

## 졸-겔법에 의한 Te 미립자 분산 SiO<sub>2</sub> 유리 박막의 제조와 특성

문종수 · 강봉상<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학부  
(2003년 4월 18일 접수; 2003년 12월 23일 승인)

## Preparation and Characteristics of Te Fine Particles Doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Films by Sol-gel Method

Chong-Soo Mun and Bong-Sang Kang<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea  
(Received April 18, 2003; Accepted December 23, 2003)

### 초 록

Te (Tellurium) 미립자를 SiO<sub>2</sub> 박막에 분산시켜 비선형 광학재료, 선택흡수막 및 투과막 등 새로운 기능성 재료로 활용하기 위하여 Te/SiO<sub>2</sub> 나노 복합체 박막을 제조하였다. 가수분해 조건을 변화시켰을 때 박막표면에 분산시킨 입자의 크기와 형상이 재료의 물성에 미치는 영향을 열처리 후의 시차중량분석과 엑스선 회절분석, 분광분석, 원자력간 현미경 그리고 전자현미경 관찰 등을 통하여 조사하였다. 제조된 박막의 광흡수 스펙트럼에서 Te 미립자의 플라즈마 공명에 의한 550 nm 부근의 흡수피크가 관찰되어 비선형 광학성을 확인할 수 있었다. 박막의 표면 거칠기는 약 2.5 nm 내외였고, Te 미립자의 크기는 약 5~10 nm였다.

### ABSTRACT

Nanocomposite of Te doped SiO<sub>2</sub> films was prepared for the new functional materials like non-linear optic materials, selective absorption and transmission films. The effects of particle size and morphology with different hydrolysis conditions on the properties were examined with TGA/DTA, XRD, UV-spectrometer, SPM, SEM, and EDS. It was found that Te/SiO<sub>2</sub> films showed high absorption peak at 550 nm visible region by plasma resonance of Te fine particles. The Rm surface roughness of the films was about 2.5 nm and the size of Te particles was 5~10 nm.

**Key words :** Te fine particle, Nonlinearity, SiO<sub>2</sub> thin film, Sol-gel

### 1. 서 론

현재 빛을 이용하여 정보를 주고받는 광통신 기술의 개발이 각광을 받고 있다. 이에 따라 기존에 연구된 빛의 특성을 통신 기술에 응용하고자 하는 노력들이 활발히 진행되고 있다. 그중에서 현재 가장 큰 관심을 끄는 특성이 빛의 비선형성이라고 할 수 있으며 기존의 비선형 광학 유리에는 II-VI족 반도체를 화합물을 이용하여 투명한 기지(matrix) 속에 입경이 수 nm 정도의 크기로 분산시켜 유리기지(glass matrix)의 깊은 퍼텐셜 에너지(potential energy)에 의해 전자 및 정공이 좁은 공간에 3차원적으로 파문함(confinement)으로서 나타나는 전자 및 여기자의 양자사이즈효과에 의해 큰 비선형성을 나타내었다. 또한 입력광

의 강도·파장에 대응하는 굴절률 및 흡광계수의 변화를 이용하여 광 자신을 제어할 수 있는 광스위치 및 광에 대한 고속응답성을 나타내는 광쌍안정소자 그리고 광도파로와 같은 비선형광학 재료로 응용되고 있다.<sup>1-3)</sup>

일반적으로 금속 미립자를 분산시킨 산화물 박막은 높은 3차 비선형광학효과, 선택적인 광흡수와 반사성 그리고 촉매 효과 때문에 많은 관심을 끌고 있으며, 이 방면의 연구가 수행되고 있다.<sup>4-7)</sup> 3차광학비선형성의 근원은 금속 미립자의 플라즈마 공명에 있지만, 플라즈마 공명이 일어나는 광의 파장은 금속과 함께 산화물의 종류, 금속 입자의 크기 및 형상에 의하여 결정된다.

