

Cu 금속미립자를 함유하는 Zinc Phosphate 유리의 광흡수와 XPS 스펙트럼

강은태 · 박용배
경상대학교 세라믹공학과
(2000년 6월 1일 접수)

Optical Absorption and X-ray Photoelectron Spectra of Zinc Phosphate Glasses with Cu Nano-sized Metallic Particles

Eun Tae Kang and Yong Bae Park

Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea

(Received June 1, 2000)

초 록

일반적인 유리용융과 열처리법을 이용하여 많은 양의 금속구리 미립자가 분산된 Zinc Phosphate유리를 제조하였다. 금속산화물로는 Cu_2O 를, 환원제로는 SnO를 사용하였다. XRD와 전자회절로부터 열처리에 의해 금속구리의 결정상이 석출됨을 알 수 있었고, TEM에 의해 석출상의 크기는 수~20 nm 정도임을 알 수 있었다. 또한 570 nm에서의 광흡수 피크로부터도 금속구리의 석출을 확인할 수 있었다. 석출입자의 크기와 흡광은 석출을 위한 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 증가하였다. XPS 스펙트럼으로는 구리의 산화상태 중 Cu^{2+} 이온의 상태만을 분명히 할 수 있었다. 매질유리의 BO/NBO의 비는 열처리 전후 크게 변화가 없었으며, 열처리 후 Cu^{2+} 이온이 다소 감소되는 경향을 보였다.

ABSTRACT

Zinc phosphate glasses dispersed with a large amount of nano-sized copper particles were prepared by the conventional melting and heat treatment procedure. Copper was added as Cu_2O and SnO was added to obtain the reduced states of copper. It was found that the precipitated phase was metallic copper from XRD and electron diffraction analyses and the size of the precipitated particles ranged between several and 20 nm. The optical spectrum also showed a band centered at 570 nm, which is caused by the surface plasmon resonance of metallic copper clusters. The size of copper particles and optical absorption increased with temperature and time for precipitation of copper. It was possible to distinguish distinctly a only Cu^{2+} ion with satellites in the Cu 2p spectra of XPS. The BO/NBO ratios, obtained from the deconvolution of the O 1s core level spectra, showed that precipitation processes have little effect on the structure of the matrix glasses. The Cu^{2+} content exhibited a tendency to decrease a little during the precipitation process.

Key words : Zinc phosphate glass, Cu metallic particles, X-ray photoelectron spectroscopy, Absorption spectra

1. 서 론

비선형 광학재료(Non-linear Optical Material : NLO)란 입사된 레이저광의 파장을 변화시키거나, 전압을 인가하면 굴절률이 변화하는 등의 비선형 광전자현상을 나타내는 재료를 말한다. 레이저광과 같은 강한 에너지를 지니며 단일 스펙트럼의 일정한 위상을 지닌 파동 또는 연속적인 광(또는 전자파)이 물질에 입사하면 물질 중에 입사되는 전계도 강하므로 일반적인 광전자현상과는 다른 큰 물질분극이 일어나는 것으로 알려져 있다. 유리와 같은 비정질 매질에 반도체, 금속들의 초미립자가 함유된 재료의 경우, 현재까지 많은 연구가 진행된 무기화합물의 경우보다 큰 비선형 감수율을 갖고 있는 것으로 알려져 있어 비선형 광학재료로서 많은 개발 가능성을 가지고 있다.¹⁾

이러한 유리계 재료중 금속미립자 분산 비선형 광학유리

의 경우, 분산된 미립자의 체적 분율이 10^{-6} 정도로 제한된다는 단점을 가진 반면, 제조 및 성형이 용이하고 bulk상 제조에 유리하며 구조가 random하여 미립자의 분산이 용이하고 높은 투광성과 화학적·열적 안정성을 가진다는 장점을 가지고 있다. 유리의 광학적 비선형성은 주로 $x^{(3)}$ 값에 의해 결정되며, 이의 증가에 많은 연구가 행해지고 있다. 이러한 재료의 비선형 광특성은 함유되는 입자 자체의 공명성 비선형 광특성²⁾과 더불어 비평형 전자 가열 효과³⁾에 의한 것으로 알려져 있다.

기지재료에 금속입자가 분산된 재료에 전기장 E_0 이 걸릴 때, 금속 입자내부의 국부전기장 E_1 는 다음 식으로 주어지며,⁴⁾

$$E_1 = f_1(\omega)E_0 = \frac{3\epsilon_d(\omega)E_0}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d(\omega)} \quad (1)$$

여기서 ϵ_m 은 금속입자의 유전상수이며 ϵ_d 는 기지재료의 유전상수, 그리고 f_i 는 국부장의 인자로 정의된다. 이때 이런 복합체의 $x^{(3)}$ 는 다음식과 같이 나타낸다.

$$x^{(3)} = p|f_i(\omega)|^2 f_i^2(\omega) x_m^2 \quad (2)$$

여기서 p 는 매질재료내의 금속입자의 부피분율이며 x_m 는 금속입자 자체의 비선형 광학계수이다. 식 (2)로부터 $x^{(3)}$ 는 국부장 f_i 의 4승에 비례하나, $\epsilon_d \gg \epsilon_m$ 인 경우 f_i 값은 거의 일정함을 식 (1)로부터 알 수 있다. 또한 금속입자 자체의 비선형 광학계수는 일정하므로 $x^{(3)}$ 값의 변화는 금속입자의 부피분율, p 의 변화에 의해서만 조정될 수 있음을 시사한다. 금속 초미립자 중에서도 구리의 경우 다른 금속물질 보다는 $x^{(3)}$ 나 응답속도가 광통신용 소자로서의 응용면에서 우수하다고 알려져 있다.⁵⁾

본 연구에서는 식 (2)의 해석에 따라 고속 광통신용 소자의 응용을 위한 조건인 큰 3차 비선형 감수율과 빠른 응답속도를 가질 수 있는 나노 크기의 많은 금속구리가 분산된 zinc phosphate유리를 제조하고자 하였다. 또한 제조조건에 따른 나노 크기의 금속구리의 석출 특성과 가시영역에서의 광특성, 그리고 석출된 구리의 이온상태 및 석출처리에 따른 구조 변화를 XPS로 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

원료물질인 ZnO(고순도화학, 99.99%)와 $NH_4H_2PO_4$ (Aldrich, 99.99%)를 사용하여 50ZnO-50P₂O₅(mol%)의 비로 마노유발에서 혼합한 후 공기분위기 하에서 1300°C, 1 h 유지한 후, 동판위에 붓고 다른 동판으로 압착하는 방법으로 meta-phosphate 매질유리를 제조하였다. 용융 중 시료의 끊어넘침을 방지하고 기포를 제거하기 위하여 1000°C에서 소량씩 투입하였으며, 다시 1300°C로 온도를 상승시켰다.

