

Ag 전극 표면에서 반사되는 제 2 고조파 발생 Second-harmonic Generation at a Silver-electrolyte Interface

정의창, 황정웅, 김영덕
서강대학교 물리학과

정치섭
청주대학교 물리학과

ABSTRACT

Second-harmonic generation at a silver-electrolyte (0.1 M KCl + H₂O) interface was enhanced by surface roughness. The intensity of the second-harmonic radiation was shown to be sensitive enough to detect molecular monolayers adsorbed on a silver surface.

1. 서론

레이저가 개발된 이후 금속이나 반도체 표면의 비선형 광학적 성질에 대한 연구로서 표면에서 반사되는 제 2 고조파 발생 (surface second-harmonic generation : SSHG) 과 합주파수 발생 (sum-frequency generation) 등의 실험이 많이 수행되어 왔다[1]. 이 실험들은 매질내부에서 반전대칭(inversion symmetry) 구조를 갖는 물질의 표면성질 연구에 유리하지만 부피의 성질에 연관된 실험보다 매우 약한 신호를 보이므로 검지하는데 어려움이 많은 점이 있었다. 그러나 1980년 이후에는 SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) 로 대표되는 표면에서의 산란효율의 증강을 이용한 방법으로 그 신호의 검지가 용이해짐에 따라서 표면에 관여된 여러분야에 걸쳐 실험의 범위가 넓어지고 있다[2]. 대표적인 예가 표면과 표면에 흡착된 분자 사이의 상호작용에 관한 정보를 알 고자 하는 것이다[3].

SERS를 보이는 표면과 분자들은 보다 증강된 비선형 광학현상을 보이고 있는데 그 원인은 다음과 같은 두가지로 설명된다. 첫째, 표면에 적당한 크기의 거칠기 (2nm - 100nm)가 있을때 국소표면 플라즈몬의 들뜸 (localized surface plasmon excitation)에 의한 표면에 국소화된 전기장(local field)의 세기강화를 주된 원인으로 생각하며 이 현상을 전자기학적 효과(electromagnetic effect)라 한다[4]. 두번째는 금속 표면의 원자들이 몇개 모여 원자크기 정도의 거칠기를 이루고 있을때 이 거칠기(adatom)는 흡착 분자들과 강한 결합을 해서 표면 복합체 (surface complex)를 형성하고 복합체의 새로운 에너지 준위가 입사광자나 산란광자와 공명

현상을 보일 때 산란 효율이 강화 된다는 설명이다. 이 현상을 화학적 효과(chemical effect)라 한다[5]. 이 연구에서는 은(Ag)표면을 전해액(electrolyte)과 접촉시켜 전기분해를 이용한 방법으로 표면 거칠기를 만든 후 전극 전위의 변화에 따른 제 2 고조파 신호를 관측했고 전류대 전극전위 곡선과 병행해서 표면에 흡착된 분자들을 분석했다.

2. 실험

실험에 사용된 장치의 개략적인 구조는 그림 1과 같으며 전기 화학적인 장치 부분의에는 일반적인 제 2 고조파 실험 장치이다.

(1) 전기 화학적인 장치

그림 1의 (B)와 같이 크기가 20 X 40 X 80 mm³ 인 광학용 내부에는 시료전극, 상대전극 및 기준전극이 들어있다. 시료 전극은 분자가 흡착되는 부분으로 순도가 99.99 % 인 다결정 Ag로 만들었다. 이 전극은 1 μm, 0.3 μm, 0.05 μm Al₂O₃로 각각 연마한 후 NH₄OH : H₂O = 1 : 1 (부피비율)로 섞은 용액속에서 etching시켜 깨끗한 표면을 만들었다. 표면 거칠기를 만들어 주기 위해서는 시료 전극을 산화 - 환원 시켜야 하는데 용액 속으로 전류를 흘려주기 위해 백금으로 상대전극을 만들었다. 모든 전위는 기준전극에 대해서 측정했다. 기준전극은 어느정도 전류가 흐르더라도 용액에 대해 일정한 전위차를 갖는 전극으로 본 실험에서는 saturated calomel 기준전극 (SCE)을 사용했다. Voltammograph를 사용해 전극전위를 조절 했는데 이것은 여러가지 전기 화학적인 변화가 생기더라도 기준전극에 대한 시료 전극의 전위를 항상 일정하게 유지해 주는 장치이다. 용매로는 탈 이온화된 증류수를 사용했고 사용한 시약은 analytical grade의 KCl이며 모든 용액은 실험전에 30분 이상씩 질소 gas를 불어넣어 물에 녹아있는 불순물의 영향을 최대한 배제했다.

