

## 금 나노미립자가 함침된 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 박막의 광학적 성질

鄭美苑\* · 金知銀 · 李慶哲<sup>†</sup>

성신여자대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>성균관대학교 기초과학 연구소

(1999. 7. 29 접수)

### Optical Property of Au-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Thin Film

Mie Won Jung\*, Ji Eun Kim and Kyung Chul Lee<sup>†</sup>

Department of chemistry, Sungshin Women's University, Sungbuk-Ku, Seoul 136-742, Korea

<sup>†</sup>Basic Science Research Institute, Sungkunkwan University, Soowon, 440-746, Korea

(Received July 29, 1999)

**요 약.** 표면공명흡수는 매질의 유전상수값에 의존한다. 금 나노미립자가 함침된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  복합산화물 박막을  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 과  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , 그리고  $\text{HAuCl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 졸-겔 방법으로 제조하였다.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  박막에 함침된 금 나노미립자의 최대 표면 공명 흡수는  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 몰비에 따라 540 nm에서 615 nm 까지 선형적으로 변하였다. 이러한 박막에 함침된 금 나노미립자의 크기와 구조를 TEM과 XRD로 측정하였다. 그리고  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  박막의 유전상수값을 실험 data로부터 이론적으로 계산하였다.

**ABSTRACT.** The wavelength of the surface plasmon absorption depends on the dielectric matrix.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  complex oxide films doped with Au nanoclusters were prepared by sol-gel spin-coating method using  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , and  $\text{HAuCl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . The wavelength of the maximum absorption of Au nanoclusters in the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  thin films was obtained with linearity from 540 nm to 615 nm depending on the molar ratio of  $\text{TiO}_2$ . The particle sizes and structures of these nanoclusters have been identified through a TEM and X-ray diffraction patterns. The dielectric constants of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  thin films were calculated from the experimental results.

## 서 론

최근 강유전체 박막은 광학적, 전자기, 촉매 등 신소재 개발과 함께 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 금과 같은 금속 나노미립자가 혼입된 강유전체 박막은 높은 광학적 비선형 특성과 빠른 감응 시간 때문에 광학적 소자로서 매우 흥미 있는 연구 결과들이 발표되고 있다.<sup>1,2</sup>

금속 나노미립자가 혼입된 박막의 제조는 플라즈마 진공증착법, 이온주입법 그리고 졸-겔 방법등 매우 다양한 방법들이 사용되고 있다.<sup>3,4</sup> 졸-겔 방법은 간단하고 대량으로 박막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 복합산화물의 조성을 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 화학적, 기계적 표면 처리, 광학 소자, 전자기 소자 그리고 촉매 등을 제조하는데 가장 보편적으로 사용되고

있다.<sup>5,7</sup> 또한 신소재를 저온에서 합성할 수 있고 순수한 재료를 만들 수 있어서 생산효율을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있어서 이 방법에 의한 강유전체 물질의 합성과 박막제조에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.<sup>8-11</sup>

금속 나노미립자는 양자크기 구속효과에 의해 자외선, 가시광선 영역에서 표면 플라즈몬 흡수 현상을 나타내며 Mie는 최초로 이러한 금속 나노 미립자와 빛의 상호작용을 이론적으로 규명하였다.<sup>12,13</sup> 금속 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수는 금속 미립자의 크기 뿐만 아니라 주위 매질의 유전상수 값( $\epsilon_m$ )에도 의존하게 된다.<sup>14</sup> 금의 경우에는 가시광선 영역에서 유전상수의 실수부( $\epsilon_1$ )가 음의 값을 가지므로 매질의 유전상수 값이 증가하면 표면 플라즈몬 흡수 위치가 장파장으로 이동하게 된다.<sup>15</sup> 금속 나노미립자의 분광학적 특성을

연구하는 데에는 가시광선 영역에서 강한 표면 플라즈몬 흡수를 나타내는 금, 은, 구리 및 알칼리 금속들이 보편적으로 사용되고 있으며 특히, 금, 은, 구리의 나노미립자는 표면이 거의 산화되지 않고 열적으로나 광화학적으로 안정하기 때문에 가장 보편적으로 사용되고 있다.<sup>14</sup>