제조된 모유리를 마노유발에서 분쇄한 후, 200 mesh($\leq 75 \mu m$)체를 통과시켜 미분말 상태로 만들었으며 6 mol% 및 8 mol% Cu₂O(Alfa, 99%)와 2 mol%의 SnO(Alfa, 99%)를 환원제로 첨가하여 1200°C에서 용융하였으며, 성형후 곧 바로 열처리 온도를 조절하여 금속구리 미립자의 석출을 행하였으며 일부는 300°C에서 서냉하고 로냉을 거친 후 열처리를 행하여 금속구리 미립자가 분산된 유리를 제조하였다. 용융 도중 Cu¹⁺가 Cu²⁺로 산화되는 것을 방지하기 위하여 N₂ 가스를 주입하였다. 용융조건에 따라 제조된 시편의 특성을 비교하기 위하여 용융시간과 가스의 주입량을 조절하였다.

2.2. 측정 및 분석

2.2.1. X선 회절 분석

석출입자의 크기가 나노미터 정도로 매우 작고, 농도 또한 매우 낮으므로 시편을 400°C에서 24시간동안 열처리하여 불투명하게 많은 양의 구리 입자가 석출된 것으로 보이는 시편을 분쇄하여 분말법으로 실시하였다. 분석에 사용된 장비는 일본 Rigaku사의 D-max 3 모델이었다.

2.2.2. TEM관찰

X선 회절분석을 통한 결정상의 확인 및 석출된 금속구리 미립자의 형태와 크기를 관찰하기 위하여 JEOL사의 JEM-2010 모델을 사용하여 분말법으로 가속전압 200 kV에서 실시하였으며, 석출된 분산 미립자의 결정형 분석을 위하여 전자빔 회절실험을 하였다. 매질유리는 유전체이므로 carbon 이 코팅된 200 mesh grid를 사용하였으며 다시 시료 위에 carbon으로 코팅하였다.

2.2.3. UV-Visible Spectroscopy

열처리 온도와 시간에 따른 석출 입자의 크기와 농도 변화를 관찰하기 위해 Shimadzu사의 UV-2201 model을 사용하여 200~900 nm의 파장 영역에서 시편의 광흡수도를 측정하였다. 공기를 기준 물질로 하였으며, slit size 2.0 nm의 조건으로 측정하였다. 분석을 위해 시편을 10×10×0.3 mm³의 크기로 절단 및 연마하여 준비하였으며 0.05 μm 알루미늄 분말로 마무리한 후, 깨끗이 세척된 것을 사용하였다.

2.2.4. XPS 표면분석

VG-Microtech사의 ESCA 2000 모델을 사용하여 제조 및 열처리 조건에 따른 시편의 표면성분분석 및 산소의 결합상태, 그리고 구리의 산화상태등을 분석하였으며, 모든 원소의 peak 위치 및 shift정도를 이해하기 위한 wide scan은 0~1200 eV의 binding energy로 실시하였으며, 각각의 원소를 분석을 위한 narrow scan은 wide scan에서 확인된 각각의 원소의 peak을 23.42 eV의 high resolution pass energy를 사용하였으며, 피크는 Gaussian과 Lorentzian 회귀함수의 혼합으로 fitting하여 분석하였다.

장치의 특성에 의하여 10⁻⁹ mbar 정도의 고진공 상태에서 측정하였으며, 측정에 사용된 각각의 시편은 탄소 C 1s 피크의 이동된 정도를 284.6 eV로 보정한 후, 그 차를 다른 성분들에 대해서도 적용하여 binding energy를 결정하였다. 분석을 위해 시편을 1.4×1.0×0.5 mm³ 정도의 크기로 절단 및 연마하여 준비하였으며 0.05 μm 알루미늄 분말로 마무리한 후, 깨끗이 세척된 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절 분석

열처리에 의해 기지유리내에 결정상이 아래의 TEM 결과에서 보이듯 분명히 석출되나 X선 회절에는 전형적인 비정질상의 회절패턴을 나타내었다. 이는 석출상의 크기가 매우 작기 때문으로 사료되므로, 이를 해결하기 위해 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 시편을 400°C에서 24시

간동안 장시간 열처리하여 붉은 색의 유리가 불투명하도록 금속구리 미립자를 석출시킨 후 측정된 XRD 회절패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 이로부터 43.24° 부근에서 Cu⁰ 결정의 주 피크인 (111)면의 피크와 50.4° 부근에서 (200)면의 피크가 나타남을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 위에서 언급한 예상이 맞다는 것을 보여주므로, 열처리에 의해 금속 구리가 석출되며, 이의 크기는 XRD로는 측정이 불가능한 정도로 작은 크기임을 알 수 있었다.

3.2. 미세구조(TEM)

Fig. 2는 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 400°C에서 2시간 열처리하여 결정상을 석출시킨 시료의 전자회절 사진으로서 ASTM에 의한 구리의 표준 면간거리와 시료의 회절실험에 의한 면간거리를 비교한 결과, Table 1에서 보여지듯이 거의 일치함을 보여 석출상이 금속구리임을 알 수 있었다. 이는 XRD 측정으로부터 밝혀진 금속구리의 석출을 더욱 분명히 확인시켜 주고 있다.