(2) 제 2 고조파 측정장치

입사빛살로는 Nd-YAG 레이저를 수동형 Q-switching 시킨 후 사용했으며 pulse 당 에너지는 0.8mJ이다. 선팅 lamp의 잡음을 없애기 위해 1.06 μm의 narrow

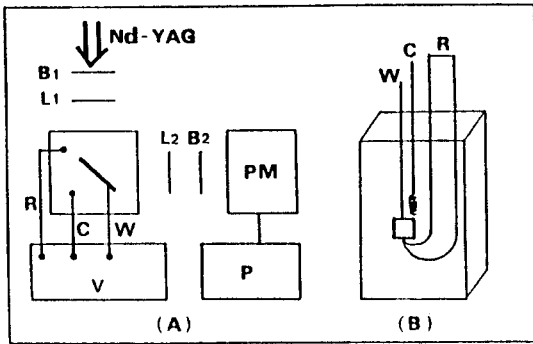


그림 1. 실험 장치.

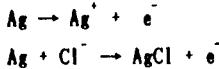
B1: narrow band pass filter(1.06 μ m)
 L1: 렌즈 (f=10cm), L2: 현미경 렌즈
 V: voltammograph
 B2: narrow band pass filter(0.53 μ m)
 PM: 광증배관, P: 광자 계수기
 W: 시료 전극(은)
 C: 상대 전극(백금)
 R: 기준 전극(SCE)

band pass filter 와 조리개를 사용했다. 입사각은 45°로 고정 시킨후 산란광은 현미경 렌즈로 모았다. 반사되는 레이저 빛살의 영향을 없애기 위해 1.06 μ m 의 전반사 거울과 5300Å의 narrow band pass filter 혹은 25 cm monochrometer를 사용하고 신호는 광증배관을 거친후 광자 계수기로 읽고 기록했다.

3. 결과 및 분석

(1) 표면의 거칠기 생성

그림 2 (A)는 KCl(0.1M) + H₂O + Ag 계의 경우 전위를 5 mV / sec 의 속도로 변화시킬 때의 전류대 전극전위그림(Voltammogram)이다. 이 그림은 크게 전하가 전극 - 용액 경계면을 통해 흐르는 faradaic 영역과 흐르지 않는 nonfaradaic 영역으로 나누어 지는데 각각의 영역에서 표면 거칠기가 생성되는 과정은 그림 2의 (B)와 같다. 그림 2의 (A)에서 0 영역은 산화과정으로서 다음의 두 반응이 일어난다.



Ag가 Ag⁺로 변하는 과정에서 그림 2의 (B)의 빗금친 부분에서 움푹파인 모양이 생길 수 있으며 또 겹으로 나타난 것처럼 입외의 모양의 AgCl층을 만들 수 있다. 오랫동안 계속산화를 시키면 AgCl 층이 점점 두껍게 쌓이며 AgCl의 절연성 때문에 산화전류는 차츰 감소한다.

R 영역은 전류의 부호가 바뀌는 순간 부터의 환원과정을 나타내는 것으로 산화과정의 역반응이 일어나고 이때 대부분의 Cl⁻은 용액속으로 확산되며 Ag들은 경계면에 adatom들을 만들 수 있다. 이와 같이 faradaic 영역에서는 표면의 기하학적 모양이 크게 변하지만 nonfaradaic 영역(E)에서는 표면의 기하학적인 모양은 변하지 않고 단지 분자 및 이온들의 흡착 또는 탈착이 선택적으로 발생하게 된다.