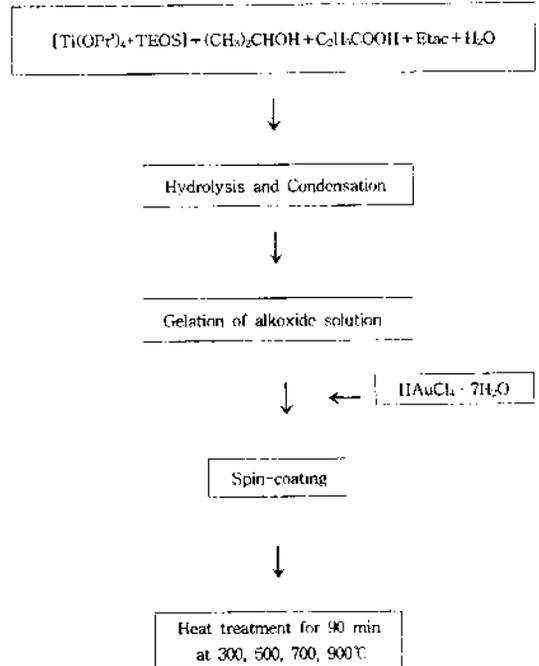
TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 혼합 졸-겔 용액에서 금속 알콕사이드의 안정성을 높여주기 위하여 아세톤, 아세트산, 아세토아세테이트등 다양한 유기첨가제가 사용되어 왔다. 광학적 소재로 사용하기 위해서는 졸-겔 용액이 비교적 비극성을 나타내어야 유리기판에 기계적으로 밀착성이 뛰어나고 투명한 박막을 얻을 수 있다. Severin 등은 초산 보다 비교적 비극성인 valeric acid를 첨가하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조한 결과 밀착성이 뛰어나고 투명한 박막을 얻을 수 있었다고 보고하였다.<sup>16</sup>

본 연구에서는 다양한 조성의 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합 산화물 졸-겔 용액을 제조하고 spin-coating 방법으로 금 나노미립자가 포함된 유전체 박막을 제조하였다. 또한 propionic acid를 사용하여 HAuCl<sub>4</sub> 염이 첨가된 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 박막을 제조한 결과 밀착성이 뛰어나고 투명한 복합산화물 박막을 얻을 수 있었다. 유전체 박막의 물리화학적 특성 변화에 따른 표면 플라즈몬 흡수 현상을 규명하기 위하여 여러 온도로 열처리 한 후 표면 플라즈몬의 흡수 위치와 너비의 변화를 자외선 분광기로 관찰하였다. 금 나노미립자의 모양과 크기는 TEM으로 측정하였고 XRD로 결정형태를 관찰하였다. 이러한 실험결과들로부터 Mie 이론을 이용하여 흡수 스펙트럼을 시뮬레이션 하였으며 열처리 온도와 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 함량 비에 따른 박막의 유전상수 값을 이론적으로 계산하였다.

### 실 험

실험에 대한 개략적 과정은 Scheme 1에 도시하였다.

금속 알콕사이드 용액을 제조하기 위하여 titanium isopropoxide(TTIP)와 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 용매인 isopropyl alcohol에 녹였다. 안정한 졸 상태를 유지하기 위하여 용매를 금속 알콕사이드 몰비 보다 18배 정도 첨가하였고 propionic acid (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH)를 산 촉매로 사용하였다. Ti-알콕사이드는 Si-알콕사이드 보다 가수분해 속도가 매우 빠르기 때문에 균일한 조성의 복합 산화물 졸-겔 용액을 합성하기가 매우 어렵



Scheme 1. Preparation of Au-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin film.

다. 본 연구에서는 Ti-알콕사이드를 먼저 에틸 아세토아세테이트 리간드로 치환하고, Si-알콕사이드를 첨가한 결과 안정하고 균일한 졸-겔 용액을 합성할 수 있었다. 순수한 금속 알콕사이드 용액보다는 에틸 아세토아세테이트 리간드로 치환시키고 부분적으로 가수분해 시켰을 때 더욱 안정하고 균일한 졸 상태의 용액을 합성할 수 있었다.

TTIP와 TEOS에 용매로는 isopropanol, 유기산으로는 propionic acid, 리간드로는 에틸 아세토아세테이트를 사용하여 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(3:1), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(1:1), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(1:3) 그리고 SiO<sub>2</sub>의 5가지 용액을 제조하였고 1시간 동안 강하게 교반시킨 뒤 물을 첨가하여 다시 하루정도 교반시키면서 가수분해 시켰다. 이와 같이 제조한 안정한 졸 상태의 용액은 맑고 투명한 노란색을 나타내며 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 노란 색은 더욱 진하였다.

합성된 겔 용액 1 ml에 0.25 g의 HAuCl<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 첨가하였고 충분히 용해시킨 후 26×26×1.0 mm 유리기판에 spin-coating 방법으로 박막을 제조하였다. Spin-coating의 조건은 회전속도 3000 rpm에서 10초로 유지 시켰다. 이렇게 제작한 박막 내부에 금 나노미립자를 형성시키기 위하여 300°C에서 90분간 열처리하

였다. 열처리 온도에 따른 변화를 알아보기 위하여 고온에서 견딜 수 있는 실리콘 단결정(100)을 기판으로 이용하여 500, 700, 그리고 900°C에서 각각 90분씩 열처리하였다.

