

최종연구보고서

감마선 조사에 의한 기능성 무기 나노 입자의
합성 연구

A Study on the Synthesis and Characterization
of Functional Nanoparticle by γ -Irradiation

연구기관
부경대학교

과학기술부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 세부과제 “감마선 조사에 의한 기능성 무기 나노입자의 합성에 관한 연구”의 최종보고서로 제출합니다.

2004. 7. 10.

연 구 기 관 명 : 부경대학교

연 구 책 임 자 : 강 영 수

연 구 원 : 이 돈 근
서 경 원
전 호 주
이 주 영
김 성 우
신 수 자
Xiao Li Zhang

최종연구보고서 초록

과제관리 번호		해당단계 연구기간	2002. 7. 1 - 2004. 5. 31	단계구분	1단계/1단계
연구사업명	중사업명	원자력연구기반확충사업			
	세부사업명	기초연구사업			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	감마선 조사에 의한 기능성 무기 나노 입자의 합성 연구			
연구기관명 (연구책임자)	부경대학교 (강영수)	해당단계 연구인력	내부 : 1 M·Y	연구비	정부 : 46,500 천원
			외부 : 4 M·Y		민간 : 천원
			계 : 5 M·Y		계 : 46,500 천원
위탁연구	연구기관:	연구책임자:			
국제공동연구	상대국명:	상대국연구기관명:		참여기업	
색인어 (각5개이상)	한글 : 감마선, 자성체 나노입자, 반도체 나노입자, 나노로드, 나노와이어				
	영어 : γ -irradiation, Magnetic nanoparticles, Semiconducting Nanoparticles, Nanorods, Nanowires				
요약				면수	54
<p>1. 연구개발목표 및 내용</p> <p>감마선 조사에 의한 자성체 (Fe_3O_4, CoFe_2O_4, BaFe_2O_4)와 반도체 (CdTe, CdSe, CdS, ZnSe, ZnS) 나노입자의 합성기술 및 크기제어 기술확보와 특성 분석</p> <p>2. 연구결과</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 자성체 Fe_3O_4, CoFe_2O_4, BaFe_2O_4 나노입자와 반도체 CdS, CdSe, CdTe, ZnS 나노입자 및 반도체 CdS, CdSe, CdTe, ZnS 나노로드와 나노와이어의 감마선 조사에 의한 합성법 개발과 특성 분석 ○ 방사선 세기 및 농도 등의 반응조건에 따른 나노입자들의 크기, 크기분포, 모양 등을 연구하여 최적의 합성조건 확인 ○ 한 개의 나노입자 single domain을 고분해능 전자현미경으로 촬영하여 이들 나노입자들이 거의 결함이 없이 잘 만들어진 나노입자임을 확인 ○ single domain의 격자를 관찰하는 성과 획득 <p>3. 기대효과 및 활용방안</p> <p>감마선 조사에 의한 기능성 나노입자와 나노로드 및 나노와이어의 대량 합성하여 학술적, 경제적, 산업적으로 널리 사용될 수 있으리라 기대</p>					

요 약 문

I. 제 목

감마선 조사에 의한 기능성 무기 나노 입자의 합성 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

방사선 조사에 의한 신물질의 합성, 변형 및 조작은 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 식물과 동물의 유전자 조작에 의한 생물 유동물질의 조작은 이미 많은 연구가 되었다. 식품의 보존을 위한 연구 등에 관한 많은 연구로 국내외에서 진행되었다. 최근 들어서 여러 가지 무기물 소재에 관한 분석과 조작에 관한 연구를 중성자나 감마선 같은 방사선 조사에 의해서 몇몇 연구진에서 진행하고 있다. 이러한 최근의 연구분야 중의 하나가 방사선 조사에 의한 나노 소재의 구조 분석과 물성변화이다. 나노입자나 선, 나노튜브 등의 합성 방법과 배열방법에 관한 많은 연구는 액상반응, 기체상반응, 고체분말의 ball milling법, 유기물 호스트들에 의한 방법, 전기화학적 방법들에 의해 진행되고 있다. 본 과제에서는 복잡한 화학적 물리적 산화나 환원방법에 의한 기능성 무기나노입자의 합성 방법을 거치지 않고 간단한 단계의 기능성 무기 나노 입자의 합성을 방사선인 감마선 조사에 의하여 합성하는 새로운 방법에 관한 연구를 수행하고자 한다. 이러한 기술은 원자력 연구 분야의 방사선 조사에 의한 기능성 금속 및 기타 무기나노입자의 새로운 합성법의 개발과 더불어 실온에서 간단한 공정에 의한 합성을 시도하여 성공한다면 학술적 가치뿐만 아니라 경제, 사회, 기술적 중요성이 크다고 할 수 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

감마선 조사에 의한 기능성 나노 입자의 특성은 현재까지 거의 연구되지 않은 분야이기 때문에 완벽한 실험적 조건이 알려져 있지 않다. 실온에서 가능한 일반화된 조건을 최적화하여 나노입자의 합성 조건을 최적화하고자 한다. 금속 양이온과 counter 이온들을 용해할 수 있는 유기물 호스트나 template 들의 선택, 그들의 작용기 종류, 용액 속에서의 농도비 등을 조절하고, 이것과 작용하는 금속양이온과 counter 이온들 간의 농도비, 용액의 pH, 산소제거 정도 등의 실험조건을 최적화하여 합성되는 나노입자나 나노로드들의 입자크기, 크기분포, 모양, 결정구조들을 연구하고자 한다. 생성된 나노입자들의 크기, 크기분포, 모양 등을 TEM으로 밝히고, 입자의 결합구조와 결정구조를 XRD와 Electron diffraction (ED)으로 밝히고, 원소분석은 XPS, EDX로 연구하였다.