Fig. 3은 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 380°C에서 (a) 35분, (b) 45분 동안 열처리한 시편과

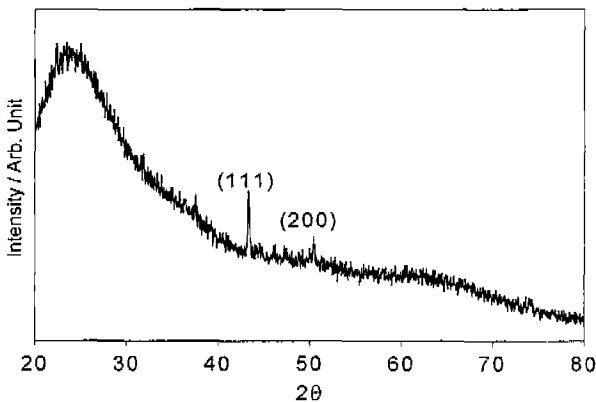


Fig. 1. XRD pattern of 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) glass heat treated at 400°C for 24 h.

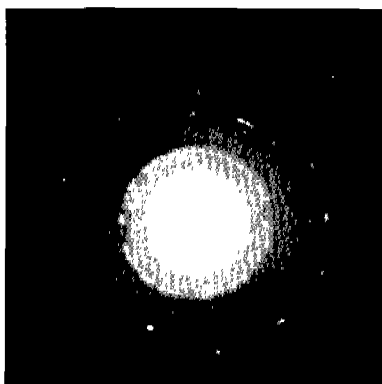


Fig. 2. Selected area diffraction pattern of small metallic copper particles in 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO glass heat-treated at 400°C for 2 h.

Table 1. Comparison of the Interplanar Spacings d_{hkl} Obtained from 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO Glass Heat Treated at 400°C for 2 h with the Standard ASTM Data

hkl	d_{hkl}/nm	
	ASTM	Observed
111	0.2088	0.2076
200	0.1808	0.1668
221	0.1278	0.1292
311	0.1090	0.1135
331	0.0829	0.0849

(c) 400°C에서 2시간동안 열처리한 시편에 석출된 금속구리 미립자의 전자현미경 사진이며, 각각의 이미지에 따른 입자의 평균크기 및 분포를 Table 2에 정리하였다. 등방성인 매질 유리 내에서 석출 입자의 형태는 (a), (b), (c) 사진에서 보여주듯 (a)에서 (c)로 갈수록 구형에서 벗어남을 보여주고 있다. 석출 입자의 평균크기는 Table에서 나타나듯이 380°C의 열처리 온도에서 35분에서 45분으로 증가하면 7.9 nm에서 9.2 nm로 증가함을 알 수 있으며, 400°C에서 2시간 열처리한 경우도 석출입자의 크기는 18.3 nm로, 20 nm 이하의 구리입자가 석출되었다. 또한 이로부터 열처리에 의해 금속구리 미립자의 핵생성 및 결정성장이 일어남을 알 수 있었으며, 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 석출결정의 크기 또한 더욱 커짐을 알 수 있었다. 또한 (a), (b)에 비하여 열처리 온도를 높이고 유지시간을 늘임에 따라 (c)에서처럼 석출입자의 평균크기는 급격히 증가함을 알 수 있었다.

3.3. 광흡수 스펙트럼

최근 Doremus⁶⁾은 유전율의 입자크기 의존성을 고려하여 금속구리입자의 광흡수 스펙트럼을 계산하는 공식을 유도하였다.

자유전자에 의한 금속의 유전상수 ϵ_∞

$$\epsilon = \epsilon_\infty - (\lambda/\lambda_c)^2 - i(\lambda/\lambda_c)^2(\lambda/\lambda_a)$$

$$\lambda_c^2 = (2\pi c)^2(m/\epsilon_0)Ne^2$$

$$\lambda_a = 2\lambda_c^2\sigma/c \tag{3}$$

으로 나타내며, λ 는 파장, σ 는 금속의 전기전도도, ϵ 은 유전상수, ϵ_∞ 은 주파수에 무관한 값이며 c 는 광속, ϵ_0 는 진공에서의 유전율, 그리고, e 와 m 은 각각 전자의 전하와 질량이다. Doremus⁶⁾은 Rawson⁷⁾이 제시한 식 (3)의 이론적인 금속입자의 광특성식에 실험 값을 보정하기 위해 광흡수 파장영역에서의 band 간의 전이효과를 포함하는 경험적인 항을 첨가하였다. 이 식에서 실수와 허수부는 다음과 같이 주어진다.

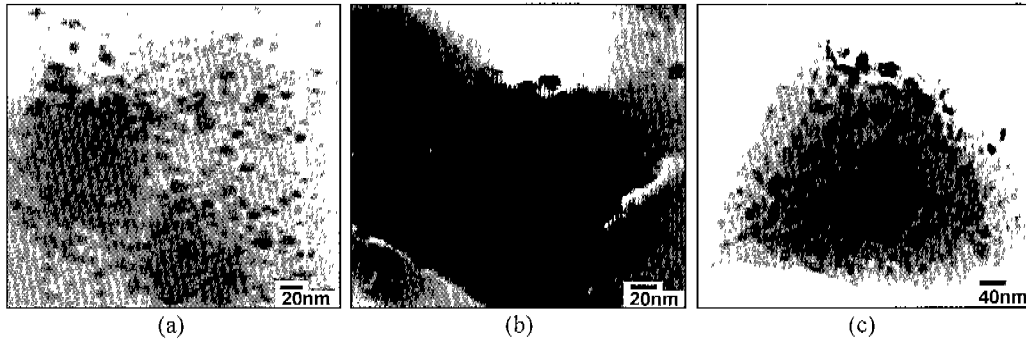


Fig. 3. Transmission electron micrographs of small metallic copper particles in 92(ZnO-P₂O₅)- 6Cu₂O-2SnO(mol%) glass heat treated at (a) 380°C for 35 min (b) 380°C for 45 min (c) 400°C for 2 h.