합성된 유전체 박막의 표면 플라즈몬 흡수는 Hewlett Packard사의 HP 8453 UV-Visible spectrophotometer를 사용하여 300 nm~1100 nm 범위에서 측정하였다. XRD(Siemens D500 X-ray diffractometer)로 혼합 산화물 박막의 구조와 박막에 합성된 금 나노미립자의 결정 구조를 측정하였고, X-선 광원은 Cu(1.54 Å) K $\alpha$  선을 사용하였다. 박막의 두께와 금 나노미립자의 크기 및 모양을 관찰하기 위하여 Hitachi analytical transmission electron microscopy(model H-9000)을 사용하였다. TEM 측정을 위하여 박막 시료를 1 mm 크기로 정밀하게 자르고 이 시편을 다시 정밀 연마하여 시편을 제작하였다. 전자의 가속 전압은 최대 300 keV에서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 박막의 흡광도 측정.** TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 박막에 혼합된 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수 봉우리를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 표면 플라즈몬 흡수는 주위 매질에도 의존한다. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합 산화물이 혼합물일 경우에는 표면 플라즈몬 흡수가 두 파장에서 관측되겠지만 본 연구에서는 합성한 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 박막은 균일한 조성의 복합산화물 이므로 단일 파장에서 흡수띠가 관찰되었다. 흡수 봉우리의 모양이 비대칭인 것은 500~520 nm 부근에서 금의 d-band와 sp-band 사이의 띠틈 전이가 일어나서 표면 플라즈몬 흡수 위치가 거의 겹치기 때문에 흡수 봉우리가 비대칭 형태로 나타나게 된다. 그러나 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 표면 플라즈몬 흡수 위치가 장파장으로 이동하였고 대칭적인 형태로 변화하였다.

Au-SiO<sub>2</sub> 박막은 분홍색으로 540 nm에서 최대 흡수 봉우리가 나타나고, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 조성이 1:3일 때 563 nm에서, 1:1은 571 nm에서, 3:1은 606 nm에서, 그리고 Au-TiO<sub>2</sub> 박막은 짙은 푸른색으로 615 nm에서 최대 흡수가 일어난다. 금속 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수는  $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$  조건에서 최대 흡수가 일어나는데, 주위 매질의 유전상수값이 증가하면 장파장으로 이동하게 된다는 연구가 보고되고 있다.<sup>18</sup> 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>의

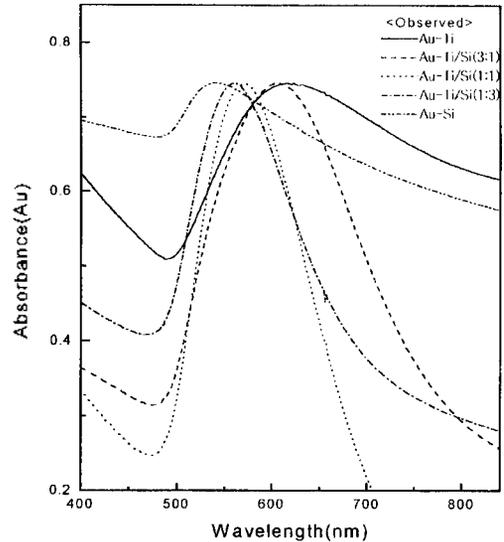


Fig. 1. Absorption spectra of Au-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films after heating at 300°C.

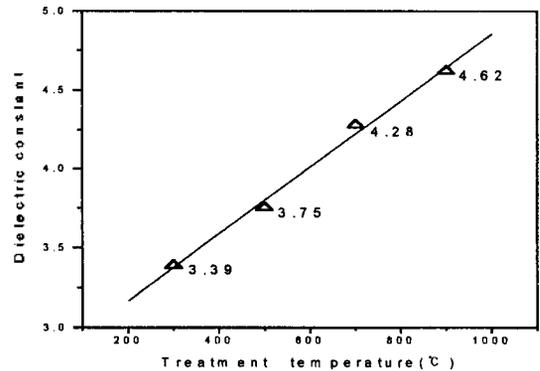


Fig. 2. UV-Vis absorption wavelength obtained for the different TiO<sub>2</sub> contents after heating at 300°C.

유전상수 값이 SiO<sub>2</sub> 보다 크기 때문에 TiO<sub>2</sub> 함량이 증가하면 표면 플라즈몬 흡수가 540 nm에서 615 nm까지 선형적으로 이동하였다.

Yanagi 등은 HAuCl<sub>4</sub> 염이 첨가된 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 혼합 산화물 박막을 제조하여 150, 300, 그리고 450°C에서 열처리한 결과, 열처리 시간 80분 정도에서 Au(III)가 완전히 금속 상태로 환원되고 열처리 시간이 증가하면서 흡수 파장의 위치가 장파장으로 이동하고 표면 플라즈몬 흡수 세기도 증가한다고 보고하였다.<sup>17</sup> 이러한 결과는 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 증가하면 금이온의 확산이 빠르게 진행되어서 금 입자의 크기가

켜지기 때문이다. Ti-알록사이드가 포함되지 않은 순수한 Si-알록사이드 용액에서는 금이온이 완전히 금속상태로 환원되지 않아 리간드로부터 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온으로 전하이동이 일어나기 때문에 314 nm 부근에서 흡수 봉우리가 나타난다. 그러나 완전히 금이온이 금속상태로 환원되면 314 nm에서의 흡수는 사라지게 되며, 본 연구에서도 열처리 시간에 따른 금이온의 환원 현상을 측정할 결과 열처리 시간 90분 정도에서 완전히 금속상태로 환원되었다. 졸-겔 방법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 박막의 경우에 금이온의 환원과 함께 금속 상태로 환원되는 가장 낮은 온도는 대체로 150°C 정도이다. 그러나 졸-겔 용액에 첨가된 유기 첨가제는 약 300°C 이상의 온도에서 천천히 분해된다. 따라서 본 연구에서는 300°C 부터 200°C 간격으로 900°C 까지 90분 동안 열처리하여 Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다.

