

Au/Cu, Au/Ag 합금 나노 미립자의 합성과 광학적 성질

나혜진 · 이경철* · 유은아¹ · 정강섭[‡]

성균관대학교 기초과학연구소

¹성신여자대학교 화학과

[‡]한국지질자원연구소

(2003. 4. 2 접수)

Synthesis and Optical Property of Au/Cu, Au/Ag Alloy Nanocluster

Hye Jin Na, Kyoung Chul Lee*, Eun Ah Yoo¹, and Kang Sup Chung[‡]

Sungkyunkwan Univ. Basic Science Research Institute, Kyunggi 440-746, Korea

SungShin Women Univ. Depart. of Chemistry, Seoul 136-742, Korea

[‡]Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

(Received, April 2, 2003)

요약. 유기용매인 클로로포름 매질에서 소수성의 합금 나노 미립자를 만드는 새로운 방법에 대해 연구하였다. 소수성 합금 나노 미립자들은 계면활성제(sodium bis(2-ethyl hexyl)-sulfosuccinate, NaAOT)를 포함한 클로로포름 용액에 금속염 즉, HAuCl₄, AgNO₃, Cu(NO₃)₂을 사용하여 합금의 조성을 조절하여 혼합한 후 sodium borohydride (NaBH₄)로 환원시켜 합성하였다. Au/Ag, Au/Cu 합금 나노 미립자의 조성은 1:3, 1:1, 3:1의 볼비로 변화시키면서 합성하였다. UV Visible, TEM, XPS를 사용하여 합금 나노 미립자의 특성을 측정하였다. Au/Cu 합금 나노 미립자의 표면 공명 흡수는 순수한 금인 경우의 최대흡수 파장인 520 nm에서 순수한 구리의 표면 공명 흡수인 570 nm까지 선형적으로 변화였고, Au/Ag 합금 나노 미립자는 순수한 은의 최대흡수 파장인 405 nm에서 순수한 금의 경우인 520 nm까지 선형적으로 변화였다. 합금 나노 미립자의 Au4f, Ag3d, Cu2p 전자의 구속 에너지는 합금의 조성 비율에 따라 달라지게 된다. 합성된 합금 나노 미립자들은 매우 균일하고 장시간 안정한 분산상태를 유지하였다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 사용한 방법은 소수성의 합금 나노 미립자를 합성하는데 매우 효과적인 방법이라고 사료된다.

주제어: 금은, 금 구리, 합금 나노미립자

ABSTRACT. In this study, a new method is presented to produce stable hydrophobic metal alloy nanocluster in chloroform solution including surfactant NaAOT(sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate) via the chemical reduction of metal salt (HAuCl₄, AgNO₃, Cu(NO₃)₂) by sodium borohydride. For the alloy nanocluster, several samples were prepared by changing the molar ratio of Au/Cu, Au/Ag alloy nanocluster, 3:1, 1:1, 1:3. The alloy nanoclusters were characterized by UV-Visible spectrophotometer, TEM(Transmission Electron Microscope), and XPS(X-ray Photoelectron Spectrometer). With the change of the mole ratio of the alloy component, the wavelengths of the surface plasmon absorption shift linearly from 520 nm of the pure Au nanocluster to 570 nm of the pure Cu nanocluster for Au/Cu alloy nanoclusters and from 405 nm to 520 nm for Au/Ag alloy nanoclusters. The chemical shifts of the Au4f, Ag3d, Cu2p XPS peaks were observed with changing the molar ratio of the alloy element. The alloy nanoclusters in chloroform solution were made uniformly in size and colloidal stable for long periods of time. These results indicate that the method here is a very effective method for synthesizing hydrophobic alloy nanoclusters with uniform or nearly uniform particle size distribution.

Key words: Au/Ag, Au/Cu, Alloy Nanocluster

서 론

성밀 과학 중에서 나노 미립자의 물리적, 화학적 특성에 대한 연구는 신소재 개발과 관련해서 많은 연구가 진행되어 왔다. 나노 미립자는 거대 입자와 단분자 사이의 전이 상태로서 거대 입자와 단분자와는 전혀 다른 물리화학적 특성을 나타내며, 금속의 경우 미립자의 크기가 나노 미립자가 되면 양자 크기 구속 효과(quantum size confinement effect)에 의해 자외선/가시광선 영역에서 표면 공명 흡수 현상이 나타난다.^{1,2} 이러한 결과는 금속 나노 미립자의 광 유전 상수가 변화하는 것을 의미하며, 표면 공명 흡수 영역에서 높은 광학적 비선형성과 빠른 감응 시간을 나타내기 때문에 광학 소자로서 사용하고자 많은 연구가 진행되고 있다.³⁻¹¹

나노 미립자를 다양한 소재로 사용하기 위해서는 나노 미립자가 주위 매질과 크기에 의존하므로 균일한 크기와 모양을 갖는 초미립자를 합성하는 연구가 선행되어야 한다. 금속 나노 미립자를 합성하는 방법은 역 미셀, 에멀전, 전기 화학방법, 진공 증발법, 레이저 증발법 등의 매우 다양한 방법들이 보고되고 있으나, 이러한 방법들은 상호 장단점이 있다.¹²⁻¹⁹ 금속 나노 미립자의 광학적 비선형 특성이나 촉매 특성 등을 연구하기 위해서 Langmuir-Blodgett 박막과 같은 금속 나노 미립자가 고밀도로 포함된 유체제 박막의 제조가 용이해야 하며 또한 이들 미립자가 다양한 용매에서 쉽게 분산이 되어야 한다. 고밀도 박막을 제조하기 위해서는 증착 용액에서 쉽게 분산되어야 하기 때문에 금속 나노 미립자 표면이 소수성이어야 한다. 또한 금속 나노 미립자를 이용하여 고분자나 소수성 표면에서 자기-조립 흡착에 의해 박막을 제조하거나 고분자 물질과 함께 나노-혼성 화합물을 제조하는 경우에는 소수성 조건에서 금속 나노 미립자를 합성해야 한다. 금속 나노 미립자를 이용하여 제조된 박막이나 전극, 그리고 나노 혼성 화합물의 물성은 금속 나노 미립자의 크기와 크기의 균일성에 의존하게 된다.