(2) 표면에서 반사되는 제 2 고조파 발생

금속 표면이 이상적으로 매끈하다고 가정할 때 레이저에 의해 유도된 비선형 편극

$\bar{P}^{(2)}(2\omega)$ 는 (1) 식과 같이 표현된다[1].

$$\bar{P}^{(2)}(2\omega) = \alpha[\bar{E}(\omega) \cdot \nabla] \bar{E}(\omega) + \beta \bar{E}(\omega) [\nabla \cdot \bar{E}(\omega)] + \gamma [\bar{E}(\omega) \times \bar{B}(\omega)] \quad (1)$$

α, β, γ 는 매질의 종류에 따라 정해지는 계수들이고 동방성매질의 내부에서는 처음 2항이 사라지지만 금속 표면에서는 E(ω)의 법선성분의 불연속성 때문에 α, β 로 이루어진 전기 사중극자항이 존재하게 된다. γ 항은 자기 쌍극자 항으로서 물질 내부에 있으므로 표면효과를 고려할 때는 대개 무시될 수 있는 항이다. (1) 식을 이용해 제 2 고조파 발생에 대한 파동 방정식을 풀때 2가지 방법이 있다. 표면층의 두께(d)를 생각해 두 경계면 구조를 이용해 푸는 방식이 있고 또 명확한 경계면을 생각하지 않고

$\bar{P}^{(2)}(2\omega)$ 를 (2)식과 같이 표현해서 푸는 방법이 있다[6].

$$\bar{P}^{(2)}(2\omega) = \alpha_2[\bar{E} \cdot \nabla] \bar{E} + \beta_2 \bar{E} [\nabla \cdot \bar{E}] + \gamma_2 [\bar{E} \times \bar{B}] + \bar{\chi}_s^{(2)} \delta(z) \cdot \bar{E} \bar{E} \quad (2)$$

$\delta(z)$ 는 표면(z = 0)에서의 δ 함수이고 $\bar{\chi}_s^{(2)}$ 는 반전 대칭구조가 깨어진 표면 혹은 흡착분자의 수 원자층에서 전기 쌍극자 효과에 의한 비선형 감수율이다. 그러나 $\bar{\chi}_s^{(2)}$ 항과 전기 사중극자항이 각각 제 2 고조파 신호에 기여하는 정도를 분리할 수 있는 실험계는 아직 보고되지 않고 있다.

$\bar{\chi}_s^{(2)}$ 를 다시 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\bar{\chi}_s^{(2)} = \bar{\chi}_{ss}^{(2)} + \bar{\chi}_{ss}^{(2)} \quad (3)$$

$\bar{\chi}_{ss}^{(2)}$ 는 표면에 흡착된 분자들에 의한 항이고 $\bar{\chi}_{ss}^{(2)}$ 는 표면 원자층에 의한 항이라 하면

$|\bar{\chi}_{ss}^{(2)}| \gg |\bar{\chi}_{ss}^{(2)}|$ 일때 반사되는 제 2 고조파 신호는 표면에 흡착되어 있는 분자를 검지하는데 유리한 방법으로 이용될 수 있다. 그림 3의 (A)는 전류 대 전극전위 곡선이고 (B)는 제 2 고조파 신호이다. 0.1 M KCl 용액에 깨끗이 연마한 은 전극을 넣은 후 -0.2 \rightarrow +0.2 \rightarrow -0.3 V_{sce} 의 순서로 전극 전위를 변화 시켰다. 그림 2에서 설명한 것과 같이

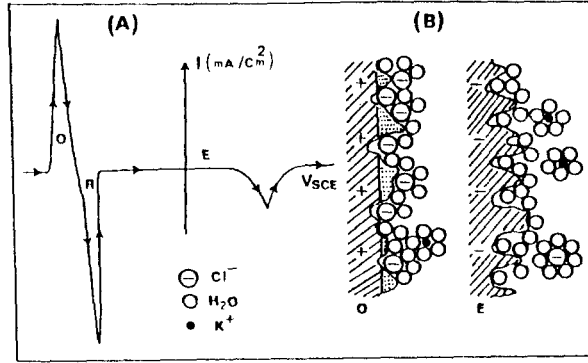


그림 2. 전류대 전극 전위 곡선과 표면 거칠기 생성.

