₃ 단결정을 주기적으로 패터닝하여 자외선을 이용한 광화학적 반응에 의해 금속(Au, Ag) 나노입자를 증착한 후, 표면의 나노입자 분포를 원자간력 현미경(Atomic Force Microscopy: AFM)을 이용하여 조사하였다. 표면 극성 영역, 광화학 반응 조건, 물질에 따른 나노입자의 구조체 형태, 크기 및 분포의 변화를 분석하여 편극 패터닝 각 영역에서의 나노구조의 성장 메커니즘을 제시하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 강유전체 기판으로 주기적으로 극성이 패터닝된 LiNbO₃ (0001)을 사용하였다. 이 주기적으로 극성 패터닝된 LiNbO₃ (PPLN)은 Crystal Technology사에서 구입한 것으로 1×1 cm² 수평크기, 0.5 mm 두께의 단결정이며, +z 편극영역과 -z 편극영역이 5~10 μm 간격을 가지고 주기적으로 패터닝되어 있다. 주기적인 편극 영역은 리소그라피법으로 LiNbO₃의 +z 면에 금속 stripe을 주기적으로 증착하여 전기장을 인가한 후, 금속 부분을 제거하여 형성되었다. LiNbO₃ 표면의 편극 영역의 극성은 piezoelectric force microscopy (PFM)으로 확인하였다(Fig. 1).

금속 나노입자를 증착하기 전에 기판은 아세톤으로 10분, 메탄올로 10분간 초음파 세정과정을 거치고 DI water로 세척하였다. 세정된 시료는 금속입자 증착을 위해 금속을 포

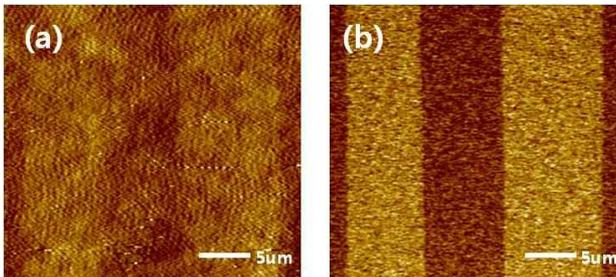


Figure 1. (a) AFM topography image and (b) PFM image of a PPLN surface. The scan size is 20×20 μm².

합한 수용액에 넣었다. Ag 나노입자를 증착하기 위해 농도 0.001 M/L의 AgNO₃ 수용액을 Au 나노입자를 증착하기 위해 농도 0.0001 M/L의 HAuCl₂ 수용액 8 ml를 사용하였다. 광화학 반응에 의한 증착을 위해 기판이 들어 있는 수용액을 자외선에 노출시켰다. 본 실험에서 사용한 자외선은 Hanovia사의 450 W 출력의 Hg-UV lamp (Hanovia 7825-34)를 사용하였다. 자외선 노출시간은 30초에서 3분이었으며, 시료와 자외선 램프와의 간격은 5 cm로 고정시켰다. 자외선 노출 후, 시료는 DI water로 세정한 후, N₂ 가스로 건조시켰다. 금속입자를 성장시킨 후, 시료표면을 AFM의 non-contact mode로 측정하여 표면의 나노입자의 형태, 크기, 분포 등을 조사하였다. 나노입자의 통계적인 분포는 이미지 분석 소프트웨어인 SPIP를 사용하였다.

III. 실험결과

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 PPLN 표면의 AFM의 morphology와 PFM의 극성에 따른 이미지를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)의 morphology 이미지는 PPLN 표면이 ~0.4 nm의 root mean square (RMS) 값을 갖는 매우 평탄한 평면임을 나타낸다. 반면에 강유전체 극성의 방향을 측정할 수 있는 PFM 이미지는 PPLN이 +z와 -z 방향의 편극이 주기적으로 패터닝된 도메인을 갖고 있음을 나타낸다. 밝은 부분은 -z 방향을, 어두운 부분은 +z 방향으로 편극패터닝 영역을 나타낸다. 각 영역은 ~7 μm의 폭을 가지고 줄무늬 형태로 패터닝되어 있다.