일반적으로 금속이 100 Å보다 작아지면 거대 입자 상태보다 녹는점이 크게 낮아진다. 이러한 결과는 거대 입자 상태보다 나노 미립자 상태에서 표면에 흡착된 금속 원자의 확산과 혼합 현상이 더 용이함을 의미한다.²⁰ 따라서 열역학적으로 거대 입자 상태에서 존재하지 않는 조성의 합금도 나노 미립자 상태에서는 합성이 가능할 수도 있다. Cu/Pd, Cu/Pt, Sn/Au 이성분 합금 나노-

미립자의 합성에 대해서는 몇 편의 연구 결과가 발표되었다.²¹⁻²³ 그러나 소수성 표면을 갖는 다양한 조성의 Au/Cu, Au/Ag 합금 나노 미립자의 합성에 대한 연구 결과는 거의 발표되지 않고 있다.

금속 나노 미립자의 분광학적 특성을 연구하는 데에는 금, 은, 구리 및 알칼리 금속들이 보편적으로 사용되고 있다. 이러한 금속들은 가시광선 영역에서 강한 표면 공명 흡수를 나타내기 때문이다. 특히 금, 은, 구리의 나노 미립자는 표면이 거의 산화되지 않으며, 물리적으로나 화학적으로 안정하기 때문에 가장 보편적으로 사용되고 있다.²⁴

본 연구에서는 다양한 조성을 갖는 금, 은, 구리의 이성분 합금 나노 미립자를 분산제가 포함된 극성 유기용매에서 환원제를 가하여 합성하였다. 합성된 합금 나노 미립자의 크기와 모양을 TEM으로 측정하였고, XPS를 이용하여 합금 나노 미립자의 전하 재분포를 측정하여 합금의 생성 여부를 확인하고 합금의 조성도 계산하였다. 또한, 자외선 가시광선 분광기를 이용하여 합금 나노 미립자의 조성에 따른 표면 공명 흡수 현상을 측정하였다.

실 험

시약 및 기기

합성된 합금 나노 미립자의 표면 플라즈몬 흡수를 측정하기 위하여 Hewlett Packard사의 HP 8453 UV-Visible Spectrometer를 사용하였고, 미립자의 크기와 모양을 관찰하기 위하여 JEOL사의 JEM-2000FX II Transmission Electron Microscope를 사용하였다. 그리고 VG Scientific사의 ESCALAB 220i X-Ray Photoelectron Spectrometer를 사용하여 합금의 형성 여부와 조성을 확인하였다.

금속염은 HAuCl₄ · 4H₂O, AgNO₃와 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 용매로 사용한 클로로포름과 에틸 알콜은 각각 디산 증합 과학과 MERCK사의 고순도 시약을 정제 없이 사용하였다. 환원제인 sodium borohydride(NaBH₄)는 KANTO Chemical사 제품을, 그리고 계면활성제인 sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate(NaAOT, AerosolOT, CH₃(CH₂)₂CH(C₂H₅)-CH₂O₂CCH₂CH(SO₃Na)CO₂CH₂CH₃)는 BOD사의 제품을 사용하였다. 계면활성제의 나트륨이온을 수소가이온으로 교환하기 위해 Aldrich사의 protonated strong cation resin과 weakly acid macroporous cation exchange resin을 사용하였다.

Au/Cu 합금 나노 미립자의 합성

C. Fan 등²⁵⁾은 분산제인 CTAB(hexadecyl trimethyl ammonium bromide)를 이용하여 클로로포름 용액에서 금의 나노 미립자를 합성하였다. 본 연구에서도 CTAB를 사용하여 합금 나노 미립자의 합성을 시도하였으나 합금의 생성여부를 관찰할 수 없어 계면활성제를 극성, 비극성 물질과 강한 상호작용을 하는 유기온 계면 활성제로 알려져 있는 NaAOT(sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate)로 바꾸어 실험하였다.

계면활성제인 NaAOT의 농도를 2×10^{-2} M로 고정시켜 클로로포름에 용해시켰다. $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 소량의 에탄올에 용해시킨 용액을 제조하였다. 이때 금속염의 전체농도는 7×10^{-4} M이 되도록 일정하게 유지하였다. 단일 금속 Au, Ag 및 Cu 그리고 Au와 Cu의 몰비율을 3:1, 1:1, 1:3으로 변화시켜 AOT를 포함한 클로로포름 용액에 금속염이 용해된 에탄올 용액을 분산시켰다. 환원제인 NaBH_4 를 에탄올에 용해시켜 클로로포름 용액 10 ml당 0.4 ml를 주입했다. 초음파를 때려주며 격렬하게 교반시키면서 NaBH_4 가 용해된 에탄올 용액을 첨가하여 금속 양이온을 환원시켰다.

Au/Ag 합금 나노 미립자의 합성

금과 은의 경우에는 Au/Cu의 경우에서처럼 금속염의 상태로 두 불질을 직접 혼합하지 못한다. 왜냐하면 HAuCl_4 의 염소 음이온(Cl^-)과 은 양이온(Ag^+)이 AgCl 의 형태로 침전되기 때문이다. 따라서 금은 HAuCl_4 형태가 아닌 다른 형태 즉, $\text{Au}(\text{AOT})_3$ 로 치환을 시키야만 한다. $\text{Au}(\text{AOT})_3$ 는 아래와 같은 방법으로 제조하였다. NaAOT를 일정량 취하여 에탄올과 물을 1:1로 섞은 용액에 용해시키고, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 도 에탄올과 물을 1:1로 섞은 용액에 용해시킨다. 나트륨이온을 수소이온으로 교환하기 위해 NaAOT의 용액을 protonated strong cation resin과 weakly acid macroporous cation exchange resin에 차례대로 통과시킨 후 금속이온을 포함한 용액과 섞는다. 충분히 반응을 시킨 후에 이 혼합 용액을 완전히 증발시킨다. 이때 에탄올을 사용하여 여러 번 용매 치환을 시키기며 증발시킨다. 이때 남은 잔여의 물질이 $\text{Au}(\text{AOT})_3$ 이다. 합성된 $\text{Au}(\text{AOT})_3$ 를 HAuCl_4 대신에 사용한다. 이 합성된 $\text{Au}(\text{AOT})_3$ 와 AgNO_3 를 Au-Cu의 합금 합성법과 동일한 방법을 사용하여 Au-Ag 합금 나노 미립자를 합성하고 이때 조성비는 Au-Cu와 동일하게 3:1, 1:1, 1:3의 몰비로 합금 나노 미립자를 합성하였다.