Table 2. Size and Distribution of Metallic Copper Particles in Fig. 3

	Distribution/nm	Median diameter/nm	Standard deviation
(a)	3~13	7.9	2.4
(b)	5~16	9.2	2.4
(c)	7~30	18.3	5.4

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - (\lambda/\lambda_c)^2 + g_1(\lambda) \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = (1/\lambda_c^2 \lambda_a) \lambda^3 + C\lambda + g_2(\lambda) \quad (5)$$

여기서 C 는 상수이며 $g_1(\lambda)$ 와 $g_2(\lambda)$ 는 ϵ_1 과 ϵ_2 에 대한 band간 전이의 기여도이다. λ_c 는 전기전도도에 비례하며 역수는 전자의 평균 자유행로 l_e 에 비례한다. l_e 는 다음과 같이 나타낸다.

$$l_e = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{l} \right)^{-1} \quad (6)$$

여기서 R 은 입자의 반경이며 l 은 재료내에서의 전자의 평균 자유행로이다. 반경 R 이 l 과 비슷할 때, l_e 는 R 이 감소함에 따라 작아진다. 따라서 식 (5)의 첫 번째 항은 입자크기에 따라 변한다.

금속 입자가 굴절율 n_0 인 매질내에 분산되어 있을 때, 흡수계수는 Mie⁸⁾의 이론에 의해 계산될 수 있다.

$$\alpha = \frac{18\pi N_s V n_0^3 \epsilon_2 / \lambda}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (7)$$

여기서 N_s 는 부피 V 의 구형 금속입자의 밀도이며, 파장에 의존하는 변수를 고려할 때 α 는 λ 에 따라 변화한다.

$$\frac{\alpha}{K} = \frac{n^3 \epsilon_2 / \lambda}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (8)$$

식 (4)와 (5)의 $g_1(\lambda)$ 와 $g_2(\lambda)$ 값으로는 Otter⁹⁾와 Roberts¹⁰⁾의 실험값으로 계산된 값들을 사용하고 식(5)의 상수 C 는 Roberts¹⁰⁾에 의해 구해진 값을 그리고 전자의 평균 자

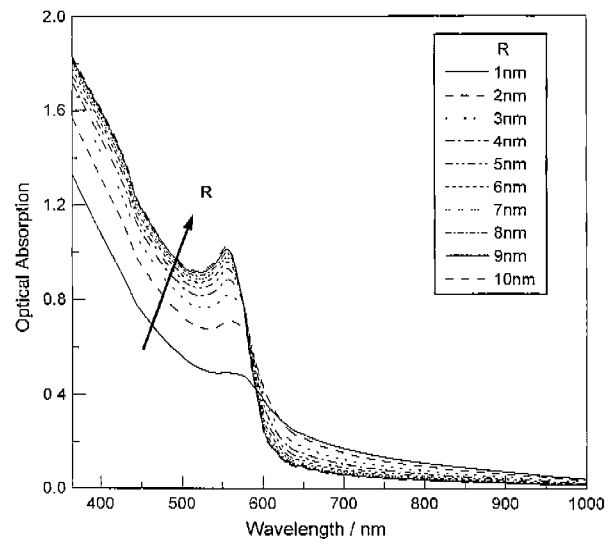


Fig. 4. Calculated optical absorption spectra of small metallic particles in glass.

행로는 35.7 nm로 가정하였다. 이로부터 계산된 구리입자의 크기에 따른 흡수스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 이 그림에서 보여지듯 금속구리 입자에 의한 흡수는 570 nm 근방에서 일어나며 입자의 크기가 증가할수록 흡수피크의 폭이 좁아지는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 5는 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리 와 90(ZnO-P₂O₅)-8Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리에 대하여 열처리 온도와 시간에 따른 광흡수 스펙트럼의 변화양상을 나타낸 것으로 흡수피크들은 Fig. 4의 이론곡선과 일치하는 570 nm에서 나타나며, 이로부터 이 흡수는 금속구리인 Cu⁰의 surface plasmon resonance에 의한 것임을 알 수 있었다. Fig. 5(a)는 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 시편을 400°C에서 열처리한 결과를 나타낸 것으로 열처리 시간이 증가함에 따라 570 nm 부근에서의 Cu⁰에 의한 흡수 피크의 강도가 증가하며 또한 피크의 위치가 장파장 쪽으로 이동됨을 알 수 있었다. 또한 Cu²⁺에 의한 흡수 피크가 800 nm 부근이라고 알려져 있으나,¹¹⁾ 이 영역에서

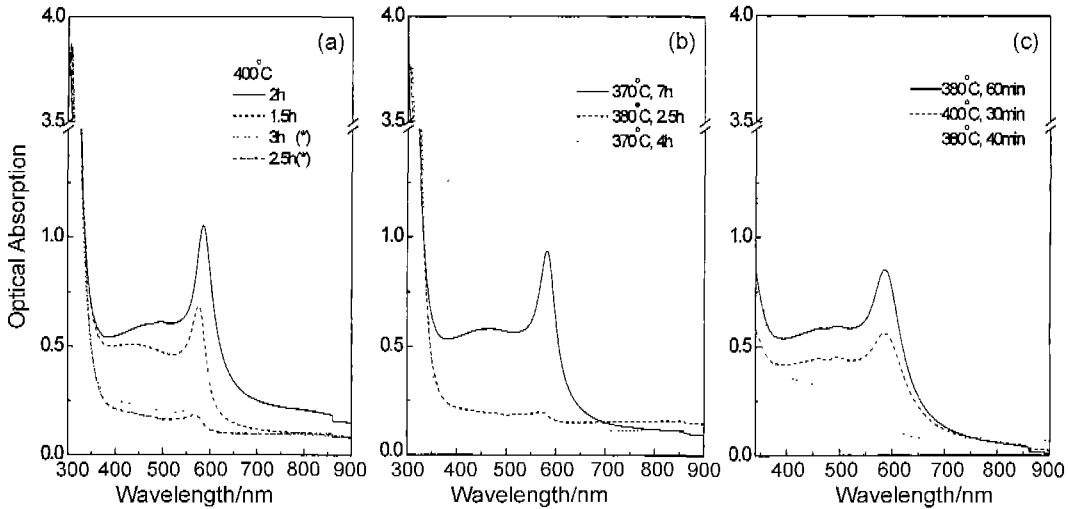


Fig. 5. Optical absorption spectra with heat treatment temperatures and times. (a), (b) 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO, (c) 90(ZnO-P₂O₅)-8Cu₂O-2SnO.