PPLN 기판을 금속이 포함된 수용액에 넣어 자외선을 조사한 후에, 기판 표면에 증착된 금속 나노입자의 분포를 AFM으로 조사하였다. Fig. 2는 PPLN기판을 0.001 M/L AgNO₃ 수용액에 넣어 시료와 자외선램프에 30~120초 동안 노출시켜 Ag 나노입자를 성장시킨 후 측정한 기판 표면의 AFM 이미지이다. 모든 시료에 대해 원형모양의 Ag 나노입자가 모든 영역에 성장되었음을 확인할 수 있다. 그러나, 나노입자의 크기와 밀도는 표면 편극 영역에 따라 다른 분포를 보였다. -z 영역보다 +z 영역에 더 많은 Ag 나노입자가 증착되었으며, 편극 경계(Inversion domain boundary)에서 상대적으로 밀도가 가장 높고, 더 큰 Ag 나노입자가 증착되어, Ag 나노입자가 나노선 형태를 보였다. 또한 증착시간을 증가시키에 따라, 나노입자의 크기가 증

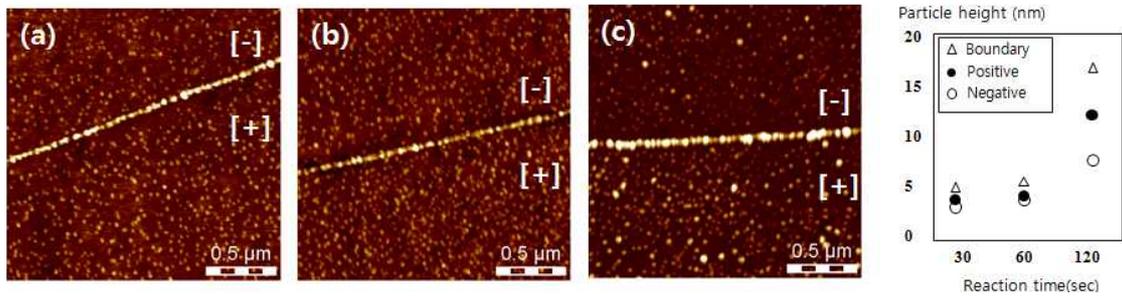


Figure 2. AFM images of Ag nanoparticles grown on the PPLN substrates through the photochemical reaction using UV-light exposure for (a) 30 sec, (b) 60 sec, and (c) 120 sec, respectively. The image size is $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. (d) UV-exposure time dependence of nanoparticles' average height.

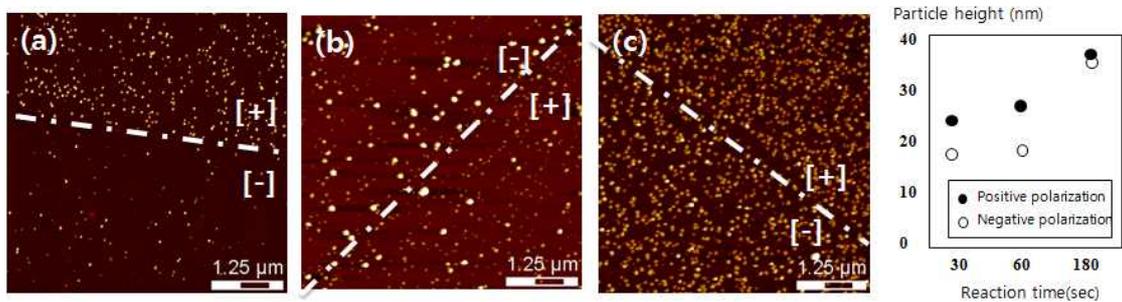


Figure 3. AFM images of Au nanoparticle grown on the PPLN substrates through the photochemical reaction using UV-light exposure for (a) 30 sec, (b) 60 sec, and (c) 180 sec, respectively. The image size is $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. (d) Average height variation with the UV-exposure time.

가하였고, 수 밀도는 상대적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 입자의 크기가 커지면서 주변에 있는 입자와 합쳐지는 Coalescence 과정이나 Ripening 과정에 의해 성장된 것으로 사료된다 [11]. Fig. 2(d)에서 +Z 편극 영역에 있는 입자의 높이는 30초, 60초, 120초를 거치며 3.4 nm에서 12 nm로 증가하고, -Z 편극 영역에 있는 입자의 높이는 2.7 nm에서 7.4 nm로, 경계영역은 4.6 nm에서 16 nm로 모든 시간대에서 입자의 크기가 가장 높게 측정되었다. +Z 편극 영역과 -Z 편극영역에서 입자의 수 밀도는 60초에 $290\text{개}/\mu\text{m}^2$ 와 $210\text{개}/\mu\text{m}^2$ 로 가장 큰 차이를 보이는 것을 제외하고는 다른 시료에서는 양 면 다 비슷한($200 \pm 20\text{개}/\mu\text{m}^2$) 수밀도를 보였다.