합금 나노 미립자의 특성

합성된 합금 나노 미립자의 표면 공명 흡수 측정에는 350-800 nm 파장 범위의 가시광선 영역에서 행하였으며, 측정시료 용기는 길이가 10 mm인 quartz cell을 사용하였다. 바탕시료는 클로로포름에 NaAOT를 첨가한 용액을 사용하였다.

TEM 측정시 필요한 시편의 준비는 다음과 같다. 탄소막이 입혀진 copper grid(직경이 3 mm 정도의 원판)를 금속 나노 미립자가 분산된 클로로포름 용액에 담구어서 자기-조합 흡착이 일어나도록 한 후 공기 중에서 용매인 클로로포름을 완전히 증발시킨 후 측정하였다. 전자빔의 최대 가속전압은 30 kV이었고, 가속전자빔에 의한 시편 고정장치의 가열 현상을 막기 위하여 액체 질소온도에서 측정하였다.

XPS의 내부기는 1×10^{-8} - 5×10^{-9} torr의 고진공 상태이므로 공기 중에서 약하게 표면에 붙어 흡착된 불순물들은 거의 탈착된다. X선 전원은 250 W이고, 광원은 Al K α 1486.6 eV를 사용하였다. 합금 나노 미립자 표면에 존재하는 계면활성제와 공기 중에서 흡착된 불순물을 제거하기 위하여 아르곤이온으로 5분간 표면을 깎아낸 후에 측정하였다. XPS를 측정하기 위하여 용매인 클로로포름을 증발시켜 나노 미립자가 충분히 응집된 상태에서 XPS 시편 고정장치에 시료를 장착하여 측정하였다. 전자의 구속 에너지는 C 1s 284.0 \pm 0.2 eV를 기준으로 측정하였다.

결과 및 고찰

Au/Cu 합금 나노 미립자

클로로포름을 용매로 사용하여 합성한 Au-Cu 나노 미립자의 표면 공명 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 금의 색상은 보라색이고 순수한 구리의 색은 연한 노란색을 나타낸다. 표면 공명 흡수의 최대 흡수 파장은 주위 매질의 굴절률에 따라 달라지게 되는데 매질의 유전상수 값이 크면 장파장으로 이동하게 된다. 단일금속 상태의 금 나노 미립자가 분산된 용액은 520 nm에서, 구리가 분산된 용액은 574 nm에서 최대 흡수 봉우리가 관찰되는데, 금과 구리의 몰 비율이 3:1, 1:1, 1:3인 합금 나노 미립자가 분산된 용액의 최대 흡수 봉우리는 520 nm와 574 nm 사이에서 선형적으로 이동한다. 그리고 이들 봉우리의 모양이 비대칭적인 이유는 원자가띠와 전도띠 사이의 띠틈 전이가 표면 공명

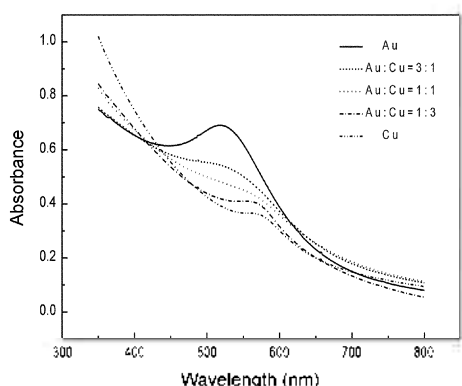


Fig. 1. UV-Visible spectra of Au/Cu alloy nanoclusters.

흡수 영역에 일어나기 때문이다. 금의 경우에는 띠틈간 전이가 505 nm에서 520 nm의 영역에서 일어나고, 금 나노 미립자의 표면 공명 흡수 봉우리는 520 nm이기 때문에 두 봉우리가 서로 겹쳐서 나타난다. 구리의 경우에는 금보다 더 장파장인 590 nm 근처에서 구리의 띠틈간 전이가 일어나게 되어 봉우리는 비대칭 형태로 나타나게 된다.

합금 조성에 따른 이러한 흡수 파장의 이동 현상은 합금의 광 유전 상수 값이 변화되는 것을 의미한다. 합금의 광 유전상수 값의 변화는 여러 인자에 기인하며, Au/Cu 합금의 경우에는 전하 이동에 의해 유전상수 값이 변화되는 것으로 알려져 있다. 이러한 전하 이동 현상에 의해 금 원자나 구리 원자의 내부 전자 이온화에 에너지가 변화되므로 XPS를 이용하여 합금 원소들의 내부 전자 이온화 에너지 이동을 측정하였다.

Fig. 2는 금과 구리의 조성비가 각각 3:1, 1:1 및 1:3

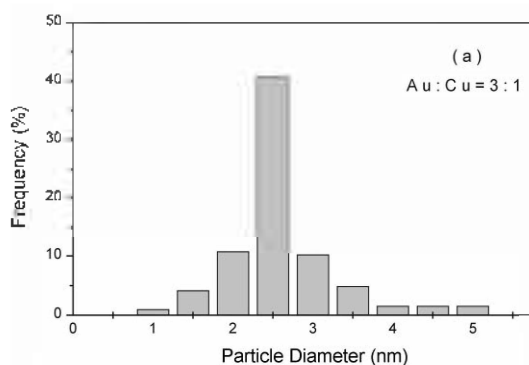


Fig. 3. The size distribution of particles; Au:Cu=3:1.