특히 Te를 함유한 유리의 경우에는 높은 굴절률과 낮은 용점, 높은 적외선 투과율, 높은 열팽창성, 적당한 화학적 내구성과 함께 분자구조 특성에 의한 높은 비선형성 때문에 반도체를 이용한 비선형 광학 유리를 대체하는 것이 기대된다.<sup>8,9)</sup> 또한 유리의 제조법 중 저온 생성이 가능하고 균일성이 유지되면서 스퍼터링(sputtering)이나

<sup>†</sup>Corresponding author : Bong-Sang Kang  
E-mail : jamesstein@mail.kyungnam.ac.kr  
Tel : +82-55-249-2693 Fax : +82-55-248-5033

화학기상증착법에 비해 생산효율이 높은 졸-겔법을 이용함으로써 제조를 쉽게 할 수 있다.<sup>10)</sup>

그러므로 본 연구에서는 Te 금속 미립자를 SiO<sub>2</sub> 중에 분산시켜 비선형 광학재료, 선택흡수막 및 투과막 등 새로운 기능성 재료로 이용 가능한 Te/SiO<sub>2</sub> 나노복합체 박막을 제조하여, 가수분해 조건에 따른 막질의 영향, 비선형 광학적 특성 및 미세구조의 관찰 등을 통하여 그 특성을 조사하는데 목적을 두었다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료로 금속알콕시드는 Teraethoxy Silane (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)를 사용하였고, 가수분해에 있어서 물은 증류수(H<sub>2</sub>O), 촉매로는 Nitric Acid (HNO<sub>3</sub>)를 사용했으며, 알콜용매는 Ethylalcohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 그리고 Te

공급을 위한 원료로는 Tellurium Tetrachloride (TeCl<sub>4</sub>)를 사용했으며 모두 특급시약이었다.

박막의 제조 공정은 Fig. 1과 같이 행하였으며, 코팅용액 제조를 위한 사용원료의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에 나타낸 조성으로 반응은 각각 먼저 용매인 ethylalcohol의 일부에 금속 알콕시드를 가하여 교반기로 서서히 교반하면서 용해시켰다. 용매의 일부에 Te 공급원인 tellurium tetrachloride를 용해시키고 나머지 용매와 tellurium tetrachloride를 용해시킨 용액을 희석시킨 금속알콕시드에 첨가한 후 물을 가하고 온도를 40°C로 유지시키면서 교반을 계속하였다. 이어서 nitric acid 촉매를 첨가하여 혼합시켜 주면, 촉매의 작용으로 반응액은 투명한 용액이 되었다. 이후 3시간 정도 같은 온도를 유지하면서 교반을 계속하여 가수분해와 중축합반응을 행하였다.

교반이 끝난 용액에 SiO<sub>2</sub> 유리를 기판으로 사용하여 코팅을 하였다. 코팅막을 고착시키기 위한 열처리는 700°C에서 10분간 행하였으며, 코팅 막 두께를 증가시키기 위해 열처리를 거치고 다시 코팅을 하는 반복적인 코팅 방법으로 막의 두께를 증가시켰다.<sup>11)</sup>

먼저 용액이 겔화되기 전에 가수분해반응이 완료된 용액을 비이커에 옮겨 담아 상온에서 10일 이상 정치시켜 졸을 겔화시켜 특성 측정을 위한 시료로 하였다. 용액의 점도가 시간이 경과함에 따라 어떻게 변화하는가 조사하기 위하여 일정 시간 간격을 두고 출발용액의 조성에 따라 얻어지는 졸용액 각각에 대하여 점도계(Brookfield, DV-II+)를 사용하여 점도측정을 행하였다.

겔의 열처리 과정 중의 열적 변화 거동을 측정하기 위하여 F 조성의 시료를 열분석기(TGA-DTA, TA instrument SDT2960)를 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 표준시료로 상온에서 1300°C까지 승온속도 10°C/min로 열분석을 행하였다.