(A). 가로축: 전극 전위 (5 mV/sec)

세로축: 산화 및 환원 전류 ($i_{max} = 5mA$)

(B). O: faradaic 영역에서의 산화 과정

E: nonfaradaic 영역에서의 분자나 이온들의 선택적 흡착

Ag 표면에 Cl^- 이 흡착됨과 동시에 제 2 고조파 신호의 변화가 보인다. 이때 관측되는 신호의 세기는 식 (2) 를 이용해서 계산할 수 있는 이론치보다 훨씬 크고 그 이유를 그림 2에서 볼 수 있는 표면거칠기로 설명할 수 있다[6]. 표면거칠기가 있을 때 경계면에서는 입사된 전자기파보다 큰 국소 전기장(local electromagnetic field)이 존재할 수 있다. 표면거칠기의 크기가 입사파와 산란파의 파장보다 매우 작은 경우 국소 전기장은 정전기적으로 풀 수 있고 따라서 식 (2)의 \vec{E} 는 표면 거칠기가 있을 때 \vec{E}_{loc} 로 수정된다[7].

$$\vec{E}_{loc}(\omega) = L(\omega)\vec{E}(\omega) \quad \text{--- (4)}$$

$L(\omega)$ 는 거칠기의 모양에 따라 다른데, 반 구(hemisphere) 모양을 가정할 때 식 (5) 와 같다.

$$L(\omega) \propto [\epsilon(\omega) + 2\epsilon_s]^{-1} \quad \text{--- (5)}$$

여기서 $\epsilon(\omega)$ 는 금속의 유전 상수이고 ϵ_s 는 금속에 인접한 물질의 유전 상수이다. 식 (5) 에서 $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_s = 0$ 이 될 때 국소 전기장은 공명 조건을 만족하게 되고 이 현상을 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance)이라고 한다. 실제로 반사되는 제 2 고조파의 세기 증가는 $L(\omega)$ 에 크게 좌우된다.

$$\eta \propto |L^2(\omega) L(2\omega)|^2 \quad \text{--- (6)}$$

여기서 η 는 국소전기장 증가효과이고 표면을 이용하는 대부분의 비선형 광학 현상의 신호는 이 효과를 이용할 때 측정이 매우 쉽다. 예로서, CARS (Coherent Anti-stoke Raman Scattering) 실험의 경우는

$L^4(\omega_1)L^2(\omega_1 - \omega_{vib})L^2(\omega_1 + \omega_{vib})$ 에 비례하는 증강 효과를 이용한다. 그림 3의 (B) 신호는 산화, 환원 과정이 진행됨에 따라 급격히 증가함을 볼 수 있고,

이는 식 (3)의 $\vec{X}_{22}^{(2)}$ 와 식 (4)의 국소전장의 증가를 고려할때 잘 설명되는 현상이다.

전류의 증가에 따라 AgCl 층의 두께도 점점 두꺼워 지지만 AgCl 역시 반전 대칭 구조를 가지고 있으므로 신호에 기여하는 층은 표면에 인접해 있는 몇 개의 층으로 생각해도 무방하다. 산화 전류가 최대가 될 무렵, 전극전위 $V = +0.2$ Vsce 에서 전위 방향을 바꾸면 전류가 감소하기 시작하지만 이때도 AgCl층은 계속 쌓이고 있다. 그러나 최대 세기에 도달한 제 2 고조파 신호는 비교적 일정한 값을 유지하고 있는

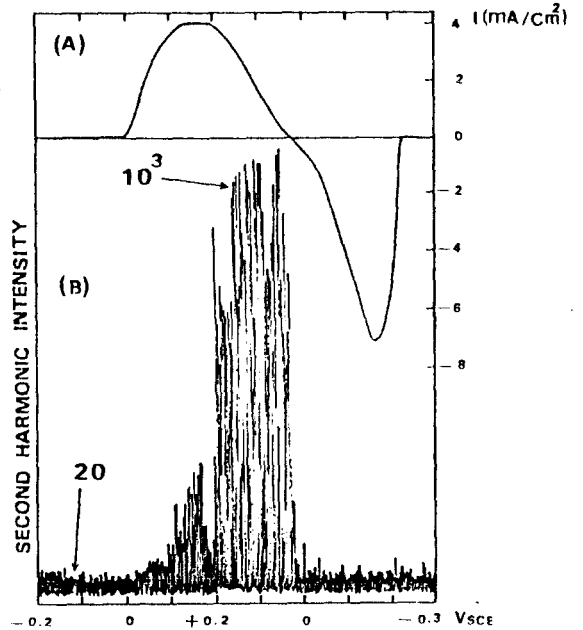


그림 3. 전류대 전극 전위 곡선과 제 2 고조파 신호.