열처리 온도에 따른 변화를 관찰하기 위하여 실리콘 단결정(100) 기판에 Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (1:1) 박막을 500, 700, 그리고 900°C로 90분 동안 열처리 한 후에 금 나노 미립자의 표면 플라즈몬 흡수 결과를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 온도에 따라 500°C에서는 548 nm, 700°C에서는 559 nm, 그리고 900°C에서는 572 nm의 위치에서 표면 플라즈몬 흡수가 일어나며, 열처리 온도가 증가하면서 흡수 위치는 장파장으로 이동하였다. 열처리 온도가 증가하면서 흡수 봉우리가

장파장으로 이동하는 현상은 결정화가 계속적으로 진행되어 입자의 크기의 증가와 함께 유전체 박막의 구조적 변화 때문이다. 또한, 졸-겔 방법으로 만들어진 박막은 많은 함량의 유기 리간드가 포함되어 300°C 이상의 온도에서 열처리하면 유기 리간드가 분해되기 시작한다. TiO<sub>2</sub> 박막은 초기에 무정형 구조에서 열처리 온도가 증가하면서 아나타제 그리고 유전상수 값이 매우 큰 루타일 구조를 갖게 된다. 따라서 열처리 온도가 증가하면 박막의 밀도가 증가하고 유전상수 값도 커지게 되므로 표면 플라즈몬 흡수가 장파장으로 이동하게 된다.

**X-선 회절 분광학에 의한 금 나노미립자 형성의 확인.** TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 매질에서 금 나노미립자의 결정성에 대한 X-선 회절 결과를 측정하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 300°C로 열처리한 박막의 경우에 금 나노미립자의 결정형태는 면심입방구조로 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 함량 비에 관계없이 fcc(111) peak를 나타내며, SiO<sub>2</sub> 함량비가 증가할수록 (200) peak도 일부 나타난다. 금속이 나노미립자 크기가 되면 미립자 내부의 원자수가 매우 작기 때문에 주위 원자와 최대한의 상호작용을 할 수 있는 구조를 갖게 된다. 거대계에서는 체심입방 구조를 갖는 금속도 나노 크기의 미립자가 되면 면심입방 구조를 나타내며, 금속은 fcc(111) 결정형태

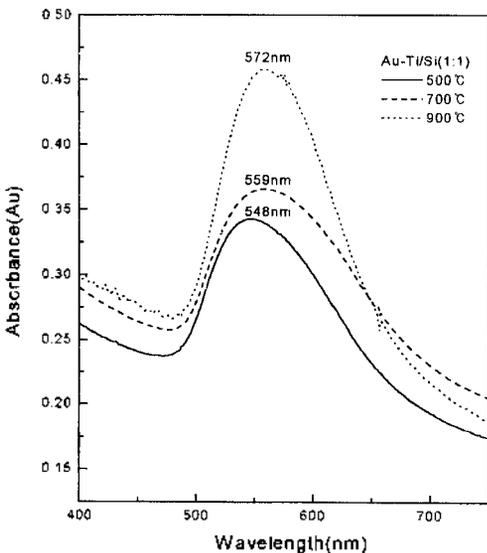


Fig. 3. Absorption spectra of Au-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin film at various treatment temperatures.

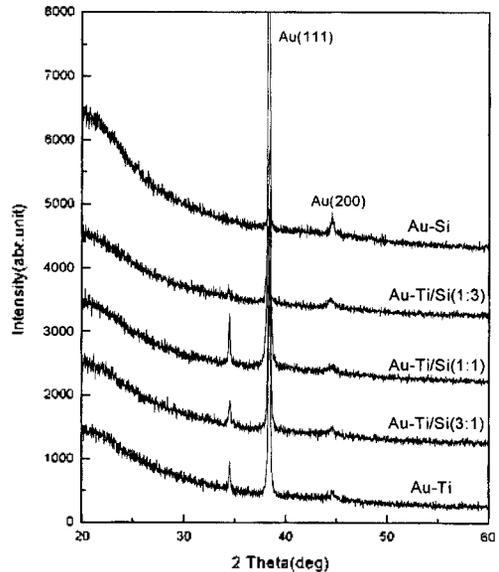


Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained from Au-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films.