IV. 연구개발결과

1차년도에는 감마선 조사에 의한 자성체 나노입자의 합성과 크기제어를 통한 합성기술 확보하였다. 감마선의 세기와 용액의 pH 및 산화 온도를 조절하여 자성체 나노입자 (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4) 합성 기술을 확보하고 합성된 자성체 나노입자를 FT-IR, TEM, SEM, XR EDX, ED, SQUID, VSM, Mossbauer 등을 이용하여 모두 분석하였다. 2차년도에는 감마선 조사에 의한 반도체 나노입자의 합성과 크기제어를 통한 합성기술 확보하여 감마선의 세기와 용액의 pH 및 유기물 분자와 금속양이온간의 몰비를 조절하여 반도체 나노입자 (CdS , CdSe , CdTe , ZnS) 합성 기술을 확보했다. 합성된 반도체 나노입자들을 TEM, SEM, XRD, EDX, ED, HRTEM, UV-vis 분 등을 이용하여 분석했다. 추가로 반도체 나노로드와 나노와이어를 합성하여 TEM, SEM, XRD, EDX 등으로 분석했다. 감마선 조사에 의해 합성된 나노소재의 합성방법을 적용하여 대량합성 기술을 확보하는 성과를 얻었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 과제는 방사선인 감마선을 이용한 나노입자의 합성에 관한 새로운 기술로서, 현재까지 진행된 복잡하고 어려운 화학적, 물리적 방법에 의한 나노입자의 합성법에 비해 간단하고, 대량으로 신속히 합성할 수 있는 장점이 있다. 다만 감마선 조사 장치만 확보되면 지금까지 보고된 방법을 대체하여 새로운 나노입자 합성방법으로 학술적, 경제적, 산업적으로 널리 사용될 수 있으리라 기대되며, 이 분야의 연구와 원자력 분야의 접목을 통하여 방사선 응용을 나노 소재에 응용할 수 있는 기반 기술을 제공하고 특히 출원으로 지적재산권을 확보하며, 이 분야의 전문인력 양성을 기하리라 기대된다.

S U M M A R Y

I. Title

A Study on the Synthesis and Characterization of Functional Nanoparticle by γ -Irradiation

II. The object and necessity of research

Recently, other group carried out studies of various inorganic materials by radiation (example; neutron rays, γ -rays and so on) The synthetic methods of nanomaterials ar liquid-phase reaction, gas-phase reaction, ball milling method, electrochemical method. Due to the work at the atmospheric pressure and room temperature, this research can be used as a new method for the synthesis of inorganic nanoparticles via more simple process than one used in the past. When it is done by γ -irradiation, the solution system maintains a reducing atmosphere which reduces high valent metal ions to low valency. This research reported a novel and easy-to-manipulate method to prepare the ordered nanomaterials by γ -irradiation.

III. Contents and range of research

Now, the characterization of functional nanoparticle almost never studied by γ -irradiation. This research can search the optimum condition at room temperature and control the optimum condition of the synthetic method of nanoparticles, for example, selection of template between metal ion and counter ion, kinds of functional group, the molar ratio of reactants in solution, pH of solution, deoxygenation of solution. This research can study particle size, size distribution, shape, structure of synthetic nanoparticles, nanorods and nanowires. Their characterization was carried out with TEM, XRD, ED, XPS, EDX and so on.

IV. Results of research

In the 1st year, this research was successfully carried out on the synthetic method and size control of magnetic nanoparticles (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4) by γ -irradiation. Th synthesized magnetic nanoparticles were analyzed with FT-IR, TEM, SEM, XRD, EDX, E SQUID, VSM, Mössbauer. In the 2nd year, this research was successfully carried out on th synthetic method of size and shape control of semiconducting nanoparticles (CdS , CdSe , CdTe , ZnS) by γ -irradiation. The synthesized semiconducting nanoparticles were analyzed with TEM

SEM, XRD, EDX, ED, HRTEM, and UV-visible spectra. Additionally, semiconducting nanorods and nanowires were synthesized and analyzed with TEM, SEM, XRD, EDX. Technical mass synthesis of nanomaterials was obtained for the synthetic method of nanomaterials by γ -irradiation.

V. Application area of developed research results

This research reported a novel and easy-to-manipulate method to prepare the ordered nanomaterials by γ -irradiation. This method is very simple compared with other methods. Only, the irradiator (^{60}Co -source) should be necessary. This research will be expected to apply to scientific, economic and industrial fields by applying patents.

CONTENTS

Part 1. Summary of research	1
Chapter 1. The necessity of research	1
Part 2. Present situation of internal and external technical development	2
Part 3. Contents and results of research	3
Chapter 1. The theoretical and experimental approach of research	3
1. The theoretical approach of research	3
2. The experimental approach of research	3
Chapter 2. Contents and results of research in the 1st year	4
1. The object of research	4
2. Contents and results of research	4
1-1. Contents of research	4
1-2. Reagent and apparatus	5
1-3. Results of research	6
1-3-1. Synthesis of magnetic nanoparticles	
1-3-1-1. Synthesis of FeOOH nanoparticles	
1-3-1-2. Synthesis of magnetic nanoparticles (Fe ₃ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , BaFe ₂ O ₄)	
1-3-1-2-1. Synthesis and characterization of Fe ₃ O ₄ nanoparticles	
1-3-1-2-2. Synthesis and characterization of CoFe ₂ O ₄ nanoparticles	
1-3-1-2-3. Synthesis and characterization of BaFe ₂ O ₄ nanoparticles	
Chapter 3. Contents and results of research in the 2nd year	18
1. The Object of Research	18
2. Contents and results of research	18
1-1. Contents of research	18
1-2. Results of research	20
1-2-1. Synthesis of semiconducting nanomaterials	2
1-2-1-1. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles	2
1-2-1-2. Synthesis and characterization of CdSe nanoparticles	2

1-2-1-3. Synthesis and characterization of CdTe nanoparticles	29
1-2-1-4. Synthesis and characterization of ZnS nanoparticles	3
1-2-1-5. Synthesis and characterization of CdS, CdSe, CdTe, ZnS nanorods and nanowires	3
Part 4. Goal of research and the contribution to connected field	42
Chapter 1. Goal of research	42
1. Synthesis and the size control of magnetic nanoparticles by γ -irradiation	42
2. Synthesis and the size control of semiconducting nanoparticles by γ -irradiation	42
3. Synthesis and characterization of semiconducting nanorods and nanowires	42
4. Technical mass synthesis of nanomaterial by γ -irradiation	4
5. Publication and presentation research results	42
Part 5. Application area of developed research results	44
Part 6. Reference of developed research	45