어떠한 흡수피크도 나타나지 않는 것으로 보아 Cu²⁺의 양이 매우 미소함을 알 수 있다. 이로부터 환원제(SnO)가 첨가된 경우 Cu¹⁺(또는 Cu²⁺) + Sn²⁺ → Cu⁰(또는 Cu¹⁺) + Sn⁴⁺의 반응에 의한 금속 구리입자의 석출이 일어남을 알 수 있었으며, 또한 구리 입자의 농도 및 크기증가를 예측할 수 있었다. Fig. 5(a)에서 (*)는 용융 후 300°C에서 서냉한 시편을 상온에서부터 400°C로 재가열하여 열처리 한 시편으로서 용융물을 성형 후 곧 바로 400°C에서 열처리된 시편보다 Cu⁰의 석출이 일어나기 어려움을 보여준다. 이는 후자의 공정이 전자보다 석출반응을 위한 에너지 공급이 많은 때문으로 생각된다.

Fig. 5(b)는 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 370°C와 380°C에서 각각 열처리를 실시한 경우의 광흡수 스펙트럼으로서 열처리 시간이 길어짐에 따라 570 nm 부근에서의 Cu⁰에 의한 흡수도가 높아짐을 볼 수 있으며, 온도가 높더라도 열처리 시간이 상대적으로 짧으면 광흡수도가 낮을 수 있음을 보여준다.

Fig. 5(c)는 90(ZnO-P₂O₅)-8Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 380°C와 400°C에서 각각 열처리한 경우의 광흡수 스펙트럼으로서 역시 Fig. 5(a)와 (b)에서의 같은 결과를 나타낸다. 또한 Fig. 5(b)와 (c)를 비교해 보면 8 mol% Cu₂O 조성의 경우가 6 mol% Cu₂O 조성에 비해 광흡수가 큼을 알 수 있는데, 이는 Cu₂O의 함유량이 많을수록 금속 구리입자가 많이 석출된 때문으로 생각된다. Fig. 5(a), (b), (c)에서 열처리 온도 또는 시간이 증가함에 따라 흡수 피크가 예리해지는 것은 석출된 구리입자의 크기 증가에 의한다고 보여지며, 또한 흡수파장이 장파장으로 약간 이동함을 보이고 있다. 이는 Fig. 3의 TEM사진에서 보여지듯 입자의 크기가 증가할수록 구형에서 더욱 벗어나기 때문으로 생각되며, 유리 중에 분산된 금속 콜로이드의 형상이 구형에서

벗어날수록 흡수파장이 장파장으로 이동한다는 것을 이론적으로 보인 Ruppin¹²⁾의 결과와 잘 일치한다.

3.4. 구조 및 성분 분석

용융조건(N₂ gas, 용융시간)에 따라 제조된 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 열처리 전과 후의 O 1s 및 Cu peak을 분석하였다. 분석된 Fig. 6~8의 피크들은 smoothing을 한 후 Gaussian-Lorentzian curve의 합으로 fitting하였는데, 측정에 의한 피크(실선)와 분리된 피크들의 합에 의한 이론 피크(점선)는 거의 정확히 일치하였다. 각각의 원소들의 binding energy는 Table 3에 나타내었다.

O 1s의 경우 Bruckner¹³⁾과 Onyiriuka¹⁴⁾에 의해 제시된 방법에 근거하여 가교산소(Bridging Oxygen : BO : P-O-P) 및 비가교산소(Non-bridging Oxygen : NBO : P-O-Zn, P=O, Zn-O)의 두 개의 피크로 분리하였으며, Cu의 경우 Mekki¹⁵⁾ 그리고 Khattak¹⁶⁾에 의해 제시된 방법으로 피크를 분석하여 제조 조건과 열처리 전과 후에 따른 유리의 구조와 구리의 산화 상태를 분석하였다. BO/NBO의 비는 deconvolute된 피크의 면적 비로써 측정되었으며 정량적인 산소결합 상태의 분석은 오차범위에서 신뢰성과 재현성이 있었다.

3.4.1. O 1s spectra

Fig. 6은 매질유리로부터 얻어진 O 1s의 XPS 스펙트럼이다. 두 개의 Gaussian성분으로 fitting한 결과, 높은 결합에너지는 가교산소에 그리고 낮은 것은 비가교산소에 관계된다. 면적비로 구한 가교산소 대 비가교산소의 비는 0.55정도였으며 다른 연구자들^{14,17)}의 결과와 잘 일치하였다. 이로부터 매질유리의 구조는 일반적으로 알려진 zinc metaphosphate 유리의 구조와 같음을 알 수 있었다.