온도를 달리하였을 때의 겔 체의 결정거동과 박막 표면에서의 Te 미립자의 거동을 관찰하기 위하여 여러 단계의 열처리를 행한 후 X-선 회절장치(Philip PW3710)로 회절패턴을 관찰하였다. 측정 조건은 Cu-Kα, 35 kV, 30 mA, step size 0.04°, scanning speed 0.05/sec의 측정조건으로 2θ는 10~80° 범위에서 수행하였다.

F 조성의 용액으로 코팅한 박막의 광흡수도와 투과율 측정은 250~700 nm의 범위에서 분광분석기(UV-visible, Shimadzu, UV-1201)를 사용하였으며, 박막 표면에서의 Te 미립자의 형태와 입자의 크기 등 미세구조를 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-450)을 사용하여 관찰하였으며, 이때 정확도를 높이고자 에너지 분산 스펙트럼(EDS, Beryllium Detector) 분석도 병행하였다.

박막표면의 삼차원 형상을 관찰하고 거칠기 등을 측정하기 위해 원자력간 현미경(AFM, Atomic Force Microscope)으로 관찰을 행하였다.

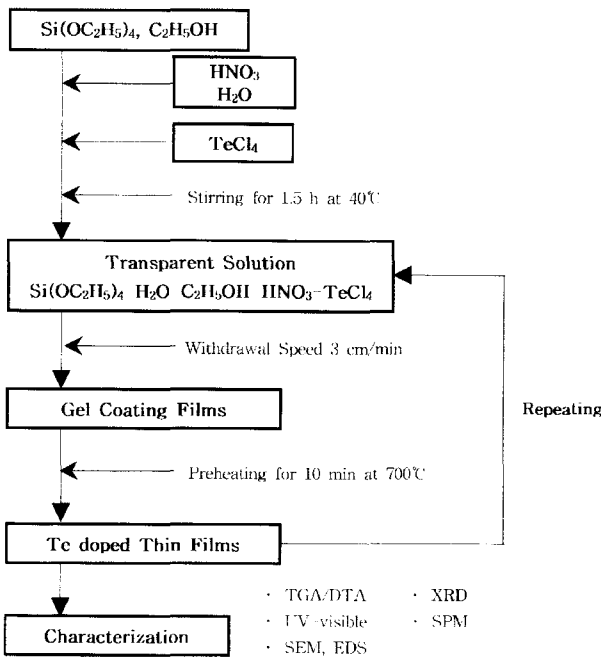


Fig. 1. Schematic diagram for the sol-gel processing of the SiO<sub>2</sub> thin films.

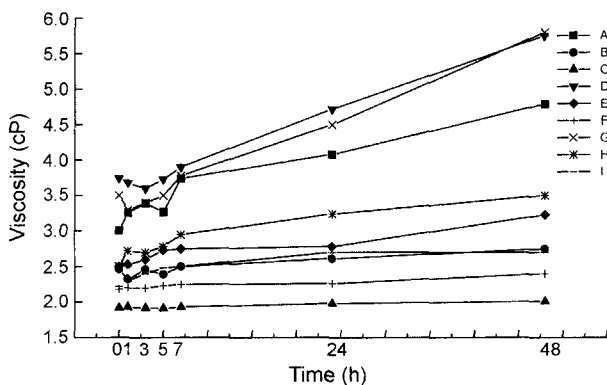
Table 1. Composition fo Reaction Solutions (molar ratio)

	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HNO <sub>3</sub>	TeCl <sub>4</sub>
A	1	2	2	0.08	0.028
B	1	2	4	0.08	0.028
C	1	2	8	0.08	0.028
D	1	4	2	0.08	0.028
E	1	4	4	0.08	0.028
F	1	4	8	0.08	0.028
G	1	8	2	0.08	0.028
H	1	8	4	0.08	0.028
I	1	8	8	0.08	0.028

**Table 2.** Appearance of Reaction Solutions (h)

	-	1	3	5	7	24	48	96	168	216
A	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
B	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
C	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
D	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel	-
E	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel	-
F	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel	-
G	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
H	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel
I	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel