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 1 절 연구개발의 필요성	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	2
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	3
제 1 절 : 연구수행의 이론적, 실험적 접근 방법	3
1. 이론적 접근 방법	3
2. 실험적 접근 방법	3
제 2 절 : 1차년도 연구내용 및 성과	4
1. 연구개발목표	4
2. 연구개발 내용 및 결과	4
가. 연구개발 내용	4
나. 시약 및 기기	5
다. 연구결과	6
(1) 자성체 나노입자의 합성	6
(가) FeOOH의 나노입자의 합성	7
(나) 자성체 나노입자 (Fe ₃ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , BaFe ₂ O ₄)의 합성	9
① Fe ₃ O ₄ 의 나노입자의 합성 및 구조 분석	9
② CoFe ₂ O ₄ 의 나노입자의 합성 및 구조 분석	15
③ BaFe ₂ O ₄ 의 나노입자의 합성 및 구조 분석	16
제 3 절 : 2차년도 연구내용 및 성과	18
1. 연구개발목표	18
2. 연구개발 내용 및 결과	18
가. 연구개발 내용	18
나. 연구결과	20
(1) 반도체 나노소재의 합성	20
① CdS의 나노입자의 합성 및 구조 분석	20
② CdSe의 나노입자의 합성 및 구조 분석	25

③ CdTe의 나노입자의 합성 및 구조 분석	29
④ ZnS의 나노입자의 합성 및 구조 분석	31
⑤ CdS, CdSe, CdTe, ZnS 나노로드와 나노와이어의 합성에 따른 특성분석	34
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도	42
제 1 절 연구개발 목표 달성도	42
1. 감마선 조사에 의한 자성체 나노입자의 합성과 크기제어를 통한 합성기술	42
2. 감마선 조사에 의한 반도체 나노입자의 합성과 크기제어를 통한 합성기술 확보와 특성 분석 ..	42
3. 반도체 나노로드와 나노와이어 합성 및 분석	42
4. 감마선 조사에 의한 나노소재의 대량합성 기술 확보	42
5. 연구결과 발표실적 (SCI 등재 논문 1편이상)	42
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	44
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보	45

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

방사선 조사에 의한 신물질의 합성, 변형 및 조작은 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 식물과 동물의 유전자 조작에 의한 생물 유동물질의 조작은 이미 많은 연구가 되었다. 식품의 보존을 위한 연구 등에 관한 많은 연구로 국내외에서 진행되었다. 최근 들어서 여러 가지 무기물 소재에 관한 분석과 조작에 관한 연구를 중성자나 감마선 같은 방사선 조사에 의해서 몇몇 연구진에서 진행하고 있다. 이러한 최근의 연구분야 중의 하나가 방사선 조사에 의한 나노 소재의 구조 분석과 물성변화이다. 이러한 연구를 바탕으로 나노 소재의 합성과 그들의 특성연구를 통한 나노기술의 개발과 응용을 목적으로 많은 연구들이 진행되고 있다. 이러한 나노기술은 나노소재, 나노분석기술, 나노가공 및 소자 기술 등의 분야인데 이들은 생명공학기술, 정보통신 기술, 환경기술 등과의 접목을 통하여 새로운 미래의 가치창출을 위한 첨단 기술로 전망되면서 세계의 각 국들이 많은 투자를 하고 있다. 이러한 기술 중에서 나노소재기술은 현재도 많은 부가가치를 창출하고 있는 분야이다. 나노소재는 나노크기의 입자나 선, 튜브 등을 이용한 기능성 소재이다.

나노입자나 선, 나노튜브 등의 합성 방법과 배열방법에 관한 많은 연구들이 액상반응, 기체상반응, 고체분말의 ball milling법, 유기물 호스트들에 의한 방법, 전기화학적 방법들에 의해 진행되고 있다. 본 과제에서는 복잡한 화학적 물리적 산화나 환원방법에 의한 기능성 무기나노입자의 합성 방법을 거치지 않고 간단한 단계의 기능성 무기 나노 입자의 합성을 방사선인 감마선 조사에 의하여 합성하는 새로운 방법에 관한 연구를 수행하고자 한다. 이러한 기술은 원자력 연구 분야의 방사선 조사에 의한 기능성 금속 및 기타 무기나노입자의 새로운 합성법의 개발과 더불어 실은에서 간단한 공정에 의한 합성을 시도하여 성공한다면 학술적 가치뿐만 아니라 경제, 사회, 기술적 중요성이 크다고 할 수 있다.

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

현재까지 기능성 금속 및 무기나노입자의 합성방법은 크게 화학적 방법과 물리적 방법, 기계적 방법으로 진행되어 왔다. 외국과 국내의 많은 연구진에 의해 연구되고 있는 나노입자의 합성은 나노입자의 크기 조작과 크기 분포 제어 및 고르고 안정된 분산상태를 창출하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히 나노입자소재에 관한 연구들이 미국의 나노기술전략 프로그램(NNI)과 일본의 각종 국가 프로젝트에 의해 다양하게 진행되고 있고 많은 성과를 내고 있다. 물론 국내에서도 21세기 프론티어사업, 창의진흥연구사업, 국가지정연구실 사업을 통하여 나노소재에 관한 많은 연구들이 진행되고 있는 상황이다. 이러한 가운데서도 기능성 나노입자의 합성과 제어에 관한 연구는 서울대 공업화학과의 현택환 교수, 연세대 화학과의 천진우 교수, 한양대 화공과의 오승근 교수 팀과 본인의 연구팀에서 많은 성과들이 진행되어서 국제 학술지 논문과 몇몇의 특허를 출원 또는 등록된 업적들을 내고 있다. 그러나 현재 방사선 조사에 의한 나노입자의 합성과 제어기술은 미국의 Brookhaven 연구소의 Singer 박사팀과 중국화학기술대학의 Xie 박사팀에 의해서만 보고되고 있으며, 국내에서는 전혀 보고되고 있지 않다. 본 과제 책임자는 현재까지의 기능성 나노입자의 합성과 응용에 관한 화학적 접근 기술로 SCI 논문 12편과 특허 3편을 출원 혹은 등록 업적을 바탕으로 복잡하고 다단계의 합성과정과 분리과정을 거치지 않은 한 단계 반응이 가능한 감마선 조사에 의한 기능성 나노입자의 합성법을 통하여 자성체, 반도체 나노입자의 합성기술을 확보하고자 한다. 감마선 조사에 의한 나노입자 합성은 기존의 합성법과 비교하여 볼 때 고온의 열원 혹은 전자빔 등 높은 에너지를 가하지 않고 실온과 대기압 하에서 행해지므로 매우 간단하다. 또한 유기용매 대신 수용액을 사용, 독성이 있는 TOP/TOPO 대신 sodium oleate를 capping agent로 사용, 전구체로서 실험시 조절하기 어려운 H₂S 등의 기체를 사용하지 않기 때문에 실험적인 부분에 있어 많은 장점을 지니고 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