Fig. 3은 PPLN 기판을 0.0001 M/L HAuCl₄ 수용액 속에 넣고 자외선에 30초, 60초, 180초 동안 조사하여 광화학반응을 일으킨 후 시료 표면을 AFM으로 측정된 결과이다. Ag 나노입자의 성장 실험과 비교하여 Au 나노입자의 성장은 다른 형태를 보였다. Ag 입자와 다르게 Au 나노입자는 편극 경계 부분을 따라 증착되지 않는 경향을 보였다. 또한, 자외선 노출시간을 60초 이하로 할 경우에는 Ag 입

자와 비슷한 경향성으로 -z 편극 영역보다 +z 편극 영역에 더 크고 많은 입자가 증착되었으나, 180초 이상 노출 시에 두 영역에 거의 비슷한 밀도와 크기의 나노입자가 형성되었다. Fig. 3(d)에서 보는 바와 같이 자외선 노출시간을 증가시키에 따라 +z 편극 영역에 있는 입자의 높이는 25 nm에서 40 nm로 증가하고, -z 편극 영역에 있는 입자의 높이는 17 nm에서 39 nm로 증가하였다. 수 밀도는 자외선 조사 시간이 늘어남에 따라 +z 편극영역에서 17, 30, 60개/ μm^2 로 증가하였고, -z 편극영역에서 12, 20, 51개/ μm^2 로 증가하였다. 같은 자외선 노출시간에 대한 Ag와 Au 나노입자의 성장을 비교했을 때, Ag 입자의 수 밀도가 $200\text{개}/\mu\text{m}^2$ 인 반면 Au 입자는 $\sim 60\text{개}/\mu\text{m}^2$ 로 상대적으로 낮았으며, 입자의 높이는 8~10배 이상 크게 성장되었다.

IV. 고찰

금속 나노입자가 강유전체의 편극에 따라 표면에 다르게 형성되는 것은 강유전체 표면의 에너지 밴드의 bending과

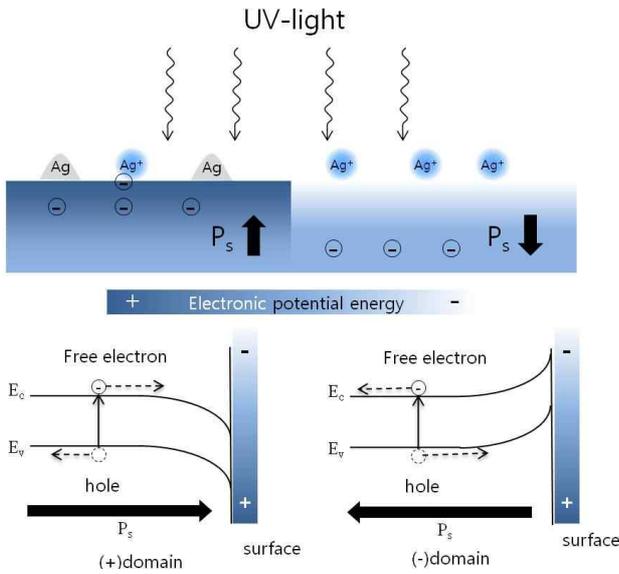


Figure 4. Schematics of the surface energy band structures of +z and -z polarity region and diffusion of photo-excited the electron-hole pairs generated in LiNbO₃ by UV-light.