\*tran : transparent solution, gel : gelation



**Fig. 2.** Viscosity of the coating solutions at various reaction time and solvents.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 가수분해반응과 점도 측정

Table 1의 조선으로 혼합용액을 가수분해하여 얻은 졸의 상태와 40°C에서 방치하여 시간의 경과에 따라 생성되는 겔의 상태를 관찰한 결과는 Table 2와 같다. 가수분해반응 후 겔화 과정 중의 졸의 점도변화를 시간의 경과에 따라 측정한 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 전 조성 영역에서 투명한 졸이 생성되었으며, 상당한 시간이 경과하여도 졸은 안정한 상태를 유지하였다. 4일 정도가 지난 후 졸은 조성에 따라 겔화하기 시작하여 대부분의 조성의 졸은 7일 후에 겔화가 완전히 진행이 되어 점도 측정이 불가능하였다.

Fig. 2에 관찰할 수 있는 바와 같이 용액의 점도는 시간이 경과에 거의 영향을 받지 않았으며, 반응 후 몇일이 경과하여야만 점도가 상당히 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 가수분해반응에 사용한 물의 양이 비교적 많은 G, D 조성의 용액은 점도도 상당히 높았고, 24시간 후에 점도의 증가속도가 상당히 급속하게 상승하는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 가수분해반응에 있어서 사용한 물의 양이 많기 때문에 가수분해속도가 빨라 중

합체의 생성속도가 증가하기 때문이라고 추측된다.<sup>12)</sup> 그 외의 거의 모든 조성의 용액은 점도가 2~3 cP 정도로 비교적 낮고 48시간 후의 점도의 증가도 그렇게 높지 않았다. 이는 가수분해반응 시에 사용한 용매 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH의 양이 상대적으로 많아 가수분해 후 중합반응이 늦어지기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 점도가 이와 같은 범위에서 시간에 따라 큰 변화가 일어나지 않을 경우, 박막의 코팅 조건에 알맞은 안정한 용액으로 사용할 수 있으므로 비선형 광학 박막의 제조에 있어서 매우 경제적인 방법으로 고려되는 딥코팅법에 적합한 용액으로 간주되고 있다.<sup>13)</sup> 그래서 지금까지 제조한 용액들 중에서 기관에 딥코팅할 때 균질한 코팅에 알맞은 비교적 표면장력이 큰 물을 가능한 적게 사용한 조성인 F 용액을 여러 가지 특성을 측정하는 시료로 선정하였다.

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 양을 상대적으로 변화시킨 모든 조성의 실험에서 얻어지는 졸에서는 외관적인 차이 즉, 겔화된 후의 투명도에 있어서 차이는 크게 없었으나, 코팅한 후의 박막에서는 그 차이를 육안으로 할 수 있을 만큼 F 조성으로 코팅한 박막이 우수하였으며, 5회까지 반복하여 코팅했을 경우에도 깨끗한 막을 얻을 수 있었다.

#### 3.2. 열적 성질

F 조성 시료의 열분석을 행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 전체 중량 변화는 약 30%의 감소를 보였다. 100°C에서 200°C까지의 중량 변화는 부착수에 의한 것으로 생각된다. 특히 450°C 부근에서 OR기의 연소가 중량변화의 주원인이 되는 것으로 생각되며 약 800°C까지는 중량의 변화가 거의 없고 그 이후로는 조성과 온도의 증가에 따른 Te/SiO<sub>2</sub> 합성에 의한 중량 감소로 사료된다.