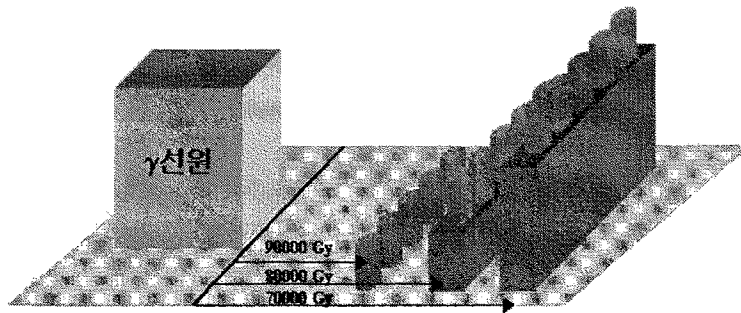
제 1 절 : 연구수행의 이론적, 실험적 접근 방법

1. 이론적 접근 방법

감마선은 빛과 같은 전자기파이다. 방사선이 갖는 공통인 성질로서는 이온화작용(電離作用)·사진작용·형광작용이며, 방사선이 통과하면 통로에 있는 물질은 이온화되고, 사진필름은 감광되며, 형광체는 형광을 낸다. 방사선은 크게 전리(電離)현상을 일으키는 전리방사선과 전리현상을 일으키지 않는 비전리방사선으로 나뉘는다. 전리(electrolytic dissociation)란 중성의 원자 또는 분자가 전기를 띤 원자나 원자단으로 되는 것을 말하는 것으로 전리를 일으킨다고 하는 것은 전기적으로 중성인 원자나 분자로부터 전기(예를 들면 電子)를 빼앗거나 주기도 하는 현상을 지칭한다. 따라서 이들 원자나 분자는 +(陽) 또는 -(陰)의 전기를 갖게 된다. 다만, α 선· β 선 등 전하를 가진 입자선은 그 자체가 이온화작용을 가지지만, 감마선·X선·중성자선 등 전하를 가지지 않은 방사선은 그 자체에는 이온화작용이 없고, 그것이 물질을 통과할 때 2차원적으로 발생하는 하전입자(荷電粒子:전자·양성자· α 입자)의 이온화작용에 의해서 간접적으로 물질을 이온화한다. 감마선이 간접적인 이온화 작용을 지니고 있음에도 불구하고 본 과제에 이용하는 것은 감마선이 지니는 투과력이 가장 크므로 반응물이 고르게 반응할 수 있게 하기 때문이다.

2. 실험적 접근 방법

방사선 조사는 그림 1과 같은 방법으로 진행하였다. 혼합되어진 시료용액을 직경 3 cm, 높이 11 cm의 유리용기에 40 mL씩 담은 후, 시간당 쪼여주는 방사선의 세기에 따라 시간을 조절하고 감마선원과 시료사이의 거리를 정하였다. 동일한 시간동안 감마선에 노출하는 경우 감마선원에 가까울수록 흡수되는 방사선의 양은 증가한다.



■ 시료용기(유리) : 직경 3 cm, 높이 11 cm
 ⇒ 선원과 시료사이 거리조절로 감마선량 조절
 (100 Gy - 90000 Gy 범위)

그림 1. 방사선 조사과정

제 2 절 : 1차년도 연구내용 및 성과

1. 연구개발목표 : 자성체(Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4) 나노입자의 감마선 조사에 의한 합성법 개발 및 특성 분석

감마선에 의해 Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4 나노입자 합성하기 위해 실온에서 가능한 일반화된 조건을 최적화하여 감마선의 조사량에 따라 이들 나노입자의 합성 조건을 최적화하고, 구조분석 및 물성을 측정한다.

2. 연구개발 내용 및 결과

가. 연구개발 내용

감마선 조사에 의한 기능성 나노 입자의 특성은 현재까지 거의 연구되지 않은 분야이기 때문에 완벽한 실험적 조건이 알려져 있지 않다. 실온에서 가능한 일반화된 조건을 최적화하여 나노입자의 합성 조건을 최적화하고자 한다. 금속 양이온과 counter 이온들을 용해할수 있는 유기물 호스트나 template 들의 선택, 그들의 작용기 종류, 용액 속에서의 농도비 등을 조절하고, 이것과 작용하는 금속양이온과 counter 이온들 간의 농도비, 용액의 pH, 산소제거 정도 등의 실험조건을 최

적화하여 합성되는 나노입자나 나노로드들의 입자크기, 크기분포, 모양, 결정구조들을 연구하고자 한다. 자성체 나노입자인 Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 를 감마선 조사에 의하여 합성하고 구조분석 및 물성을 측정한다. 실험적 조건의 최적화와 함께 감마선 조사의 용량(dosage)을 $1.0 \times 10^2 \text{ Gy} - 1.0 \times 10^5 \text{ Gy}$ 정도의 범위에서 조절하면서 나노입자의 크기, 크기 분포, 모양, 상전이 등의 과정을 모니터링하여, 생성된 나노입자들의 크기, 크기분포, 모양 등을 TEM, SEM으로 밝히고, 입자의 결합구조와 결정구조를 FT-IR, solid state NMR과 XRD, Electron Diffraction (ED)으로 밝히고, 원소분석은 XPS, EDX로 연구하며, 용액상에서의 나노입자 합성 메카니즘은 ESR로 저온에서 중간체의 구조를 밝힘으로써 연구하고자 한다.

- (1) 유기물 호스트나 template의 스크린에 의해서 Ba^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} 등의 양이온이 잘 용해되는 조건을 찾고 액정 분자 집합체에서의 용해조건을 최적화한다.
- (2) 유기물 분자와 금속 양이온들 간의 몰비 조절에 의하여 감마선에 의해 형성되는 나노입자의 크기, 크기분포, 모양의 최적화 조건을 찾는다.
- (3) 용액의 pH, deoxygenation 정도에 의한 나노 입자의 모양, 크기, 크기분포의 최적화 조건을 찾는다.
- (4) 감마선 조사 용량 (dosage) 조절에 의한 기능성 나노입자의 크기, 크기분포, 모양, 결정구조의 변화를 관찰하고, 최적화 조건을 찾는다.
- (5) 합성된 자성체 나노입자나 나노로드, 나노튜브의 크기, 크기분포, 모양, 결정구조, 원소분석, 자기적 물성 등을 TEM, SEM, XRD, ED, EDX, XPS, VSM, SQUID, Mössbauer 분광분석으로 구하고, 중간체 구조를 저온에서 ESR로 분석하여 생성 메카니즘을 밝힌다.