자외선에 의해 생성된 전자-정공 쌍의 이동에 의해 설명될 수 있다. PPLN기판의 +편극영역과 -편극영역은 표면에서 각각의 편극에 의해 유도된 편극전하와 이를 안정화하기 위한 내부전하의 이동에 의해 energy band가 표면 부근에서 bending과 공전전하영역이 형성된다(Fig. 4). +z영역에서는 표면쪽으로 upward 밴드 bending이, -z영역에서는 깊이 쪽으로 휘어지는 downward 밴드 bending이 일어난다 [7,12]. 따라서 자외선에 의해 PPLN 내부에서 광여기 생성된 전자-정공 쌍은 각 영역에서 energy band bending에 따라 표면 쪽으로, 혹은 표면 아래쪽으로 이동하게 된다. Fig. 4의 하단에 표시된 바와 같이 +z 영역에서는 생성된 전자가 표면 쪽으로 이동되며, -z 영역에서는 깊이 방향 쪽으로 이동한다. 정공은 반대로 이동하게 된다. 그러므로, +z 편극 영역에서 광여기된 전자는 수용액 속의 금속 양이온과 이온 결합하여 금속으로 환원되어 금속입자가 +z 편극 영역에 증착되게 된다. 반면에 -z 편극영역에는 광여기된 정공이 쌓이기 때문에 금속 양이온은 환원 반응이 일어나지 않아 증착이 되지 않을 것이다.

그러나, 실험 결과(Fig. 2와 3)에서 -z 편극 영역에도 금속 입자가 증착되었다. 이는 또 다른 성장 메커니즘(광전자 효과)으로 설명될 수 있다(Fig. 5). 본 실험에서 사용한 자외선 cut-off 파장은 254 nm (~4.9 eV)이며, LiNbO₃의 일함수(work function)은 5.4 eV이다 [7]. 따라서, 광

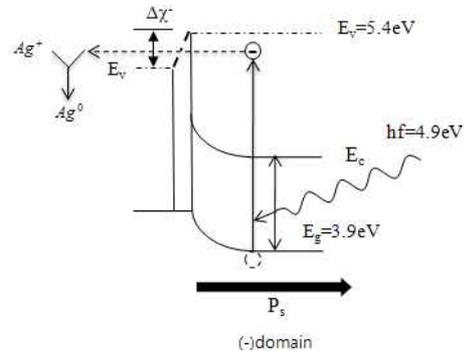


Figure 5. Schematic of mechanism of growth of metal nanoparticles on -z polarity surfaces of ferroelectrics through photochemical reaction with metal positive ions and free electrons generated by the photoelectric effect.

여기된 전자는 LiNbO₃ 기판에서 수용액으로 방출될 수 없다. 그러나 강유전체 표면의 일함수는 편극 전하와 흡착된 이온들과 쌍극자를 형성하여 표면에서 일함수를 변화시킬 수 있다. LiNbO₃의 -z 편극 영역의 경우, 일함수는 ~0.8 eV 낮아진다. 따라서, 자외선에 의해 광여기된 전자는 LiNbO₃ 기판으로부터 수용액으로 방출될 수 있으며, 이 전자들은 금속 양이온과 결합하여 금속 나노입자로 환원되어 증착될 수 있다 [9]. 따라서, -z 편극영역에도 금속 나노입자가 증착되었으며, 이 효과는 +편극 영역에서 직접 환원 반응이 일어나는 것보다 작은 효과로, -편극 영역의 금속 나노입자 수밀도가 +편극영역의 금속 나노입자 수밀도보다 작은 것으로 확인할 수 있다.

한편, Ag 나노입자가 경계면에 더 많이 증착되는 이유는 표면에서 불균일한(inhomogeneous) 전기장 형성 효과로 설명이 가능하다 [13]. 편극 경계영역에는 다른 영역에 비해 상대적으로 많은 defect가 존재하기 때문에 경계면 주변에 국부적으로 강한 전기장이 형성된다. 이 강한 수평방향의 전기장에 의해 주변에서 광여기된 전자들이 많이 모여들게 되고 그만큼 많은 금속 양이온들이 환원되어 나노입자로 성장할 수 있는 것이다. 결론적으로 각 편극영역에 성장되는 나노입자의 밀도와 크기가 다른 단순한 한 가지 효과에 의해 성장됨이 아닌 복잡한 여러 메커니즘에 의해 형성된다고 할 수 있다. 편극 경계부분에서는 불균일한 전기장 효과, +z 편극 영역에서 많은 금속 입자의 증착은 band bending에 의한 광화학적 반응, -z 영역의 나노입자 성장은 광전자 효과에 의해 터널링된 전자에 의한 환원 반응에 의해 성장되었다고 분석할 수 있다.