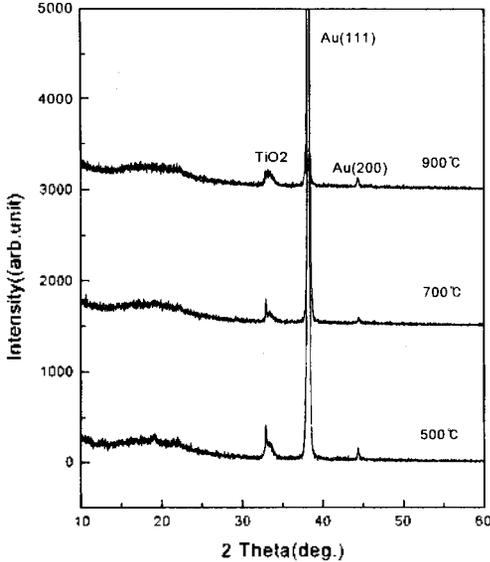


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of AU-doped  $TiO_2/SiO_2$  (1:1) thin film at various temperatures.

가 가장 보편적으로 나타난다고 알려져 있다.<sup>19</sup> 열처리 온도가 증가하면서 금 미립자의 결정화뿐만 아니라  $TiO_2$ 도 부분적으로 결정화가 진행되어 400°C 이상에서 열처리하면  $TiO_2$ 는 무정형에서 아나타제 구조를 나타내는때,  $\theta=20^\circ$  근처에서 넓으면서 약한 봉우리가 아나타제 구조이다. 또한 열처리 온도가 증가하면서 이 봉우리가 더 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 열처리 온도와 조성을 변화시켜도  $TiO_2/SiO_2$  유전체 박막에 혼합된 금의 나노미립자는 거의 fcc(111) 형태의 단결정으로 존재함을 확인할 수 있었다.

금 나노 미립자의 형상 및 입자 크기. Au- $TiO_2/SiO_2$ (1:3), Au- $TiO_2/SiO_2$ (3:1) 그리고 Au- $TiO_2$  박막을  $1 \times 10^6$ 배 확대한 TEM 사진과 입자크기의 분포를 Fig. 6에서부터 Fig. 11 까지 나타내었다.  $TiO_2/SiO_2$  (1:3)의 매질에서 형성된 금 나노미립자의 크기는 5-50 nm의 분포를 가지며 평균입자 크기는 약 20 nm 정도였고, Fig. 8-9에서 나타낸바와 같이  $TiO_2/SiO_2$ (3:1)의 매질에서 형성된 금 나노미립자의 크기는 20-100 nm의 분포로 평균입자 크기는 약 57 nm 정도임을 알 수 있었다. 또한, 단일성분인  $TiO_2$  매질에서는 50-200 nm의 분포로 평균입자 크기는 약 100 nm 정도였다.  $TiO_2$  함량비가 증가할수록 형성되는 금 나노미립자의 입자 크기가 증가함을 알 수 있었다.

$TiO_2$ 의 함량비가 증가함에 따라 금 나노 미립자의

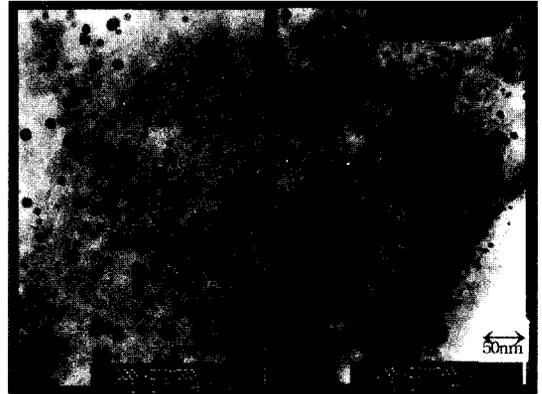


Fig. 6. Transmission electron micrograph obtained for the Au-doped  $TiO_2/SiO_2$  (1:3) thin film.

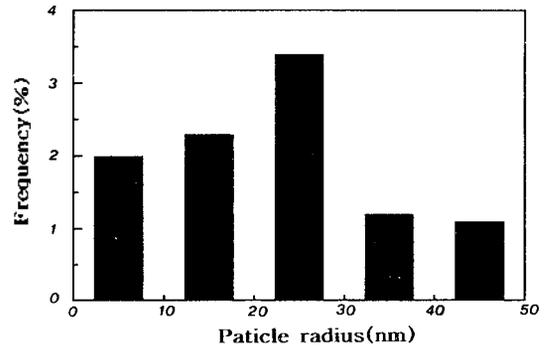


Fig. 7. Particle size distribution of the Au nanocluster obtained by TEM.

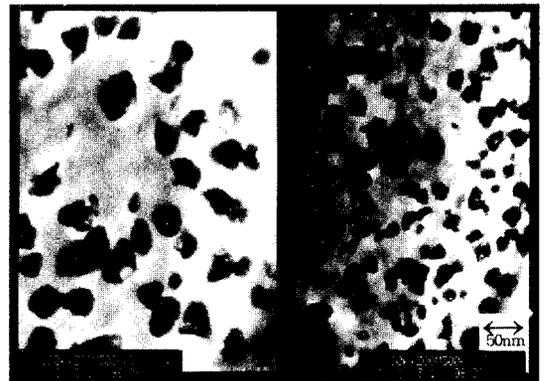


Fig. 8. TEM of Au nanoclusters in Au- $TiO_2/SiO_2$  (3:1) thin film.