나. 시약 및 기기

감마선을 이용한 자성체 나노입자의 제조에 이용된 iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobalt(II) chloride hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 barium chloride dihydrate ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)는 모두 Adrich사의 제품을 사용하였고 순도는 각각 97%, 98%, 99%였다. 감마선을 이용한 나노입자의 제조에 이용된 cadmium chloride hemipentahydrate ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, 99%), zinc chloride (ZnCl_2 , 96%), Sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 98+%), selenium (Se, 200 mesh 99.5+%) tellurium (Te, 99.8%), sodium sulfide borohydride (NaBH_4 , 98%), sodium oleate ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, 98%), ethylenediamine (ed)와 pyridine (py)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 만들어진 나노입자들의 구조 및 상 분석은 Philips사의 MAX-2000 X-ray diffractometer (XRD)를 이용하여 CuK_α ($K_{\alpha 1} = 1.54056$, $K_{\alpha 2} = 1.54439$, $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$ intensity ratio = 0.5) 파장으로 scan step size 0.02도, scan time 0.5/s의 조건으로 20도 - 70도의 2θ 범위에서 측정하였다. 나노입자를 감마선 조사하여 얻어진

분말 시료의 열분석은 thermogravimetric analysis (TGA)를 측정하여 조사하였는데 Perkin Elmer사의 TGA7를 이용하여 질소 조건에서 승온 속도 5 °C/min로 하여 측정하였다. 입자크기와 morphology는 transmission electron microscopy (TEM)을 이용하여 측정하였다. TEM은 Jeol사의 JEM-2010 transmission electron microscope을 이용하여 carbon이 코팅된 3 nm copper grid에 나노입자가 분산된 용액에 담근 후 꺼내어 건조하여 촬영하였다. 또한 scanning electron microscopy (SEM)은 Hitachi사의 Hitachi S-2400 scanning electron microscope을 이용하여 확인하였다. Magnetic hysteresis의 측정과 자기적 성질은 Lake Shore사의 Lake Shore Model 7300 vibration sample magnetometer (VSM)을 이용하여 최대 인가자장 10000 Oe으로 하여 측정하였다. 또한, Mössbauer spectrum은 FAST ComTec사의 MCD/PC (PC-Multichannel Data-processor) Mössbauer 분광계를 가지고 γ -ray source로 Rh 금속에 확산시킨 10 mCi ^{57}Co 를 사용하여 얻었다. 이때 시료는 열전도성이 좋도록 하기 위해 boron-nitrate가루를 섞어 boron-nitrate 판으로 막아 구리로 된 holder에 넣었다. 나노입자 합성시 감마선의 조절은 대전의 한국원자력연구소에서 제공하는 70000 Ci ^{60}Co γ -ray source를 사용하여 100 Gy - 90000 Gy 까지 조사했다. 또한 전자현미경에서 관찰되는 나노입자들의 원소조성을 알아보기 위해 영국의 Oxford사의 Energy Dispersive X-Ray Spectrometer로 EDX 스펙트럼을 얻어 측정하였고, 구조 및 결정성을 알아보기 위해 selected area diffraction을 측정하여 연구하였다. Al K α X-ray가 달린 VG-Scientific ESCALAB 250 spectrometer로 XPS를 분석하였다. 합성된 나노입자의 광학적 특성을 분석하기 위하여 Varian Carry의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 합성에 이용된 증류수는 Barnstead Nanopure II water purification system에 의해 저항 17.5 M Ω cm으로 정제하여 사용하였다.

다. 연구결과

(1) 자성체 나노입자의 합성

방사선이란 불안정한 방사성 핵종이 좀 더 안정한 핵종으로 변환될 때 방출되는 입자나 전자파의 형태를 갖고 있는 에너지의 집합체로서 어떤 매질을 직접 또는 간접으로 전리시킬 수 있는 에너지의 흐름을 말한다. 일반적으로 방사선은 알파선, 중양자선, 양자선, 베타선, 중성자선, 감마선 및 엑스선, 1 Mev이상의 에너지를 가진 전자선을 지칭한다. 이들 중 감마선은 α 붕괴 또는 β 붕괴한 후 원자핵이 여기상태이면 파장이 짧은 전자파인 감마선이 방출되어 기저상태로 떨어지는 현상으로 감마선이 방출되어도 원자핵 종류가 변화하지 않기 때문에 감마붕괴라는 말은 사용하지 않고 감마선 방출이라고 한다. 그리고 감마선은 불안정한 원자핵에서 나오는 전자파의 일종으로 파장이 매우 짧고 높은 에너지를 갖는 전자파로서 그 자체는 전리작용을 일으키지 않으나 간접적

으로 물질을 전리시키는 간접전리 방사선이다. 전리란 전기적으로 입사방사선이 중성인 원자의 궤도전자에 전자의 결합에너지보다 큰 에너지를 부여함으로써 원자로부터 전자를 제거하는 과정이다. 그 결과 중성이었던 원자는 양전하를 띤 이온으로 되고 생성된 전자와 양이온을 "이온쌍(ion pair)"이라 부른다. 본 연구에서 먼저 FeCl₃를 수용액에서 산화시켜 FeOOH를 나노로드를 합성하고 여기에 감마선을 조사하여 그림 2과 같은 방법으로 자성체 나노입자를 합성했다.