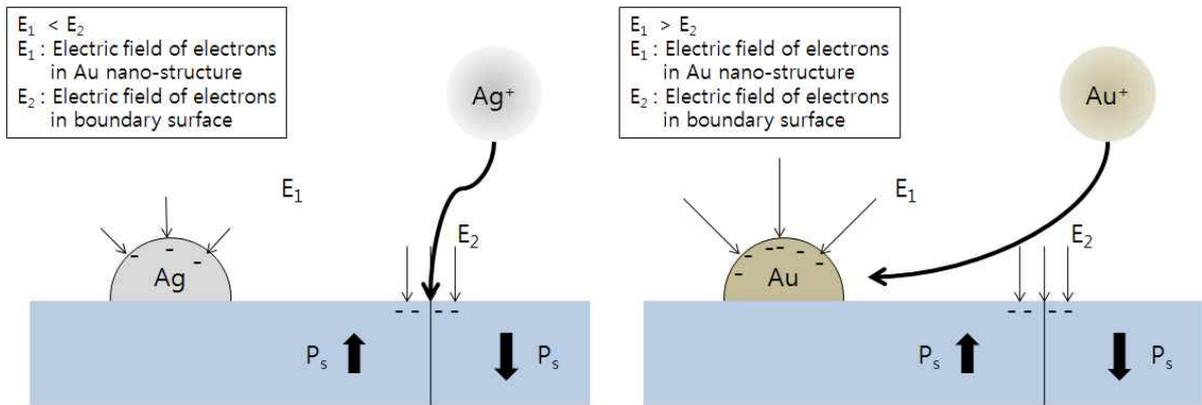


Figure 6. (left) Preferred growth of Ag nanoparticles by strong electric field near polarity boundary regions by high density defects. (right) Au nanoparticles grow larger on +z polarity surface instead of growing on polarity boundary regions due to higher electric field near the existing Au nanoparticles induced by high electron affinity of Au materials.

또한, Au 나노입자와 Ag 나노입자의 성장 형태가 다른 전자친화도에 따른 광여기 전자의 표면 이동 메커니즘으로 설명할 수 있다(Fig. 6). Au 나노입자 성장의 경우, Ag에 비해 수 밀도가 낮지만 상대적으로 큰 나노입자가 형성되었다. Au의 전자친화도는 222.75 KJ/M로써, LiNbO₃ 기판을 구성하는 원자구조의 최외각에 있는 Nb의 전자친화도 86 KJ/M에 비해 매우 크기 때문에, 표면에 쌓인 광여기, 혹은 광방출된 전자를 이미 형성된 Au 나노입자가 더 강하게 끌어당겨 상대적으로 고밀도의 자유전자를 포함하고 있어, Au 양이온과 반응하여 환원반응이 일어날 것이 예상된다. 따라서 상대적으로 큰 나노입자가 +z 영역에 성장되었으며, 편극 경계영역에는 Ag의 경우와 다르게 성장되지 않았을 것으로 분석된다. Ag 나노입자의 경우 전자친화도는 125 KJ/M로써, 편극 경계 영역에서의 전기장 밀도가 더 높아 경계부분에 나노입자들이 더욱 증착된 것으로 분석된다.

V. 결 론

본 연구에서는 주기적으로 편극 패턴된 LiNbO₃ 기판 (PPLN)을 금속양이온이 담겨있는 수용액속에 넣고 자외선을 이용한 광화학환원반응을 이용하여 Ag, Au 나노입자를 성장시켜 극성 영역에 따른 표면 분포를 AFM으로 조사하였다. Ag 나노입자의 경우, 전 영역에 나노입자가 성장되었으나, +z 영역에 상대적으로 크고 밀도가 높은 나노입자