크기가 증가하는 것은 겹쳐진 금속 알록사이드의 구조와 밀접한 관계가 있다. Ti-알록사이드는 Si-알록사이드보다는 가수분해 속도가 매우 빠르고 또한 첨가된 물

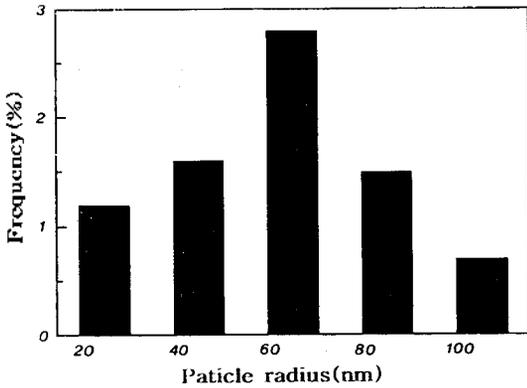


Fig. 9. Particle size distribution of Au nanoclusters in Au-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (3:1) thin film.

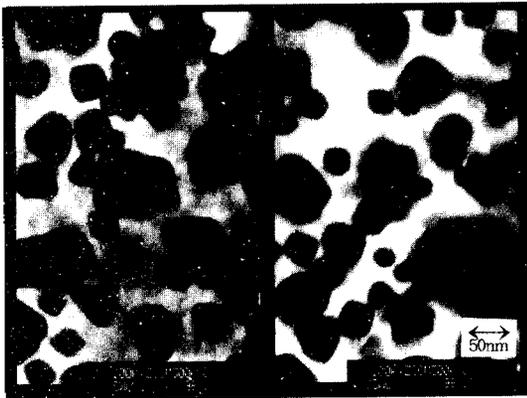


Fig. 10. TEM of Au nanoclusters in Au-TiO<sub>2</sub> thin film.

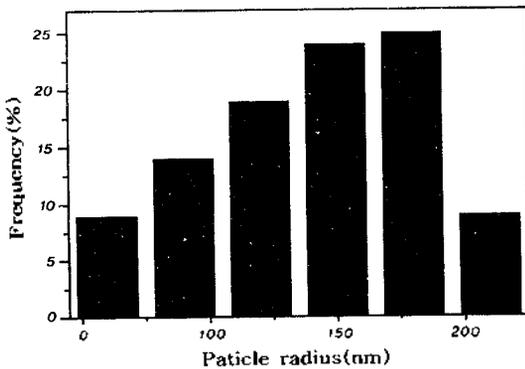


Fig. 11. Particle size distribution of Au nanoclusters in Au-TiO<sub>2</sub> thin film.

이 없으면 더 이상의 젤화가 진행되지 않기 때문에 3차원으로 젤 입자가 성장하지 못하고 생성된 젤들의 응집현상이 나타나게 된다. 따라서 형성된 젤은 다공성

의 느슨한 구조를 나타내게 된다. 반면에 Si-알콕사이드는 젤화 속도가 매우 느리고 계속적으로 젤 입자가 성장하기 때문에 치밀한 젤 구조를 나타낸다.<sup>20</sup> 따라서 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가하면 다공성 젤 구조 속에서 금 이온이 쉽게 확산되어 금속 나노미립자들이 쉽게 응집되므로 금 나노미립자의 크기가 증가하게 된다.

**흡수 시뮬레이션.** 준 정적 근사 조건에서 Mie 이론에 의한 몰 흡광도는  $\epsilon_1 + 2\epsilon_{im} = 0$  일 때 최대 흡수가 일어나게 된다. 금의 실수부 유전상수  $\epsilon_1$ 은 가시광선 영역에서 음의 값을 갖는다. 따라서 매질의 유전상수  $\epsilon_m$ 이 증가하면 최대 흡수 봉우리 위치가 장파장 쪽으로 이동하게 된다. Fig. 12은 TiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 몰 비가 1:1인 유전체 박막에서 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수를 Mie 이론에 기초하여 미립자 크기의 함수로 계산한 결과이다.<sup>12,13</sup> Mie 이론은 미립자가 빛 파장의 1/10 크기가 되면 표면 플라즈몬 흡수 위치가 미립자의 크기에 의존하지 않고 일정하다는 것을 설명해주고 있다. 그러나, 나노미립자의 크기가 작아지면 흡수 봉우리의 너비가 넓어지고 흡수세기도 감소하게 된다. 본 연구에서 열처리 온도를 증가시켜 입자 크기가 커지게 되면 흡수세기가 증가하고 흡수 너비는 감소하는 현상을 Fig. 3에서 볼 수 있었다.