인 합금 나노 미립자의 TEM 측정 결과이다. 조성이 3:1, 1:3의 TEM 측정은 3×10^6 배 확대한 것이고, 1:1은 5×10^6 배 확대하여 측정하였다. 합금 미립자는 2-5 nm 크기의 균일한 구형 형태로 존재하지만 큰 표면장력 때문에 몇 개의 입자가 응집된 형태로 나타나기도 한다. Fig. 3-5에 Au/Cu 합금 나노 미립자의 조성에 따른 미립자 크기 분포를 나타내었다. 입자 크기의 분포는 3 nm의 평균 입자 크기를 중심으로 대칭적이며 좁은 영역의 분포도를 나타낸다. 따라서 전체 입자의 분포는 평균 입자 크기에 비해서 작은 평균편차를 갖게 된다. 이 결과로부터 금의 조성이 증가하면서 평균 입자 크기는 2-2.5 nm 정도이고 구리의 조성이 증가하면서 3 nm 정도로 약간 크기가 증가하고 좀더 넓은 영역의 분포도를 나타낸다. 합금의 조성에 따른 응집 현상은 구리의 조성이 증가하면서 입자의 크기가 약간 증가하고 응집현상은 뚜렷이 나타나며 표면 공명 흡수 봉우리의 너비도 역시 증가함을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 금의 조성이 증가하면 응집

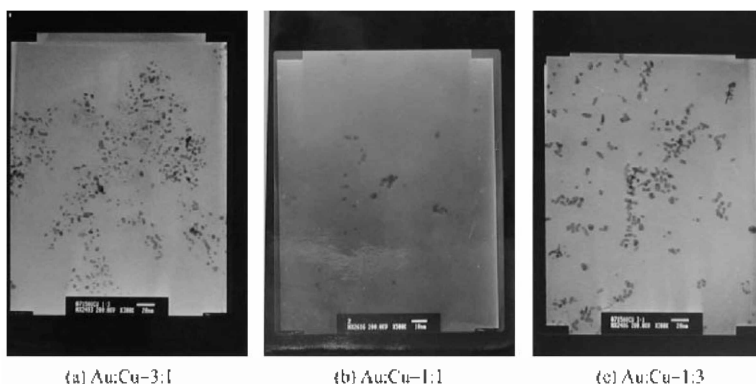


Fig. 2. TEM micrographs of Au/Cu alloy nanoclusters.

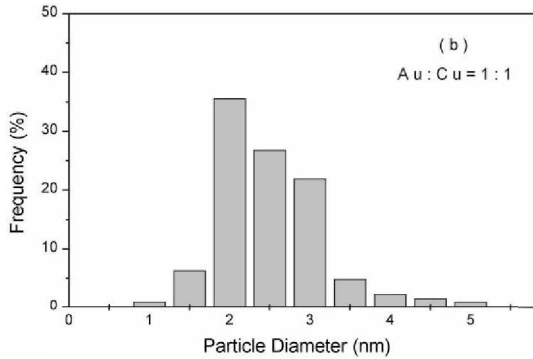


Fig. 4. The size distribution of particles; Au:Cu=1:1.

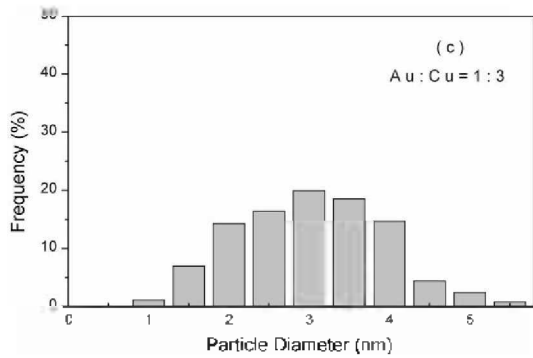


Fig. 5. The size distribution of particles; Au:Cu=1:3.

현상도 거의 나타나지 않고 균일한 입자분포를 나타내었다.

금과 구리가 합금을 형성하게 되면 금과 구리의 전하 재분포에 의해서 핵 전자들의 구속 에너지가 달라지게 되기 때문에 합금의 생성 여부를 정확히 예측할 수 있다. Fig. 6은 합금 나노 미립자의 XPS 측정 결과이다. Fig. 7의 C1s 봉우리는 나노 미립자에 흡착된 계면활성제에 기인된 봉우리이다. 두 개의 봉우리들 중에서 하나는 NaAOT에서 탄소-탄소 결합을 하고 있는 탄소에 의한 284.1 eV 봉우리고 다른 하나는 카르복실기에 있는 탄소의 C1s에 기인한 288.1 eV 봉우리들이다. Fig. 8과 Fig. 9는 Au-Cu 합금 나노 미립자의 Au4f_{7/2}와 Cu2p_{3/2} 봉우리며 대체로 3:1의 조성은 1:1의 경우와 거의 동일한 결과로 측정되어서 조성이 3:1인 경우는 여기에 나타내지 않았다.

Au-Cu 합금 나노 미립자의 XPS 측정 결과를 Table 1에 나타내었으며 XPS의 측정 결과 클로로포름 용액에서는 합금 표면이 거의 산화되지 않은 금속 상태로 존재함을 알 수 있었다. Au-Cu 합금 나노 미립자에서 Au4f_{7/2} 봉우리는 조성이 3:1, 1:1의 경우에는 순수한 금

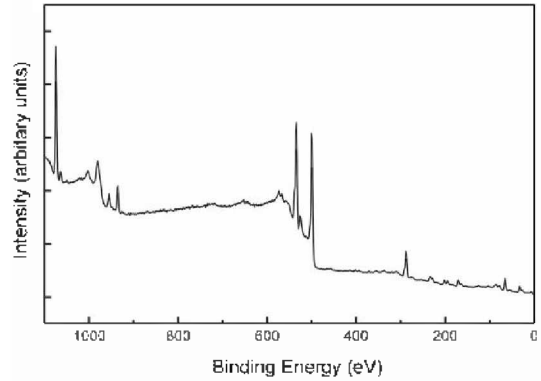


Fig. 6. XPS full range spectrum of the Au-Cu alloy nanoclusters.

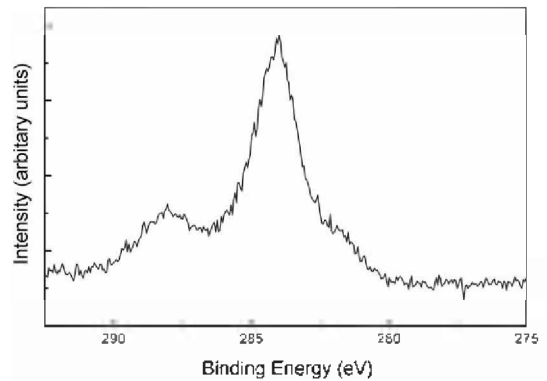


Fig. 7. XPS spectrum of C1s for the aggregated alloy samples. The C1s peak is attributed to NaAOT.