들이 성장되었으며, 특히, 편극 경계영역에는 크고 많은 입자가 증착되어 경계영역을 따라 나노선 구조로 성장되었다. Au 나노입자의 경우도 +z 영역에 더 많고 큰 나노입자가 성장되었으나, 경계영역에는 특별히 나노입자 성장이 되지 않았다. 노출시간이 증가함에 따라, Coalescence와 ripening 성장과정에 의해 Ag와 Au 나노입자 모두 크기는 증가하였으며, 밀도는 감소하는 경향을 보였다. 광화학반응에 의한 극성 패턴된 강유전체 위에 금속입자의 성장은 단순한 성장메커니즘이 아닌 각 영역에 다른 메커니즘에 의해 성장되는 것으로 분석된다. 표면에서 밴드 bending에 의한 광여기 전자의 표면 이동에 의한 환원 반응, 광전자 효과에 의해 광방출된 전자들의 환원 반응, 경계영역에서의 defect에 의한 불균등한 표면 전기장 밀도, 물질에 따른 전자친화도에 의한 전자의 표면 이동 등에 의한 복잡한 메커니즘에 의해 각 영역에 불균일한 금속 나노입자가 성장된 것으로 사료된다. 따라서, 강유전체의 편극 패턴에 의해 선택적으로 한 편극 영역에 나노입자를 성장하고, 나노입자의 크기를 조절하기 위해서는 자외선의 파장 및 세기와 노출시간의 조절이 필요하며, 이에 관한 실험은 진행되고 있으며, 다른 논문으로 보고될 것이다.

감사의 글

본 연구는 2009년 동국대학교 연구년 지원사업의 연구비 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- [1] I. K. Han, *J. Korean Vacuum Soc.* **18**, 365 (2009).
- [2] J. S. Kim, S. -K. Ha, C. J. Yang, J. Y. Lee, S. H. Park, W. J. Choi, and E. J. Yoon, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 217 (2010).
- [3] D. Li and D. A. Bonnell, *Ceramics International* **34**, 157 (2008).
- [4] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, R. Shao, and J. H. Ferris, *Adv. Mater.* **16**, 795 (2004).
- [5] D. Yiwari and S. Dunn, *J. Mater. Sci.* **44**, 5063 (2009).
- [6] S. V. Kalinin, B. J. Rodriguez, S. Jesse, E. Karapetian, B. Mirman, E. A. Eliseev, and A. N. Morozovska, *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 189 (2007).
- [7] W. -C. Yang, B. J. Rodriguez, A. Gruverman, and R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2316 (2004).
- [8] S. Dunn, P. M. Jones, and D. E. Gallardo, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8724 (2007).
- [9] S. Dunn and D. Tivari, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 092905 (2008).
- [10] J. L. Giocondi and G. S. Rohrer, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8275 (2001).
- [11] W. -C. Yang, M. Zeman, H. Ade, and R. J. Nemanich, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 136102 (2003).
- [12] X. Liu, K. Kitamura, K. Terabe, H. Hatano, and N. Ohashi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 044101 (2007).
- [13] J. N. Hanson, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, and A. Gruverman, *Nanotechnology* **17**, 4946 (2006).

Growth of Metal Nano-Particles on Polarity Patterned Ferroelectrics by Photochemical Reaction

Young-Sik Park, Jung-Hoon Kim, and Woochul Yang*

Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715

(Received June 28, 2011, Revised July 18, 2011, Accepted July 20, 2011)

We report the surface distribution of metal (Ag, Au) nanoparticles grown on polarity-patterned ferroelectric substrates by photochemical reaction. Single crystal periodically polarity-patterned LiNbO_3 (PPLN) was used as a ferroelectric substrate. The nanoparticles were grown by ultra-violet (UV) light exposure of the PPLN in the aqueous solutions including metals. The surface distribution of the grown nanoparticles were measured by atomic force microscopy and identification of the orientation of the polarity of the ferroelectric surface was performed by piezoelectric force microscopy. The Ag- and Au-nanoparticles grown on +z polarity regions are larger and denser than that on -z polarity regions. In particular, the largest and denser Ag-nanoparticles were grown on the polarity boundary regions of the PPLN while Au-nanoparticles were not specifically grown on the boundary regions. Thus, we found that the size and position of metal nanoparticles grown on ferroelectric surfaces can be controlled by UV-exposure time and polarity pattern structures. Also, we discuss the difference of the surface distribution of the metal nano-particles depending on the polarity of the ferroelectric surfaces in terms of surface band structures, reduced work function, and inhomogeneous electric field distribution.

Keywords : LiNbO_3 , Atomic force microscopy, Ferroelectrics, Polarity, Metal nanoparticle, Photochemical reaction

* [E-mail] wyang@dongguk.edu