#### 3.3. X-선 회절분석

Fig. 4는 F 조성으로 제조한 박막을 500, 700, 900, 1100

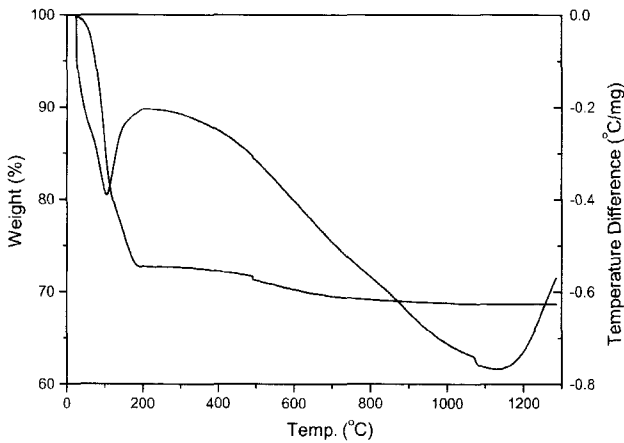


Fig. 3. TGA/DTA curves of dried SiO<sub>2</sub> gel of composition F.

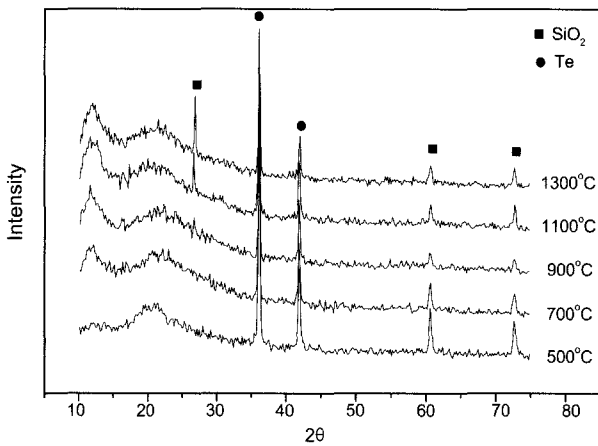


Fig. 4. XRD patterns of the Te fine particles doped SiO<sub>2</sub> gels of composition F heat-treated for 10 min at 700°C.

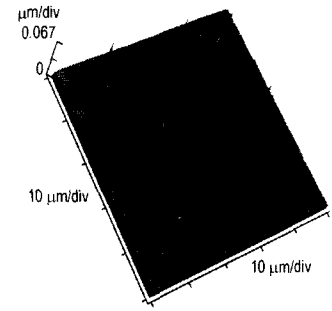
그리고 1300°C의 열처리를 한 후 X-선 회절분석을 행한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 500°C에서부터 Te 때문에 나타나는 피크를 볼 수 있고, 이 결과로부터 SiO<sub>2</sub> 박막 속에 Te가 저온에서부터 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 그리고 700°C에서 28° 부근에서 Tridymite SiO<sub>2</sub>에 기인한 약한 회절 피크가 관찰되고, 900°C에서는 더욱 피크가 확연하게 나타나는데, 이는 졸-겔법으로 행하였기 때문에 저온에서 SiO<sub>2</sub> 결정이 생성되는데 기인하는 것으로 생각된다.<sup>14)</sup>

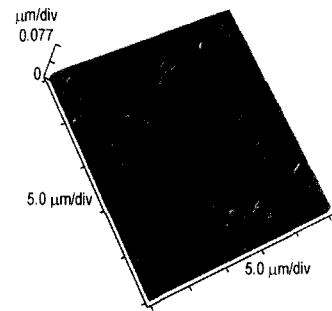
### 3.4. 박막의 특성

Fig. 5는 F 조성의 용액으로 제조한 열처리 박막의 원자력간 현미경을 관찰한 결과이다. Scan rate를 0.5 Hz 50 μm 사이즈, 0.7 Hz 25 μm 사이즈, 0.9 Hz 10 μm 사이즈로 각각 표면의 거칠기를 관찰한 결과 평균 Rms 거칠기는 약 2.5 nm로 막질이 우수한 것으로 확인되었다.