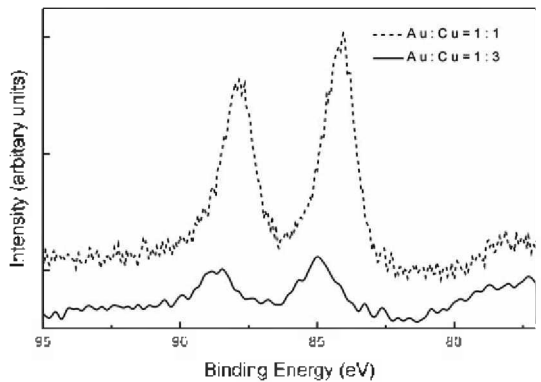


Fig. 8. XPS spectra of Au4f for the Au-Cu alloy nanoclusters.

의 경우와 거의 동일한 위치에서 나타나지만 Au:Cu 조성이 1:3인 경우에는 약 1.0 eV만큼 더 높은 위치인 85.0 ± 0.2 eV에서 Au4f_{7/2} 봉우리가 나타난다. Cu2p_{3/2} 봉우리는 구리의 조성이 감소하면서, 즉 금의 조성이 증가

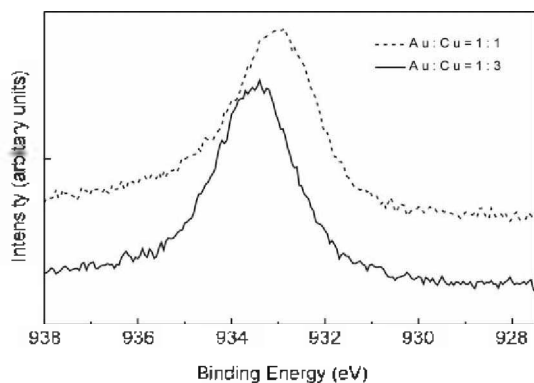


Fig. 9. XPS spectra of Cu_{2p} for the Au-Cu alloy nanoclusters.

Table 1. Binding energies of the Au4f_{7/2}, Cu2p_{3/2} XPS peaks for Au-Cu alloy nanoclusters (eV)

Molar ratio	Au4f _{7/2}	Cu2p _{3/2}
Au	84.0±0.2	
Au:Cu=3:1	84.0	933.0
Au:Cu=1:1	84.2	933.0
Au:Cu=1:3	85.0	933.4
Cu	933.6±0.2	

하면서 순수한 구리보다 0.6 eV 만큼 더 낮은 위치인 933.0±0.2 eV에서 나타난다. 이러한 결과는 합금이 형성되면 금으로부터 구리로 전하 이동이 일어나고 있음을 알 수 있다.

C. Sangregorio 등²⁶은 Cu₃Au의 경우 Au4f_{7/2} 봉우리가 순수한 금보다 약 0.5 eV 정도 높은 상태로 이동한다고 보고하였다. 또한 J. C. Faulkner 등²⁷은 Cu-Pd(50/50) 합금에서 순수한 금속에 비해서 구리는 0.7 eV 정도 낮은 위치에서 그리고 팔라듐은 0.2-0.4 eV 정도 높은 상태에서 나타나며, Cu-Pd(80/20)의 경우에는 구리가 0.25 eV 정도 낮은 상태에서 나타난다고 보고하였다. 이러한 큰 원자에서 작은 원자로의 전하 이동은 크기가 큰 원자의 조성이 작을수록 더 큰 이동 현상이 나타나고, 상대적으로 작은 원자인 구리의 2p_{3/2} 봉우리의 이동이 감소하게 된다. 그러나 Ag-Pd(50/50) 합금의 경우에는 단일 금속 상태와 비교해서 Ag는 약 0.5 eV 낮은 위치에서 나타나지만 Pd는 거의 이동하지 않는다고 보고하였다. 이러한 결과들은 본 연구 결과와 잘 일치한다.

Au-Cu의 경우에는 크기가 큰 금 원자에서 크기가 작은 구리 원자 쪽으로 전하가 이동하게 되며 자유 전자의 전하 밀도 분포가 달라지게 된다. 이러한 전하 이동

에 의해 유전상수 값이 변하게 되므로 표면 공명 흡수의 최대 흡수 위치가 합금의 조성에 따라 이동하게 되는 것이다.

Au/Ag 합금 나노 미립자

순수한 금 나노 미립자의 색상은 보라색이며 순수한 은이 분산된 용액의 색은 진한 노란색이다. 그 합금은 조성비율에 따라 색이 변함을 관찰할 수 있었다. Au/Ag 합금 나노 미립자의 표면 공명 흡수 봉우리를 Fig. 10에 나타내었다. 클로로포름 매질에서 형성된 Au/Ag 합금 나노 미립자의 표면 공명 흡수 띠의 최대 파장은 은 나노 미립자가 분산된 용액의 최대 파장인 405 nm와 금 나노 미립자가 분산된 용액의 최대 파장인 520 nm 사이의 영역에서 합금 원소들의 상대적인 조성비에 따라 거의 선형적으로 이동하였다. 금의 조성이 증가하면서 봉우리의 모양이 비대칭인 것은 표면 공명 흡수 봉우리 영역에서 원자가띠와 전도띠 사이의 띠간 전이에 의한 흡수가 동시에 일어나기 때문이다.