유전체 박막의 조성에 따른 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수 위치의 변화를 이론적으로 계산하여

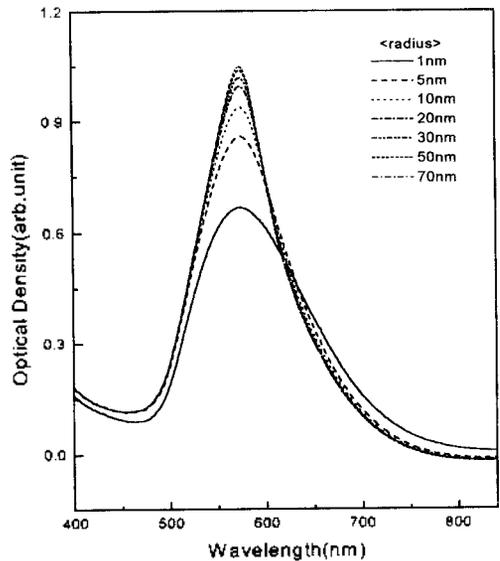


Fig. 12. Simulated absorption spectra of Au nanoclusters in TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (1:1) thin film.

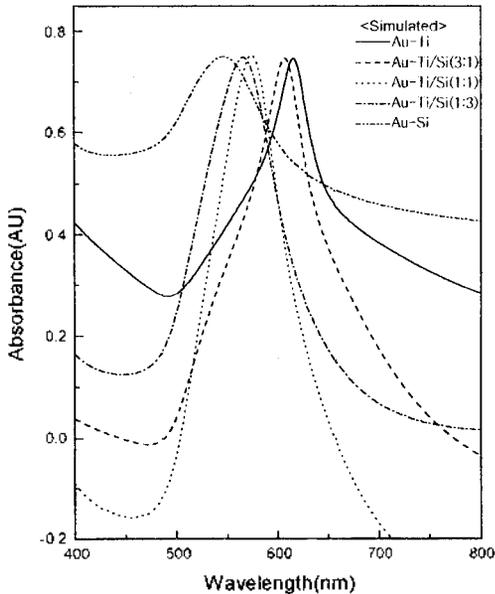


Fig. 13. Simulated absorption spectra of Au-doped thin films obtained for the different  $\text{TiO}_2$  contents after heating at  $300^\circ\text{C}$ .

Fig. 13에 나타내었다. 유전체 박막에 함유된 금 나노미립자는 다양한 크기 분포를 나타내지만 이론적으로 계산한 결과는 입자의 평균 크기 값으로부터 계산하였다. 유전상수 값이 큰  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 증가하면서 흡수 위치가 장파장 쪽으로 이동하게 되는데 실험결과와 매우 잘 일치하였다.

$\text{SiO}_2$  박막의 경우에는 표면 플라즈몬 흡수와 띠틈 전이가 거의 비슷한 파장 영역에서 일어나 흡수 봉우리가 비대칭 형태이지만  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 증가하면 흡수 위치가 장파장 쪽으로 이동하므로 간섭되지 않아 대칭 형태가 관찰되었고  $\text{TiO}_2$  함량이 증가하면서 흡수 봉우리의 너비가 감소하였다. 이는  $\text{TiO}_2$  함량이 증가하면 금속 나노미립자의 크기가 증가하기 때문이며, 입자 크기에 따른 흡수계수를 이론적으로 계산한 Fig. 13의 결과와 잘 일치한다. 입자크기와  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 상대적 조성에 따라서 표면 플라즈몬 흡수를 이론적으로 계산한 결과는 실험적으로 측정된 결과와 잘 일치한다. 이러한 이론적 계산 결과로부터  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 조성비와 열처리 온도에 따른 혼합 산화물 박막의 유전상수 값을 계산하여 Fig. 14에 나타내었다.  $\text{TiO}_2$ 의 조성비가 증가하면서 유전상수 값도 선형적으로 증가한다. 또한,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 조성비가 1:1인 유전체 박막을  $900^\circ\text{C}$ 까지

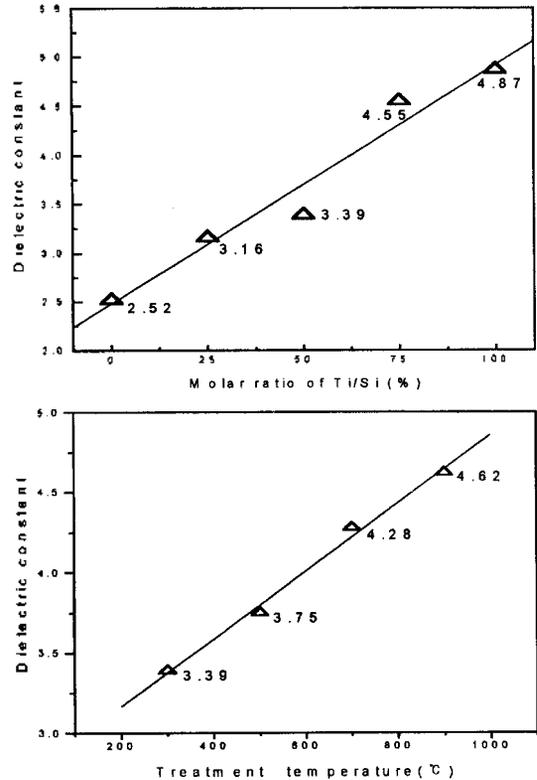


Fig. 14. Calculated dielectric constants of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  obtained for (a) the different  $\text{TiO}_2$  contents. (b) the various heat-treatment.