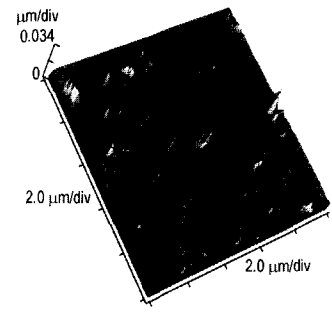
박막의 투과율 측정을 위해 F 조성으로 5회 코팅한 박



(a) Scan rate 0.5 Hz 50 μm size



(b) Scan rate 0.7 Hz 25 μm size



(c) Scan rate 0.9 Hz 10 μm size

Fig. 5. AFM Topography of the SiO<sub>2</sub> thin films of composition F heat-treated for 10 at 700°C.

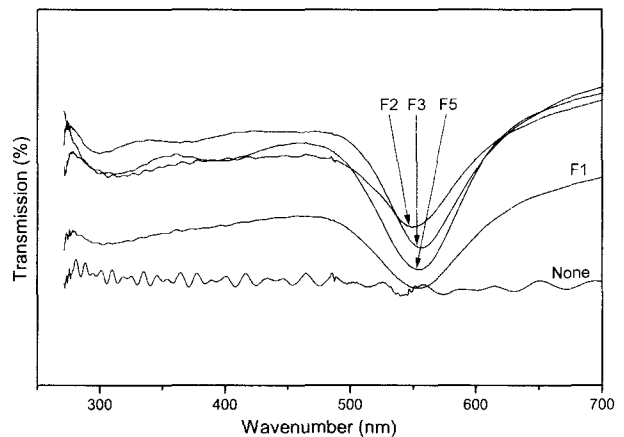


Fig. 6. UV-VIS Absorption spectra of the SiO<sub>2</sub> glass of none and coated films with composition F and redipping 5 times heat-treated for 10 min at 700°C.

막의 자외선-가시광선 분광분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 6에서 관찰할 수 있는 바와 같이 코팅을 행하지 않은 유리의 경우, 전 영역에 걸쳐서 고르지 못한 스펙트라를 보인다. 하지만 F 조성으로 코팅을 한 박막의 경우, 가시광선 영역에서 Te 미립자의 표면 플라즈마 공명(SPR, Surface Plasmon Resonance)에 기인하는 높은 비선형 광학특성인 band filling 효과를 나타내는 투과 및 흡수 피

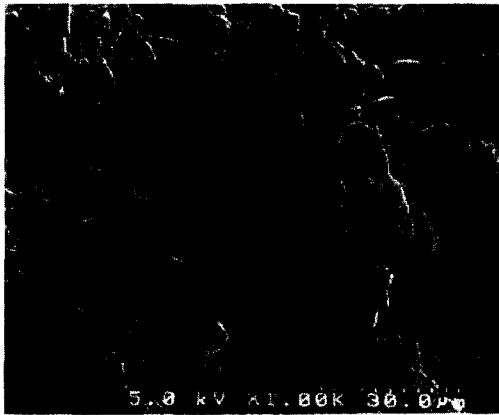
크를 관찰 할 수 있었다. 특히 코팅 회수의 증가에 따라 가시광선 영역 중 550 nm 부근에서 Te 미립자의 표면 플라즈마 공명에 의한 피크가 코팅 회수를 증가시킬수록 피크값이 약 2배 이상 증가한 것이 관찰되었다. 이 현상은 코팅 회수의 증가에 따른 코팅막의 두께가 증가하여 Te 미립자의 굴절률과 유전상수 값의 증가에 기인하는 것으로 보이며,<sup>15)</sup> 이는 Lamert-Beer's 법칙, 즉 “광 흡수는 매질의 길이와 농도에 비례한다”는 이론과 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.5. 미세구조 및 EDS 분석