Au/Ag 합금 나노 미립자의 표면 공명 흡수 봉우리가 조성에 따라 선형적으로 이동하는 것은 Au-Cu 합금 나노 미립자와는 달리 매우 흥미 있는 결과이다. 이러한 흡수 봉우리가 이동하는 현상은 합금 조성에 따라 광 유전상수 값이 달라짐을 의미한다. P. Mulvaney²⁸은 합금의 광 유전상수에 대해서 이론적으로 $\epsilon(\alpha) - (1-\alpha)\epsilon_{Ag} - \alpha\epsilon_{Au}$ 형태로 주위한다고 보고하였다. 여기서 α 는 금의 몰분율이다. 본 연구에서 Au/Ag 합금 나노 미립자를 합성한 결과, 합금의 조성에 따라 표면 공명 흡수 위치는 405-520 nm까지 거의 선형적으로 이동한다. 이러한 결과는 K. Ripken²⁸이 보고한 연구결과와 잘 일치

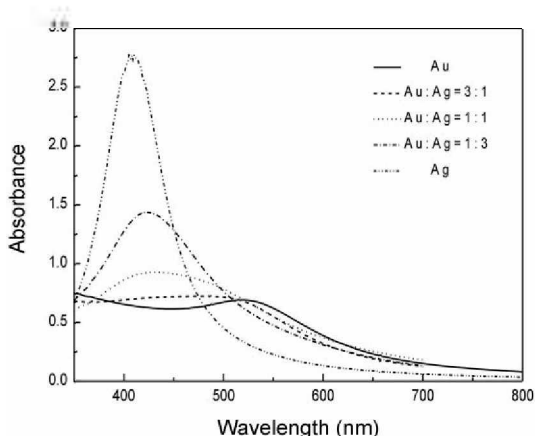


Fig. 10. UV-Visible spectra of Au-Ag alloy nanoclusters.

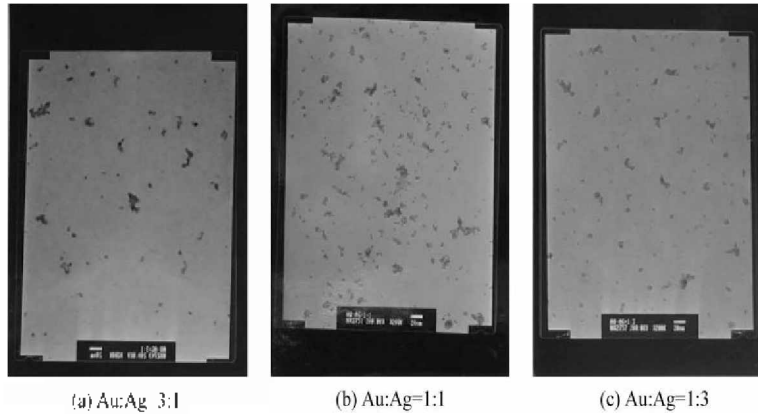


Fig. 11. TEM Micrographs of Au/Ag alloy nanoclusters (a) Au:Ag=3:1 (b) Au:Ag=1:1 (c) Au:Ag=1:3.

한다. 용액 상에서 합금의 합성은 선택적인 환원에 의해 환원력이 상대적으로 적은 금속이 구형의 층상구조를 형성하는 것으로 보고된 경우도 있다. M. Schluter²⁹는 금과 은의 나노 미립자에서 구형의 층상구조를 형성할 경우에는 두 금속의 조성에 따라 독립적인 표면 공명 흡수 봉우리가 나타나거나 흡수 봉우리의 위치가 이동하지 않고 봉우리의 세기만 감소하게 된다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 단일 봉우리 상태로 봉우리가 이동하며 이는 구형의 층상 형태로 합성된 것이 아니라 Au/Ag 합금 상태로 합성되었음을 나타낸다.

Fig. 11은 Au/Ag 합금 나노 미립자의 조성에 따른 TEM 측정 결과이다. 모든 TEM 측정은 2×10^5 배 확대한 것이다. 이들 그림에서 보듯이 Au/Ag 합금 나노 미립자는 Au-Cu 합금 나노 미립자에 비해서 응집현상은 거의 없었다. Fig. 12-14는 Au-Ag의 합금 나노 미립자의 크기 분포를 나타낸 것이다. 금과 은의 조성이 3:1인 경우에는 1-6 nm의 좁은 영역에서 균일하게 분포되며, 평균 입자 크기는 3 nm이다. 반면 은의 조성이 증가하면 입자의 크기 분포비율이 넓어지는 경향은 있지만 대체로 1-2 nm 크기의 초미립자의 분포가 상당히 증가해서 전체 평균 입자 크기는 조성에 따라 균일하였다. 그러나 Au-Ag의 경우 Au-Cu와 비교해서 평균 입자 크기에 대한 벗어남은 더 크게 나타났다. 합금의 조성 변화에 따라 나노 미립자의 크기가 달라지는 이유는 단순하지가 않다. 예컨대 방법으로 나노 미립자를 합성하는 경우에 나노 미립자의 크기는 미셀의 크기와 안정성에 의존한다. 미셀의 크기와 안정성은 첨가되는 계면활성제와 물의 몰비뿐만 아니라 수용액상에 녹아

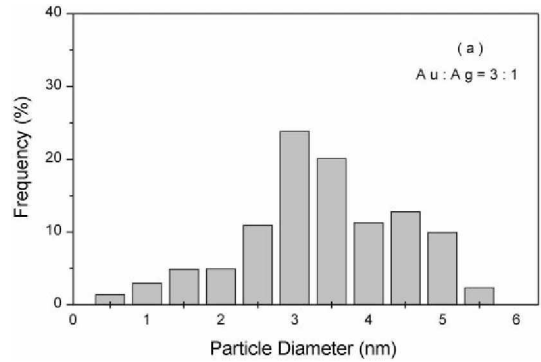


Fig. 12. The size distribution of particles: Au:Ag=3:1.

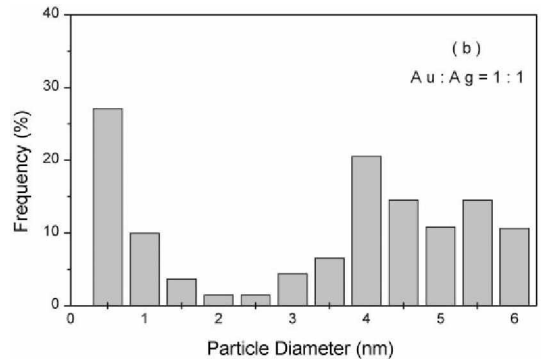


Fig. 13. The size distribution of particles: Au:Ag=1:1.