Onyiriuka¹⁴⁾는 zinc metaphosphate 유리에 SnO가 첨가되

Table 3. Binding Energies(eV) and the Relative Amounts of the Bridging(BO) and Non-bridging(NBO) Oxygen Components Measured from the O 1s Spectra

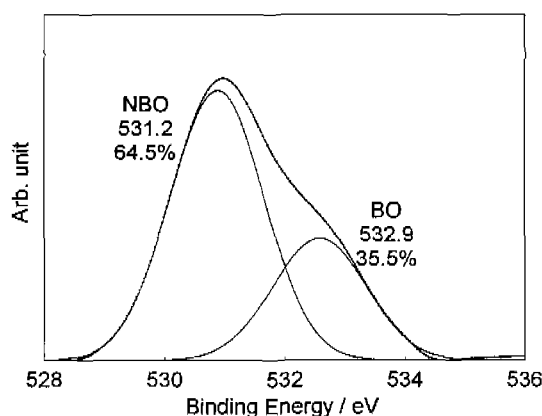
N ₂ (flow rate)	Zn 2p _{1/2}	Zn2p _{3/2}	P	Sn	Cu 2p _{1/2} *	Cu 2p _{3/2} *	BO	NBO	BO/NBO	
Base Glass**	1043.8	1020.7	134.9				532.9(35.5%)	531.2(64.5%)	0.55	
1 L/min	(a)	1044.5	1021.6	134.4	487.0	952.2	932.3	533.3(30.4%)	531.8(69.6%)	0.44
	(b)	1044.3	1021.2	134.1	486.7	951.8	931.9	532.6(30.4%)	531.2(69.6%)	0.44
2 L/min	(a)	1043.9	1020.9	133.9	486.4	952.1	932.3	532.2(36.2%)	530.9(63.8%)	0.58
	(b)	1044.2	1020.9	134.0	486.4	951.3	931.5	532.0(33.2%)	530.7(66.8%)	0.50
4 L/min	(a)	1044.5	1021.0	134.1	486.5	952.1	932.3	532.2(32.1%)	530.8(67.9%)	0.47
	(b)	1044.8	1021.5	134.4	487.2	952.1	932.3	532.7(30.2%)	531.3(69.8%)	0.43
6 L/min	(a)	1044.5	1021.5	134.4	486.9	951.8	932.0	532.9(31.7%)	531.5(68.3%)	0.46
	(b)	1044.4	1021.4	134.1	487.4	951.8	932.0	532.5(30.8%)	531.1(69.2%)	0.45
Melting Time										
35 min	(a)	1044.5	1021.6	134.4	487.0	952.2	932.3	932.3(30.4%)	531.8(69.6%)	0.44
	(b)	1044.3	1021.2	134.1	486.7	951.8	931.9	931.9(30.4%)	531.2(69.6%)	0.44
45 min	(a)	1044.8	1021.5	134.3	486.8	951.8	932.4	932.4(31.9%)	531.4(68.1%)	0.47
	(b)	1044.4	1021.8	134.6	487.5	952.3	932.3	932.3(30.2%)	531.4(69.8%)	0.43

Composition : 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO

(a) No heat treatment

(b) 400 for 2 h

*Deconvoluted peak position

ZnO · P₂O₅ glassFig. 6.** Analysis of BO to NBO by deconvolution of the O 1s spectrum of 50ZnO-50P₂O₅ matrix glass.

면 가교산소의 비율이 감소하고 화학적 내구성이 증가한다고 보고하였고 Brow¹⁷⁾는 zinc phosphate 유리에 알칼리 산화물이 첨가되면 내구성이 증가한다고 보고하였는데, Table 3의 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 유리의 경우 매질유리보다 BO/NBO가 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Cu₂O 및 SnO의 첨가에 의해 phosphate 함량이 상대적으로 적어짐에 따라 매질유리의 구조가 metaphosphate로부터 가교산소의 비율이 적은 pyrophosphate로의 구조적인 변화가 일어나기 때문으로 생각되며, 이는 앞의 두 연구자들^{14,17)}의 결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 7의 (a), (b), (c)는 용융 도중

N₂ 유동속도를 조절하여 제조된 시편을, Fig. 8의 (a), (b)는 용융시간을 달리하여 제조된 시편의 O 1s 스펙트럼을 분석한 것으로서 분석에 사용된 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리의 경우, 모두 BO/NBO는 거의 비슷하여 용융조건에 따른 매질유리의 구조적인 변화가 거의 없음을 알 수 있었으며, 각각의 시편을 열처리 전과 후에 비교함에 있어서도 BO/NBO가 거의 비슷함을 알 수 있었다.

3.4.2. Cu 2p spectra

Fig. 9는 N₂ 가스의 양을 조절하여 제조한 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 400°C에서 2시간 동안 열처리한 시편과 열처리 전의 시편의 Cu 2p_{3/2}와 Cu 2p_{1/2}의 스펙트럼을, Fig. 10은 용융시간에 따라 제조된 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO(mol%) 조성의 유리를 400°C에서 2시간 동안 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편의 Cu 2p_{3/2}와 Cu 2p_{1/2}의 스펙트럼을 비교해 놓은 것이다. Mekki¹⁵⁾와 Khattak¹⁶⁾은 이들 피크가 두 개의 Gaussian 피크로 분리가 가능하며, 결합 에너지가 낮은 쪽이 Cu¹⁺의 것이고 높은 쪽이 Cu²⁺에 해당한다고 하였다. Cu²⁺가 존재하면 주 peak에서 약 10 eV정도 높은 결합에너지를 가진 강한 위성피크와 함께 Cu 2p_{3/2} peak에 shoulder를 나타낸다. Salim¹⁸⁾은 Cu 2p 피크와 그 위성피크를 이용하여 구리의 산화상태에 따른 정량적인 분석을 하였다. 이들 결과에 의하면 구리의 산화상태, 즉 Cu¹⁺와 Cu²⁺의 상태는 Cu 2p 피크의 deconvolution으로 구분될 수 있다. 하지만 금속구리, Cu₂O,