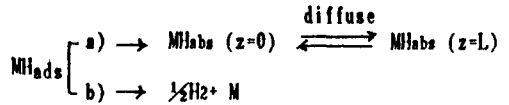
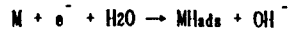
것으로 보아, 표면에 흡착된 몇 층만이 신호에 기여한다는 것이 입증된다.

전류의 부호가 바뀌어 환원과정이 시작될 때 신호는 급격히 감소한다. 그 이유를 전극 전류대 전위 그림으로 살펴보면 화학 반응의 속도를 생각할 수 있는데, 환원 전류의 기울기가 산화 전류의 기울기보다 매우 급하고 이는 환원 과정의 반응 속도가 따름을

의미한다. 이때에는 Cl^- 이 빠른 속도로 흡착층에서 빠져나감에 따라 전기쌍극자에 기여하도록 정렬되어 있던 분자들이 무질서해지는 것과 동시에 흡착층에 결합이 많이 생기게 되고 이에 따른 신호의 감소를 생각할 수 있다.

그림 4는 전극 전위 $V = -0.2 \rightarrow -2 V_{sc}$ 영역에서의 전류 대 전위 곡선과 제 2 고조파 신호의 변화를 그린 것이다. 산화 환원 과정을 한번 거친후 전류가 흐르지 않는 nonfaradaic 영역 ($-0.2 \sim -1.1 V_{sc}$)에서는 Cl^- 와 H_2O 분자가 흡착되기 시작한다. 흡착된 H_2O 분자의 라만 산란은 $-0.7 V_{sc}$ 근처에서 최대가 된다는 사실이 보고 되었고 더욱 음전위 쪽으로 갈수록 H_2O 분자도 확산되고 $-1.2 V_{sc}$ 근처에서는 H_2O 분자의 전기 분해가 시작된다. 전기분해가 일어나기 직전의 전위에서는 흡착된 분자들이 없다.

그림 4의 (A)에서 보이는 전류의 변화는 물의 전기 분해와 관계가 있는데 전류가 증가함에 따라 제 2 고조파 신호도 증가하는 것이 보인다. 이 현상은 새롭게 판독된 것으로서 금속표면의 수소화물계로 설명하고자 한다. 이때의 화학반응을 생각해 보면 다음과 같다 [8].



H_2O 의 전기분해와 동시에 수소가 환원되기 시작하며 환원된 수소는 금속면에 흡착된 후 수소분자를 생성하면서 용액 쪽으로 확산되거나 금속전극안으로 흡수된다. 이 세 과정은 거의 동시에 일어나며 이중에서 신호의 변화에 영향을 줄 수 있는 것은 수소의 흡착과 흡착된 수소의 금속내부 흡수이다. 위 반응에서 a) 과정의 L은 수소가 금속 내부로 흡수되는 두께를 뜻한다. 수소의 흡착이 제 2 고조파 신호에 영향을 줄 수 있는 가능성은 앞에서 설명한 AgCl 층의 경우와 동일하게 생각되며 실제로 Ni 금속에 수소를 흡착시킨 후 흡착층을 측정했을때 $2mA/cm^2$ 의 전류에서 1 ~ 2.5A 두께의 흡착층이 있다고 보고되었다[9].

그러나 수소가 Ni 금속에 흡수되었을때 전기 전도도가 약 15% 증가되었다는 보고와 함께 여러 가지 면으로 Ni 자체의 물성을 변화시킨다는 사실[10]을 고려해 볼 때, 반응식의 a) 과정에서 볼 수 있는 수소의 금속 내부 흡수 또한 제 2 고조파 신호의 증가에 기여할 가능성이 있다. 그림 4(C)는 표면 거칠기를 만들어 주지 않고 수소를 흡착시켰을 때의 제 2 고조파 세기를 그린 것으로 전류 대 전위곡선의 반응은 (A)의 경우와 같으나 신호의 변화는 판독되지 않았다. 따라서 표면 거칠기에 의한 국소 전기장의 증가현상은 표면에서 증강된 제 2 고조파 신호 발생 (surface-enhanced second-harmonic generation: SESHG)에 필수적임이 확인되었다.