있는 금속 양이온과 음이온 계면활성제 사이의 상호작용에도 의존한다. 또한 Au-Ag, Au-Cu 합금 나노 미립자의 경우에는 금속 원자의 크기와 금속 원자들 사이의 상호작용에 따라 합금 나노 미립자의 성장 메커니즘이 달라지고, 합금 나노 미립자의 크기도 달라지게 될 것

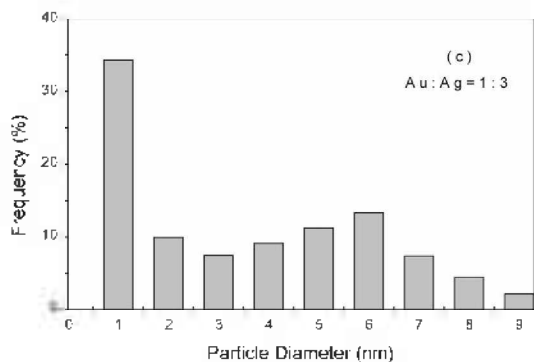


Fig. 14. The size distribution of particles: Au:Ag=1:3.

이다. 에멀전법이나 역미셀 방법을 이용하여 합금 나노미립자를 합성하는 경우에, 합금 나노미립자의 형성과정은 매우 복잡한 요인들에 의존하기 때문에 단일 성분 금속 나노미립자뿐만 아니라 특히 합금 나노미립자의 형성과정에 대한 체계적인 연구 결과는 전혀 발표된 바가 없다. 합금 나노미립자의 성장과정에 대해서는 다양한 분광학적 방법을 이용하여 더욱 체계적인 연구가 진행되어야 하며, 이에 대한 연구결과들은 다양한 종류의 합금 나노미립자를 새로운 소재로 응용하는데도 매우 중요하다고 생각된다.

G. C. Papavassiliou¹¹⁾는 기체 입자 상태의 합금을 진공에서 증발시켜 Au/Ag 합금 나노미립자를 합성한 결과, 표면 공명 흡수 파장은 합금 조성에 따라 순수한 은 나노미립자의 405 nm에서 순수한 금 나노미립자의 520 nm까지 선형적으로 이동한다고 보고하였다. 그러나 미립자의 크기가 5-30 nm 정도로 본 연구에서 합성한 1-6 nm 보다 비교적 넓은 크기 분포를 나타낸다. 합금 미립자는 위와 같이 다양한 방법으로 합성되고 있으나 금속염 NaAOT 클로로포름 계를 이용하여 합성한 합금 미립자는 1-6 nm 정도로 입자 분포가 매우 균일하고 안정한 특성을 나타내었다.

Fig. 15와 Fig. 16은 Au/Ag 합금 나노미립자의 Au4f_{7/2}와 Ag3d_{5/2} 봉우리를 XPS로 측정된 결과이다. 여기에 서도 Au/Ag의 조성비가 3:1인 경우는 1:1의 결과와 동일하기 때문에 나타내지 않았다. Au/Ag의 조성이 1:3인 경우 순수한 금보다 0.4 eV 만큼 더 높은 84.4±0.2 eV에서 Au4f_{7/2} 봉우리가 나타난다. Ag3d_{5/2}는 순수한 은의 경우 368.3±0.2 eV에서 나타나고 금의 상대적 조성이 증가하면 0.3 eV 정도 더 낮은 368.0±0.2 eV에서 Ag3d_{5/2} 봉우리가 나타난다. Au/Ag 합금 나노미립자들

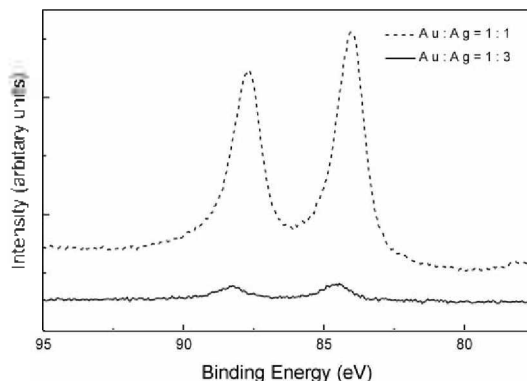


Fig. 15. XPS spectra of Au4f for the Au/Ag alloy nanoclusters.

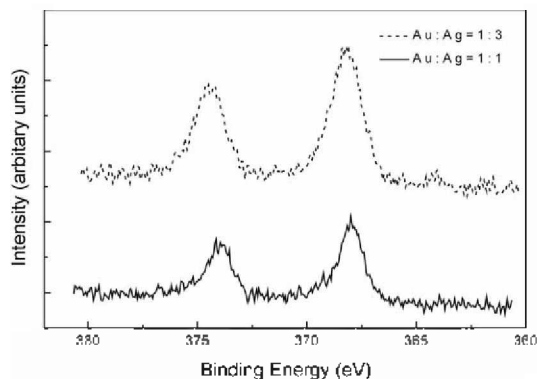


Fig. 16. XPS spectra of Ag3d for the Au/Ag alloy nanoclusters.

XPS로 측정된 결과 두 금속이 층상 형태로 분리된 상태가 아니고 다양한 조성의 합금이 형성되었고, 산화되지 않고 금속 상태로 존재함을 확인하였다.

본 연구의 XPS 측정 결과 Au/Cu의 경우는 원자 반경이 큰 금 원자로부터 원자 반경이 작은 구리 원자로 전하 이동 현상에 의해 자유 전자 밀도의 분포가 달라지고 광유전상 값도 달라지게 되기 때문에 표면 공명 흡수의 봉우리가 이동하게 되지만, Au/Ag 합금 나노미립자의 경우에는 금 원자의 4f와 은 원자의 4d의 이온화 에너지가 조성에 따라 거의 변화되지 않았다. 이

Table 2. Binding energies of the Au4f_{7/2}, Ag3d_{5/2} XPS peaks for Au/Ag alloy nanoclusters (eV)

Molar ratio	Au4f _{7/2}	Ag3d _{5/2}
Au	84.0±0.2	
Au:Ag=3:1	84.0	368.0
Au:Ag=1:1	84.1	368.0
Au:Ag=1:3	84.4	368.3
Ag		368.3±0.2

러한 결과는 Au-Ag 합금 나노 미립자의 경우에 표면 공명 흡수 봉우리의 장파장 이동은 자유 전자의 전하 이동에 기인하지 않고 d-밴드의 섭동 현상 때문이라고 여겨진다.