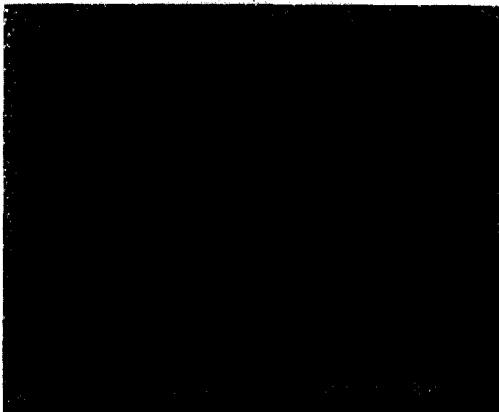
F 조성의 용액을 겔화시켜 700°C에서 열처리한 후 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 열처리 온도가 낮은 상태이기 때문에 아직 완전히 소결이 되지 않은 겔 응집체의 표면에 작은 Te 입자가 존재하는 것이 확인되었다.

Fig. 7(b), (c)는 F 조성의 용액으로 딥코팅한 후 700°C에서 10분간 열처리를 한 박막의 표면 미세구조를 전자현미경으로 만배와 10만배의 배율로 관찰한 사진이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 표면도 깨끗할 뿐만 아니라 입자들도 구형에 가까우며 전체적인 크기도 5~10 nm로 작았다. 이는 Kozuka 등<sup>16)</sup>이 입자의 크기가 작을수록 그리고 형태가 구형일수록 높은 표면 플라즈마 공명을 유발한다고 발표한 결과와 일치한다.

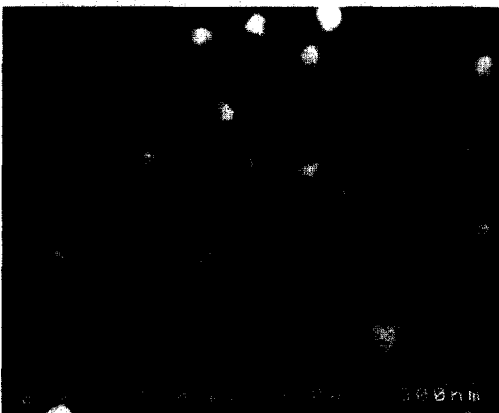
이때, 금속 입자가 구형인 경우에는, 공명파장은 입사광의 편광방향에 의존하지 않지만, 금속입자가 구형이고 대다수의 입자가 같은 방향으로 향하고 있는 경우는, 입자의 장축에 평행한 편광 및 수직편 편광은 각각 장과장축, 단과장 축의 다른 파장에서 공명을 일으킨다. 이는 일정방향으로 향하는 금속입자가 분산된 복합체에 있어서는, 입사광의 방향에 따라서 비선형성이 다른 것을 의미한다. 따라서 표면 플라즈마 공명에 의해 일어난 광흡수가 편광면의 방향에 의존한다는 것을 이용해서 이색성 편



(a) SEM micrograph of SiO<sub>2</sub> gel heat-treated for 10 min at 700°C



(b) SEM micrograph of SiO<sub>2</sub> thin film heat-treated for 10 min at 700°C (x10000)



(c) SEM micrograph of SiO<sub>2</sub> thin film heat-treated for 10 min at 700°C (x100000)

Fig. 7. SEM micrographs of SiO<sub>2</sub> gel and thin films.

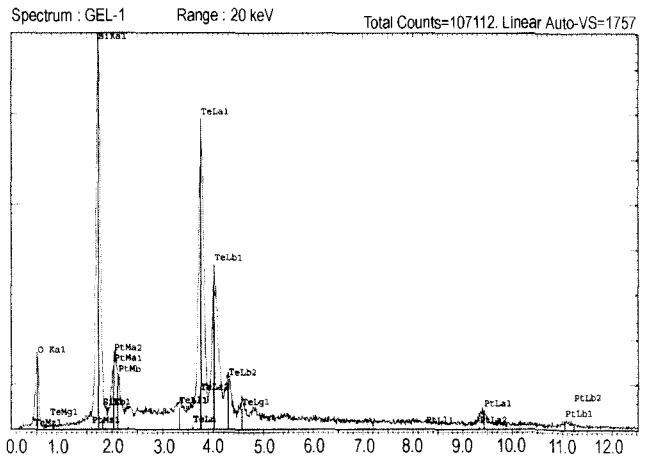


Fig. 8. EDS spectra of the SiO<sub>2</sub> thin film.