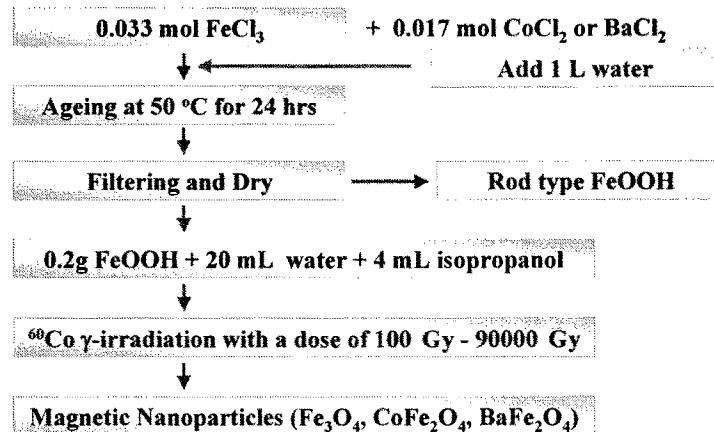


그림 2. 자성체 나노입자의 합성 모식도

(가) FeOOH의 나노입자의 합성

FeOOH 나노로드는 FeCl₃ · 6H₂O 수용액을 50 °C에서 산화시켜 만들었다. 산화시키기 전에 먼저 Fe³⁺가 균일하게 녹아있는 용액을 먼저 준비하여야 한다. 그러한 용액을 만들기 위해 증류수 1000 mL에 0.033 mol FeCl₃ · 6H₂O를 완전히 녹여 균일한 용액을 만든다. 이렇게 만들어진 용액을 pH, 온도, 산화시간 등을 변화시키면서 FeOOH 나노입자를 제조했다. 제조된 나노입자들은 10000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상층액을 따라 내고 이 침전물을 증류수로 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 10회 정도 세척하여 침전물에 포함될 수 있는 염을 모두 제거하였다. 이렇게 세척된 침전물을 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 powder를 얻었다. pH에 따른 입자의 합성을 연구하기 위해 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 이용하여 pH 2 - 13 까지 변화시켰고, 온도에 의한 영향을 연구하기 위해 30 - 80 °C의 온도에서 24 시간 동안 산화시켜 나노입자를 얻어 분석했다.

pH가 13, 11, 9 일 때는 용액의 색이 검붉은 색으로 즉시 변하면서 바로 산화가 진행되어 산화철이 만들어 졌고, pH가 5, 3, 2 일 때는 가열을 해도 산화가 되지 않고 Fe가 이온상태로 존재했다. 그리고 pH 7 일 때 가열에 의해 용액의 색이 변하면서 산화물이 합성되었는데, 50 °C에서 24

시간 가열에 의해 합성된 powder의 XRD peak들이 JCPDS card No. 75-1594에서 나타난 (110), (200), (130), (400), (211), (330), (301), (140), (600), (251)면과 정확하게 일치함으로 그림 3와 같이 다른 산화철 상이 존재하지 않는 순수한 FeOOH가 합성됨을 알 수 있었다. 그리고 그림 4은 이들의 투과전자현미경사진으로 길이가 100 - 120 nm, 폭이 20 - 30 nm 정도의 아주 고른 크기의 나노로드가 합성됨을 관찰 할 수 있었다. 그래서 감마선 조사에 의한 자성체 나노입자의 합성은 pH 7의 50 °C에서 24시간 가열에 의해 합성된 FeOOH 나노로드를 출발물질로 사용했다.

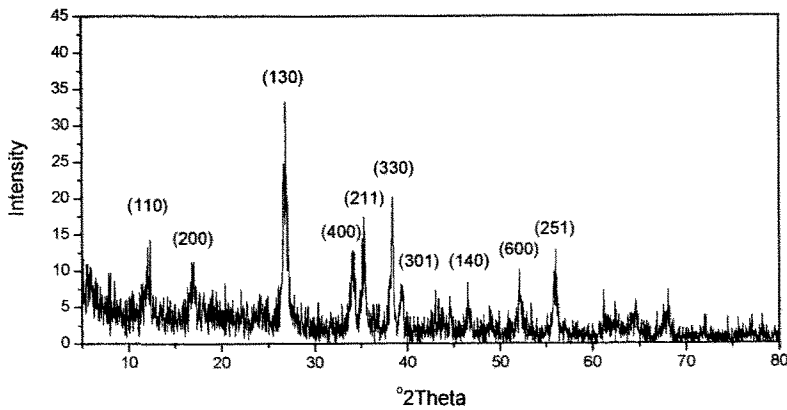


그림 3. pH 7, 50 °C에서 합성된 FeOOH의 XRD 스펙트럼

그림 4. FeOOH TEM 사진

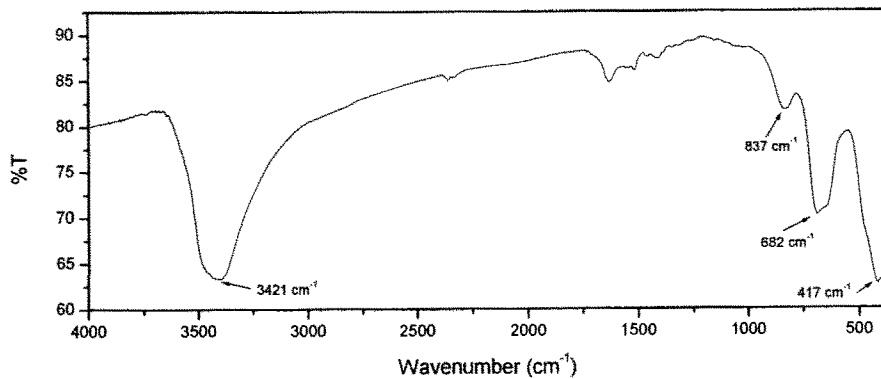


그림 5. FeOOH의 FT-IR 스펙트럼

그림 5는 FeOOH의 FT-IR 스펙트럼으로 3460 - 3480 cm^{-1} 의 peak는 FeOOH 입자 표면의 OH stretching에 의한 peak이고 790 - 840 cm^{-1} 와 650 - 690 cm^{-1} 의 peak는 asymmetric Fe-stretching에 의한 peak이며 400 - 420 cm^{-1} 의 peak는 symmetric Fe-O stretching에 의한 peak이다

(나) 자성체 나노입자 (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4)의 합성

① Fe_3O_4 의 나노입자의 합성 및 구조 분석

앞에서 합성한 FeOOH 나노로드 3 g을 증류수 100 mL에 넣고 여기에 OH scavenger로 작용할 isopropanol 20 mL를 넣어 1시간동안 sonication 시켰다. 이 용액을 상온에서 100 Gy, 1000 Gy, 10000 Gy, 30000 Gy, 50000 Gy, 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이 용액을 10000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상층액을 따라 내고, 이 침전물을 증류수로 5회 정도 세척하여 침전물에 포함될 수 있는 불순물을 모두 제거하였다. 이렇게 세척된 침전물을 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 powder로 얻었다.