레이저를 이용하여 여러 파장에서 Au-Ag 합금 나노 미립자의 비선형 특성을 측정하면 전하 이동, d-밴드 전자 에너지의 섭동, 열전자의 기여 중에서 표면 공명 흡수의 이동 현상에 대한 기여도를 확실히 규명할 수 있으리라 생각한다.

결 론

금속염 NaAOT·CHCl₃ 계의 화학적 환원방법으로 1~6 nm 크기의 매우 균일한 Au-Ag, Au-Cu 합금 나노 미립자를 합성할 수 있었으며, 분산된 미립자는 약 한달 정도 안정한 분산상태를 유지하였다. Au-Ag 합금 나노 미립자의 경우 금의 조성비가 증가할수록 입자의 크기가 감소하며 Au/Cu의 경우에는 구리의 조성비가 증가할수록 응집현상이 나타난다. 전체적으로 금의 조성비가 증가할수록 미립자들이 응집되지 않고 입자크기의 분포가 균일하게 합성되었다. 나노 미립자들의 표면 공명 흡수는 순수한 금의 경우에는 520 nm에서 순수한 은의 405 nm까지 합금 원소들의 상대적인 조성비에 따라 거의 선형적으로 변화했다. 그리고 Au-Cu의 경우에는 순수한 금의 520 nm에서 순수한 구리의 574 nm까지 역시 상대적 조성비에 따라 선형적으로 변화했다.

Au-Cu 합금 나노 미립자의 XPS 측정 결과 Au-Cu가 1:1인 경우에는 84.2±0.2 eV에서 Au4f_{7/2} 봉우리가 나타났지만, Au-Cu가 1:3인 경우에는 약 0.8 eV 높은 binding energy 상태로 이동하여 85.0±0.2 eV에서 Au4f_{7/2} 봉우리가 나타난다. Au-Ag에서는 조성비가 1:1보다 1:3인 경우에 0.3 eV 높은 binding energy 상태로 이동하여 Au4f_{7/2} 봉우리가 나타난다.

Au4f_{7/2} 봉우리의 이동 현상이 두 합금에서 다르게 나타나는데 이러한 결과는 표면 공명 흡수가 합금의 조성에 따라 장파장으로 이동하는 현상과 중요한 상관관계가 있다. 앞으로 구조적인 미세구조에 따른 전자분포의 변화를 이론적으로 계산하고 다양한 분광학적 방법으로 두 합금 나노 미립자의 물리적, 화학적 성질을 측정하면 금속 나노 미립자의 전기적, 광학적 특성을 규명할 수 있으리라 여겨진다.

금속염 NaAOT·CHCl₃의 화학적 환원으로 합금 나노-

미립자를 합성하는 방법은 합금의 조성을 조절하기가 용이하였으며 또한 균일한 합금 나노 미립자를 대량으로 생산할 수 있는 매우 효과적인 방법이었다.

이 논문은 1999년도 성신여자대학교 학술 조성비의 지원에 의한 논문입니다.

인 용 문 헌

1. T. S. Ahmadi; S. L. Logunov; M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 8053.
2. M. M. Alvarez; J. T. Khoury; T. G. Schaaff; N. M. Shafiqullin; I. Vezmar; R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 3706.
3. S. L. Logunov; T. S. Ahmadi; M. A. El-Sayed; J. T. Khoury; R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3713.
4. I. Tanahashi; Y. Manabe; T. Tohda; S. Sasaki; A. Nakamura, *Appl. Phys.*, **1996**, *79*, 1244.
5. G. L. Homyak; C. J. Patrissi; C. R. Martin, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 1548.
6. G. De; L. Tapfer; M. Catalano; G. Battaglin; F. Caccavale; F. Gonella; P. Mazzoldi; R. F. Jr. Haglund, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 3820.
7. H. B. Liao; R. F. Xiao; J. S. Fu; P. Yu; G. K. L. Wong; S. Ping, *Appl. Phys. Chem.*, **1997**, *70*, 1.
8. D. Richard; P. Roussignol; *C. Fytzanis, Opt. Lett.*, **1985**, *10*, 511.
9. E. J. Heitweil; R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 4762.
10. F. Hache; D. Richard; C. Fytzanis; K. Kreibig, *Appl. Phys. J.*, **1988**, *47*, 347.
11. T. Dutton; B. Van Wonerghem; S. Saltiel; N. V. Chestony; P. M. Rentzepis; T. P. Shen; D. Rogovin, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1100.
12. M. J. Bloemer; J. W. Haus; P. R. Ashley, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1990**, *7*, 790.
13. R. F. Haglund, Jr.; L. Yang; R. H. Magruder III; J. F. Wittling; K. Berker, *R. J. Zdr. Opt. Lett.*, **1993**, *18*, 373.
14. K. Kadono; T. Sakaguchi; M. Miya; J. Matsuoka; T. Fukumi, *J. Mater. Sci.; Mater. Electron.*, **1993**, *4*, 59.
15. M. T. Reetz; S. A. Quaiser, *Angew. Chem.*, **1995**, *34(20)*, 2240.
16. I. Lisiecki; M. P. Pileni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3887.
17. P. Mulvaney; M. Giersig; A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 10419.
18. P. Barnickel; A. Wokaun; W. Sagerand; H. F. Eiche, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, *148*, 80.

19. R. Lamber, S. Wetjen, G. Schulz-Ekloff, A. Baalmann, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 13834.
 20. P. Mulvaney, *Langmuir*, **1996**, *12*, 788.
 21. J. Marignier, J. Balloni, M. Delcourt, *J. Chevalier, Natur.*, **1985**, *317*, 344.
 22. I. M. Liz-Marzan, Luis A. P. Philipse, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *41*, 15120.
 23. A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 6931.
 24. J. A. Creighton, D. G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 3881.
 25. C. Fan, L. Jiang, *Langmuir*, **1997**, *13*, 3059.
 26. C. Sangregorsio, P. Bagliou, *Langmuir*, **1996**, *12*, 5800.
 27. J. S. Faulkner, Y. Wang, G. M. Stocks, *Phys. Lett.*, **1998**, *81*, 1905.
 28. K. Ripken, *Z. Phys.*, **1972**, *250*, 228.
 29. M. Schluter, *Z. Phys.*, **1972**, *250*, 87.
 30. G. C. Papavassiliou, J. Phys. F: *Met. Phys.*, **1976**, *6*, 2103.
-