열처리한 결과 열처리 온도를 증가시키면 유전상수 값은 선형적으로 증가하였다.

루타일 구조의  $\text{TiO}_2$ 는 가시광선 영역에서 6.7~9.8 정도의 유전상수 값을 갖는다.<sup>10</sup> 본 연구에서 계산한 순수한  $\text{TiO}_2$  박막의 유전상수 값은 4.87 정도였다. 졸-겔 방법으로 만들어진  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 산화물 박막은  $450^\circ\text{C}$  정도의 비교적 높은 온도에서도 금속 산화물이 수산화(-OH)를 포함하고 있다.<sup>15</sup> 그러나, 더 높은 온도에서 박막을 열처리하면 완전한 금속 산화물 형태로 존재하게 되어 박막은 더 치밀하고 밀도도 커지게 된다. 본 연구 결과, 낮은 온도에서 열처리된 박막은 무정형이었으나 열처리 온도가 증가하면서 아나타제 구조의 결정성이 증가되는 것을 XRD 결과에서 확인하였다. 따라서 열처리 온도가 증가하면서 유전상수 값이 증가하고 흡수 위치는 장파장 쪽으로 이동하는데 실험결과는 이론적으로 예측한 결과와 잘 일치하였다.

## 결 론

기수분해 속도가 다른 Ti-, Si-알콕사이드를 적절한 리간드로 치환시켜 균일한 조성의 졸-겔 용액을 얻으면 금 나노미립자가 함유된 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합산화물 박막을 얻을 수 있다. 금 나노미립자의 최대 표면 플라즈마 흡수 파장은 SiO<sub>2</sub> 매질의 경우에는 540 nm에서, TiO<sub>2</sub> 매질은 615 nm에서 얻어지며 TiO<sub>2</sub>의 조성비를 증가시킴에 따라 540 nm에서 615 nm 까지 선형적으로 증가하였다. 복합 산화물 박막에 함유된 금 나노미립자는 박막의 매질 조성이나 열처리 온도와 관계없이 거의 fcc(111)의 형태로만 존재하였고, TiO<sub>2</sub> 조성비가 증가함에 따라 금 나노미립자의 평균 입자크기는 증가하였다. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합산화물 박막의 유전상수값은 TiO<sub>2</sub>의 조성비와 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수 값도 선형적으로 증가하였다. 박막에 함유된 비활성 금속의 표면 플라즈마 흡수 결과로부터 가시광선 영역에서 복합산화물 박막의 광유전상수 값을 계산할 수 있었고, 이 방법은 다양한 금속산화물 박막의 상대적인 광 유전상수 값을 이론적으로 계산할 수 있는 매우 효과적인 수단이라 여겨진다.

본 연구는 한국과학기술연구원(KISTEP)의 특정연구 개발 사업비의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Abeles, B.; Ping, S.; Coutts, M. D.; Arie, Y. *Adv. phys.* **1975**, *24*, 407.
2. Ricard, D.; Roussignol, P.; Flytzanis, C. *Opt. Lett.* **1985**, *10*, 511.
3. Heilweil, E. J.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4762.
4. Uchida, K.; Kaneko, S.; Omi, S.; Hata, C.; Tanji, H.; Asahara, Y.; Ikushima, A. J.; Tokizaki, T.; Nakamura, A. *J. Opt. Soc. Soc. Am.* **1994**, *B11*, 1236.
5. Doremus, R.; Kao, S.; Garcia, R. *Appl. Opt.* **1992**, *318*, 5773.
6. Dislich, H.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *6*, 1879.
7. Mazdiyasi, K. S.; Dolloff, R. T.; Smith, J. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1969**, *52*, 523.
8. Schlichting, J.; Neumann, S. *J. Non-Cryst. Solids.* **1992**, *48*, 185.
9. Geott-Bianchini, F.; Guglielmi, M.; Polato, P.; Soraru, G. D. *J. Non-Cryst. Solids.* **1994**, *20*, 251.
10. Arfsten, N. J. *J. Non-Cryst. Solids.* **1984**, *63*, 243.
11. Wu, E.; Chen, K. C.; Mackenzie, J. D. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, *32*, 169.
12. Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqulin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1997**, *B101*, 3706.
13. W. Ostwald *Theoretical and Applied Colloid Chemistry*; Wiley, New York, 1992.
14. Creighton, J. A.; Eadon, D. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881.
15. Matsuoka, J.; Yoshida, H.; Nasu, H.; Kamiya, K. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1997**, *9*, 145.
16. Severin, K. G.; Ledford, J. S. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 890.
17. Yanagi, H.; Mashiko, S.; Nagahara, L. A.; Tokumoto, H. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1258.
18. Kreibig, U.; Fragstein, C. V. Z. *Physik.* **1969**, *224*, 307.
19. Henglein, A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 5457.
20. Keefer, K. D. *Better Ceramics through Chemistry*; Brinker, C. J.; Uark, D. E. Ulrich Eds.; Worth Holland, New York, 1984, 15.