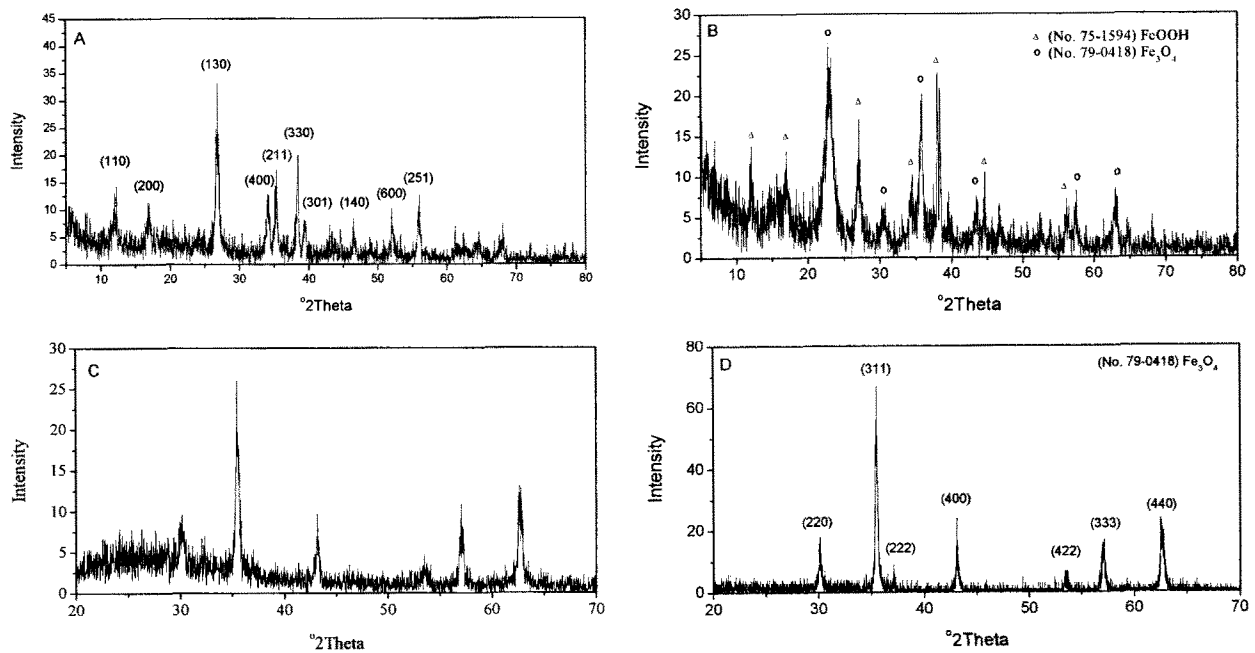


그림 6. 감마선 조사량에 따른 XRD 스펙트럼 (A: FeOOH , B: 30000 Gy, C: 50000 Gy, D: 90000 Gy 감마선을 조사했을 때)

그림 6는 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼으로 30000 Gy 이하의 감마선을 조사했을 때는 Fe_3O_4 상을 얻을 수 없었고, A는 FeOOH 의 XRD 스펙트럼으로 앞에서 고찰한 바와 같이 순수한 FeOOH 의 XRD peak만 나타났으며 B는 30000 Gy의 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼으로 JCPDS card No. 79-0418의 Fe_3O_4 XRD peak와 일치하는 peak가 나타났다. 즉 30000 Gy의 감마선을 시료에 조사했을 때 일부 FeOOH 의 결정상이 Fe_3O_4 결정상으로 상전이가 일어나 Fe_3O_4 가 합성됨을 확인할 수 있었다. C는 50000 Gy 감마선을 조사했을 때 XRD

스펙트럼으로 거의 FeOOH 결정상이 사라지고 Fe₃O₄ 결정상만 확인할 수 있었다. 그러나 20도 - 35도 사이에 불순물 peak가 존재했고, peak 세기가 약해 결정성이 좋은 편은 아님을 알 수 있다. D는 90000 Gy 감마선을 조사했을 때 XRD 스펙트럼으로 불순물 peak가 완전히 사라지고 순수한 Fe₃O₄에 의해 나타나는 peak만 존재했고, peak의 세기도 크고, 신호대 잡음비 값이 커 합성된 Fe₃O₄가 아주 결정성이 좋음을 확인할 수 있었다. 또한 Debye-Scherrer 식으로부터 스펙트럼 D의 가장 큰 peak의 반폭치를 이용하여 입자의 지름을 계산한 결과 41 nm로 나노입자가 합성되었음을 알 수 있었다. 이 크기는 실제 투과전자현미경으로 확인한 이들 입자의 지름과 유사했으며 본 과제에서 합성한 Fe₃O₄가 전체적으로 크기가 고른 나노입자임을 확인할 수 있었다.