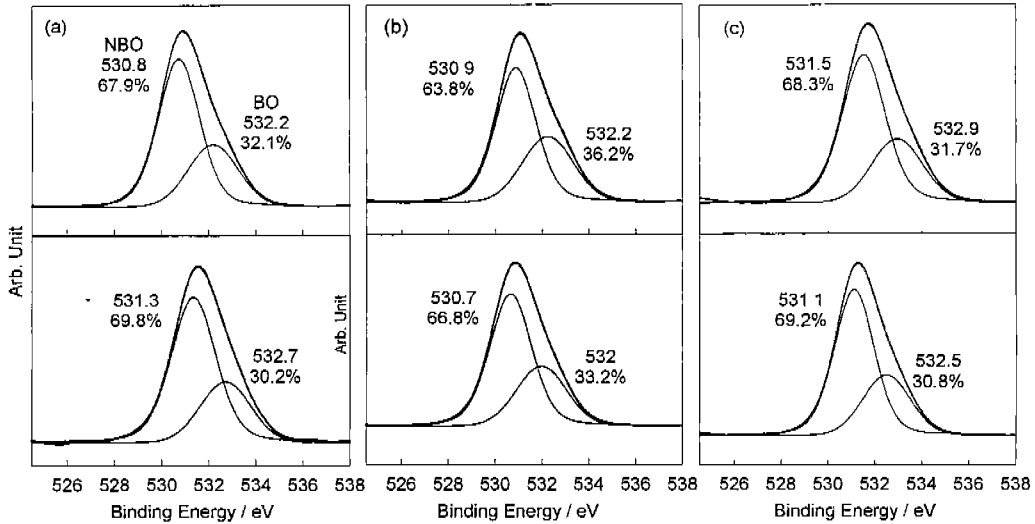


Fig. 7. Analysis of bridging to non-bridging oxygen by deconvolution of the O 1s spectra in 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO glasses before(top) and after(bottom) heat treatment. N₂ flow rate : (a) 2 L/min, (b) 4 L/min, (c) 6 L/min.

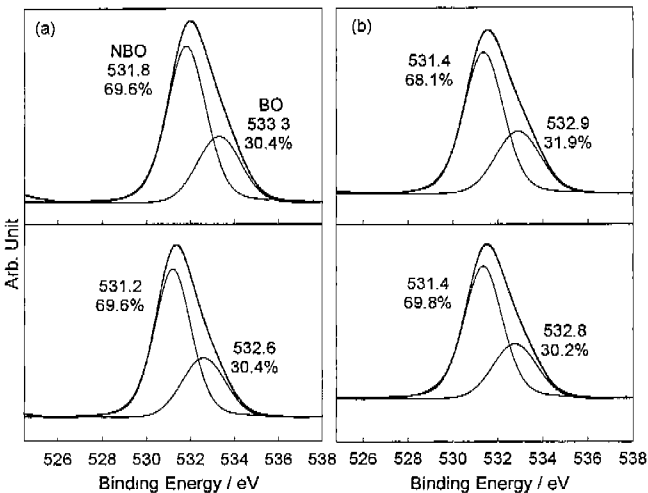


Fig. 8. Analysis of bridging to non-bridging oxygen by deconvolution of the O 1s spectra in 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO glasses before(top) and after(bottom) heat treatment. Melting time : (a) 35 min, (b) 45 min.

CuO에서의 Cu 2p_{3/2} 피크의 결합에너지는 각기 932.67,¹⁹⁾ 932.6,^{20,21)} 933.5 eV^{20,21)}로 알려져 있으므로, 본 시료들과 같이 열처리에 의해 이들 이온만이 아니라 구리 금속 미립자가 석출된 시편의 경우, Cu⁰와 Cu¹⁺의 결합에너지가 거의 같고 Cu 2p_{3/2} 피크의 반치폭 또한 매우 좁아 스펙트럼의 chemical shift만으로 금속 Cu⁰와 Cu¹⁺를 구별할 수는 없었다. 또한 XPS 측정동안 X-ray beam 조사에 의한 Cu 이온의 환원 때문에 Cu의 산화상태에 의한 정량도 어렵다고 생각된다. 그러나 Cu²⁺는 다른 것들과는 달리 위성피크를 갖고 있으므로, 이로부터 Cu²⁺의 상대적인 양적 변화는 추적할 수 있으므로 Cu²⁺의 변화만을 분석하였다. 용융시 주입된 질소가스의 양이 증가하고 용융시간이 증가함에 따라

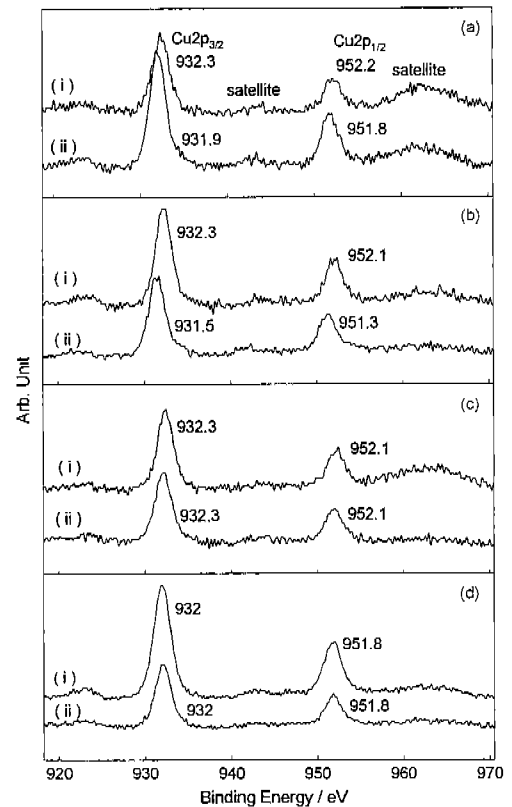


Fig. 9. Core level spectra of the Cu 2p transition of 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO glass. N₂ flow rate : (a) 1 L/min, (b) 2 L/min, (c) 4 L/min, (d) 6 L/min (i) no heat treatment, (ii) 400°C, 2 h.