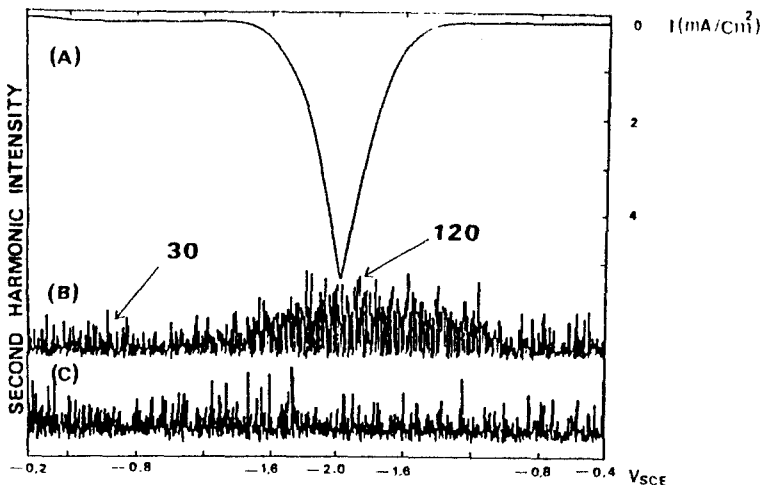


그림 4. H_2O 가 전기 분해 될때 전류대 전극 전위 곡선과 제 2 고조파 신호
(B). 표면 거칠기가 있을 때
(C). 표면 거칠기가 없을 때

4. 결 론

표면에서 증강된 제 2 고조파 신호 발생은 표면에 흡착된 분자를 검지하는데 매우 유리한 방법중의 하나이다. 표면 거칠기는 표면 성질에 연관된 비선형 광학 현상의 세기 증강에 필수적임이 확인되었으며, 0.1M KCl 용액에서 AgCl 흡착층이 형성될 때 제 2 고조파 신호는 급격히 증가한다. 전류 대 전극전위 곡선과 제 2 고조파 신호의 세기 증가는 서로 관계가 있고 이 사실은 표면에 인접한 흡착층의 두께에 따라 세기가 증가함을 뜻한다.

AgCl 층에 의한 세기가 H₂O 의 흡착층에 의한 세기 증가보다 크고 또 H₂O 의 전기분해 현상에 관련된 수소 흡착층이 제 2 고조파 신호의 세기를 강화시킬 수 있음을 관측했다.

참 고 문 헌

- [1]. N.Bloembergen and P.S.Pershan,
Phys.Rev.128,606(1962)
N.Bloembergen, R.K.Chang, S.S.Jha & C.H.Lee,
Phys.Rev.174,813(1968)
- [2]. C.K.Chen, A.R.B.de Castro, Y.R.Shen,
Phys.Rev.Lett.46,145(1981)
T.F.Heinz, H.W.K.Tom, Y.R.Shen,
Phys.Rev.A28,1883(1983)
- [3]. W.L.Guthrie, T.H.Lin, G.A.Somorjai,
Phys.Rev.Lett.49,76(1982)
- [4]. A.Otto in "Topics in Appl.Phys.Vol.54 -
Light Scattering in Solids IV" eds.M.Cardona
and G.Guntherodt, Springer(Berlin,1984) p.289
- [5]. M.Moskovits, Rev.Mod.Phys.57,783(1985)
- [6]. Y.R.Shen, "The Principles of Nonlinear
Optics"(John Wiley & Sons, Inc,1984)
- [7]. C.K.Chen, T.F.Heinz, D.Ricard, Y.R.Shen,
Phys.Rev.B.27,1965(1983)
- [8]. H.Vandenborre, P.H.Vermeider, R.Leysen,
Electrochimica Acta,29,297(1984)
- [9]. M.A.V.Devanathan, M.Selvarathan,
Trans.Faraday Soc.56,1820(1960)
- [10]. " Topics in Appl.Phys.Vol.28-Hydrogen in
Metal I: Basic Properties" eds.G.Alefeld and
J.Volkl, Springer(Berlin,1978)

감사의 글

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비의 지원을 받았
음. 저자중 정치철은 리히테탄의 지원에 감사드립니다.