광자에 응용할 수도 있다.<sup>17)</sup>

Fig. 8은 Fig. 7(c)의 밝고 구형인 부분을 EDS로 성분분석을 한 결과로 Te의 피크값이 측정되는 것으로 Te 미립자가 분산된 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>의 가수분해 용액에 TeCl<sub>4</sub>를 첨가하여 코팅 용액을 제조하고 딥코팅 방법을 이용하여 Te 미립자를 분산시킨 SiO<sub>2</sub> 박막을 제조한 후, 점도측정, 분광분석, 열분석, XRD, AFM, FESEM 및 EDS 관찰 등을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅용액의 조성은 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O: HNO<sub>3</sub>: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: TeCl<sub>4</sub> = 1: 4: 0.01: 8: 0.03의 몰비로 제조했을 때 가장 투명하고 균일한 용액을 얻을 수 있었다.

2. 투과율은 코팅 회수를 증가시킬 때마다 약 12% 정도가 감소되었다.

3. 제조된 박막의 경우 표면 거칠기는 약 2.5 nm 내외로 막질이 우수하며, 분산된 입자의 크기는 약 5~10 nm 정도였다.

4. 광흡수 스펙트럼의 550 nm 부근에서 Te 미립자의 플라즈마 공명에 의한 흡수 피크가 관찰되어 비선형 광학성을 확인 할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003 학년도 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, and J. R. Rios Leite, "Measurement of High-Order Nonlinear Susceptibilities in Semiconductor Doped Glasses," *Appl. Phys. Lett.*, **53** [19] 1788-

90 (1988).  
 2. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, and Y. Yamamoto, "Formation of Sheets and Cating Films form Alkoxide Solution," *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 223-35 (1984).  
 3. H. Jerominek, M. Pigeon, and S. Patela, Z. Zakubczyk, C. Delisle, and R. Tremblay, "CdS Microcrystallites-doped Thin-film Glass Waveguides," *J. Appl. Phys.*, **63** [3] 957-59 (1988).  
 4. D. Ricard, Ph. Roussingnol, and C. Rlytzamis, "Surface-mediated Enhancement of Optical Phase Conjugation in Metal Colloids," *Opt. Lett.*, **10** 5-11 (1985).  
 5. H. Dislich, "In Sol-gel Technology for Thin Films," *Fibers, Prforms, Electronics and Specialty Shapes*, Ed. by L. C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, 50 (1988).  
 6. J. Papp, H. S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, "Titanium(IV) Oxide Photocatalysts with Palladium," *Chem. Mater.*, **5** 284 (1993).  
 7. J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides," *Solid State Chem.*, **18** 259-342 (1988).  
 8. Y. Asahara, S. Ohmi, and A. Ikushima, "Nonlinear Glass Materials," *New Ceramics*, **4** 53-9 (1991).  
 9. Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics," 282-84 (1984).  
 10. Brinker and Scherer, "Sol-gel Science," 42-60 (1988).  
 11. C.-S. Moon, "Sol-gel Science," Kyungnam University Press, 24-7 (1988).  
 12. C.-S. Moon, "Sol-gel Science," Kyungnam University Press, 110 (1988).  
 13. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation," *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-gel Process.*, Academic press, New York, 97-228 (1993).  
 14. C.-S. Moon, "Sol-gel Science," Kyungnam University Press, 109-29 (1988).  
 15. H. Kozuka, G. Zhao, and S. Sakka, "Preparation of Ag/TiO<sub>2</sub> Composite Films by the Sol-gel Method," *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **72** [2] 209-24 (1994).  
 16. H. Kozuka, "Sol-gel Optics IV," *SPIE*, 305-07 (1997).  
 17. H. Kozuka and S. Sakka, *Chem. Mater.*, **5** 219-22 (1993).