그리고 열처리 후 위성피크의 강도가 약해지는 것으로 보아 Cu²⁺의 환원이 일어남을 알 수 있었다. 이는 용융과정에서

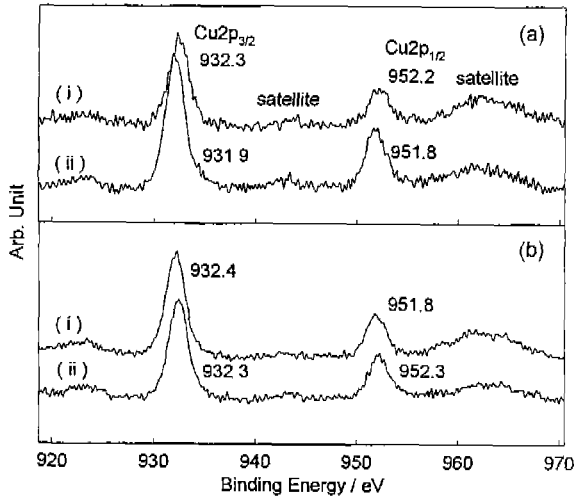


Fig. 10. Core level spectra of the Cu 2p transition of 92(ZnO-P₂O₅)-6Cu₂O-2SnO glass.
Melting time : (a) 35 min, (b) 45 min
(i) no heat treatment, (ii) 400°C, 2 h.

주입되는 질소가스의 양과 용융시간이 매질유리내의 금속입자 석출에 영향을 끼치며, 열처리에 의해 구리이온이 환원됨을 분명하게 알게 해주고 있다.

4. 결 론

일반적인 유리용융과 열처리법으로 나노미터 크기의 금속 구리 입자를 함유한 Zinc Phosphate계 유리를 제조하였다. N₂ gas 분위기 하에서 8 mol% 까지의 Cu₂O를 첨가하여 열처리 과정을 통하여 20 nm 이하의 구형 금속구리를 매질 유리내에 석출시킬 수 있었다. XRD와 전자회절 분석만이 아니라 570 nm에서의 광흡수피크로부터도 금속구리의 석출을 확인할 수 있었다. 석출입자의 크기와 흡광은 석출을 위한 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 증가하였다. XPS 스펙트럼으로는 금속구리와 구리이온 중 Cu²⁺ 이온의 상태만을 분명히 할 수 있었다. 매질유리의 BO/NBO의 비는 열처리 전후 크게 변화가 없었으며, 열처리 후 Cu²⁺ 이온이 다소 감소되는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 1996년 한국과학재단(과제번호:96-0300-05-01-3)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Nie, "Optical Nonlinearity: Phenomena, Applications, and Materials," *Adv. Mater.*, **5**(7/8), 520-545 (1993).
2. F. Hache, D. Ricard and C. Flytznis, "Optical Nonlinearities of Small Metal Particles: Surface-mediated Resonance and Quantum Size Effects," *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**(12), 1647-1655 (1986).
3. M. J. Bolemer, J. W. Haus and P. R. Ashley, "Degenerate Four-wave Mixing in Colloidal Gold as a Function of Particle Size," *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**(5), 790-795 (1990).
4. S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller and D.S. Chemla, "Theory of the Linear and Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Microcrystallites," *Phys. Rev.*, **B35**, 8113-8125 (1987).
5. T. Tokizaki, A. Nakamura, S. Kaneko, K. Uchida, S. Omi, H. Tanji and Y. Asahara, "Subpicosecond Time Response of Third-order Optical Nonlinearity of Small Copper Particles in Glass," *Appl. Phys. Lett.*, **65**(8), 941-943 (1994).
6. R. Doremus, S. C. Kao and R. Garcia, "Optical Absorption of Small Copper Particles and the Optical Properties of Copper," *Applied Optics*, **31**(27), 5773-5778 (1992).
7. H. Rawson, "The Calculation of Transmission Curves of Glass Stained by Copper and Silver Compounds," *Phys. Chem. Glasses*, **6**(3), 81-84 (1965).
8. G. Mie, "Contribution on the Optics of Turbid Media, Especially Colloidal Metallic Solution," *Ann. Phys.*, **25**, 377-445 (1908).
9. M. Otter, "Optische Konstanten massiver Metalle," *Zeitschrift fur Physik*, **161**, 163-178 (1961).
10. S. Roberts, "Optical Properties of Copper," *Phys. Rev.*, **118**(6), 1509-1518 (1960).
11. L. D. Bogomolova, V. A. Zhachkin, V. N. Lazukin, T. K. Pavlushkina and V. A. Shmukler, *J. Non-Cryst. Solids*, **28**(3), 375-389 (1978).
12. R. Ruppin, "Optical Absorption of Copper Colloids in Photochromic Glasses," *J. Appl. Phys.*, **59**(4), 1355-1359 (1986).
13. R. Bruckner, H. U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, "XPS Measurements and Structural Aspects of Silicate and Phosphate Glasses," *J. Non-Crystalline Solids*, **42**(1-3), 49-60 (1980).
14. E. C. Onyiriuka, "Zinc Phosphate Glass Surfaces Studied by XPS," *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, 268-273 (1993).
15. A. Mekki, D. Holland and C. F. McConville, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Copper Sodium Silicate Glass Surfaces," *J. Non-Crystalline Solids*, **215**, 271-282 (1997).
16. G. C. Khattak, E. E. Khawaha, L. E. Wenger, D. J. Thompson, M. A. Salim, A. B. Hallak and M. A. Daous, "Composition-dependent Loss of Phosphorus in the Formation of Transition-metal Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **194**, 1-12 (1996).
17. R. K. Brow, "An XPS Study of Oxygen Bonding in Zinc Phosphate and Zinc Borophosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **194**, 267-273 (1996).
18. M. A. Salim, G. D. Khattak and M. S. Hussain, "X-ray Photoelectron Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Electrical Conductivity Studies of Copper Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **185**, 101-108 (1995).
19. M. P. Seah and M. T. Anthony, "Quantitative XPS: The

- Calibration of Spectrometer Intensity-energy Response Functions 1- The Establishment of Reference Procedures and Instrument Behavior," *Surf. Interface Anal.*, **6**(5), 230-241 (1984).
20. G. Schon, "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: Studies of Copper, Copper(I) Oxide, and Copper(II) Oxide," *Surf. Sci.*, **35**(1), 96-108 (1973).
21. K. Wandelt, "Photoemission Studies of Adsorbed Oxygen and Oxide Layers," *Surf. Sci. Rep.*, **2**(1), 1-121 (1982).