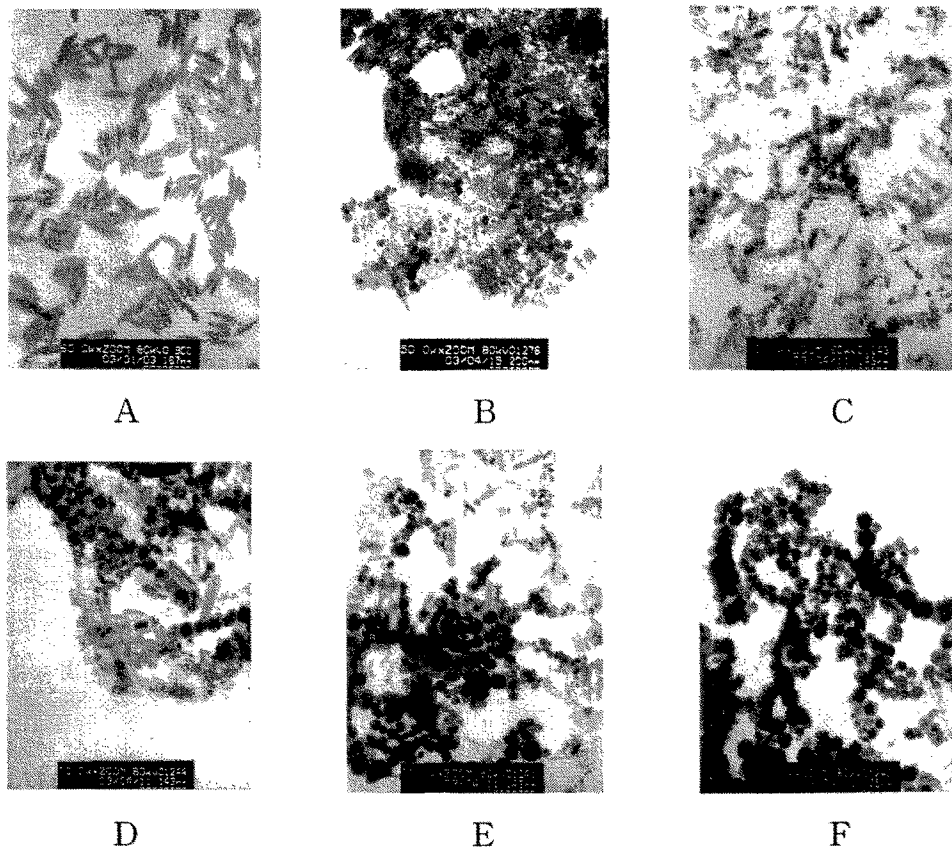


그림 7. 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진 (A: FeOOH, B: 10000 Gy, C: 20000 Gy, D: 30000 Gy, E: 50000 Gy, F: 90000 Gy)

그림 7은 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 투과전자현미경 사진으로 A의 경우 앞에서 고찰한 바와 같이 크기가 아주 균일한 FeOOH 나노로드임을 알 수 있었고, B의 경우 10000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 FeOOH 나노로드들이 뭉쳐지고 일부 나노로드가 둥근 모양으로 변했다. 그러나 XRD 분석 결과 Fe₃O₄로의 상전이는 일어나지 않았다. C의 경우 20000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 끝이 뾰족한 나노로드들이 끝이 뭉툭한 크기가 일정치 않은 나노로드로 변

했고, B의 경우와 마찬가지로 일부 입자들이 둥근 모양이 관찰되었지만 Fe_3O_4 결정상은 나타나지 않았다. D의 경우 30000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 30 - 50 nm 사이의 둥근 입자들이 많이 증가했고, 앞의 XRD 분석에서와 같이 FeOOH 결정상 뿐만 아니라 Fe_3O_4 결정상이 공존했으며 전자현미경으로 봤을 때 나노로드와 둥근입자가 거의 50 %씩 존재하는 것으로 관찰되었다. E의 경우 50000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 아직 FeOOH 의 결정상이 존재했고, F의 경우 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 XRD 분석에서 고찰한 바와 같이 FeOOH 나노로드가 완전히 사라졌으며 순수하게 30 - 50 nm 사이의 둥근 Fe_3O_4 나노결정만 관찰할 수 있었다. 이는 90000 Gy의 감마선에 의해 FeOOH 가 거의 100 % Fe_3O_4 로 상전이 되었음을 알 수 있고, 감마선 조사에 의해 순수한 Fe_3O_4 나노입자들이 잘 합성됨을 확인할 수 있었다. 그림 8은 감마선 조사량에 따른 나노입자들의 전자회절 패턴으로 실제 그림 7에서 관찰한 투과전자현미경상의 나노로드와 둥근 나노입자들이 FeOOH 와 Fe_3O_4 의 결정성이 있는 지를 확인하기 위한 실험으로 A는 그림 8A에서 관찰한 나노로드의 전자회절 패턴으로 이들 패턴은 전형적인 FeOOH 전자회절 패턴을 나타냈다. 즉 이들 나노로드들이 결정성의 FeOOH 입자임을 확인할 수 있었고, B는 그림 7D에서 관찰한 나노로드와 둥근 나노입자들의 전자회절 패턴으로 FeOOH 전자회절 패턴 사이로 Fe_3O_4 의 (311)면과 (440)면에 의한 전자회절 패턴이 나타나 이들 나노입자들 중 Fe_3O_4 결정상을 지닌 나노입자가 존재함을 알 수 있었다. C는 그림 7F의 둥근 나노입자들의 전자회절 패턴으로 Fe_3O_4 의 (220), (311), (400), (422), (333), (440)면에 의한 전자회절 패턴만 관찰되었고, 이는 이들이 둥근 나노입자들이 순수한 Fe_3O_4 결정상을 지닌 나노입자임을 알 수 있었다.

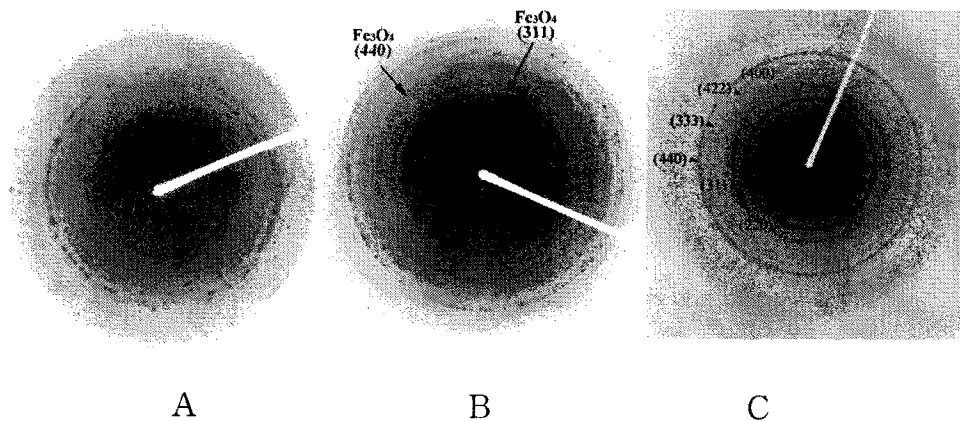


그림 8. 감마선 조사량에 따른 나노입자의 전자회절 패턴 (A: FeOOH , B: 30000 Gy, C: 90000 Gy 감마선 조사)

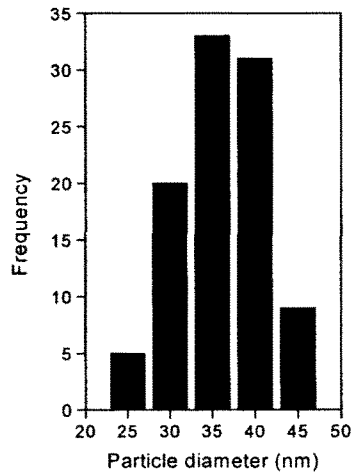


그림 9. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 Fe_3O_4 의 크기분포

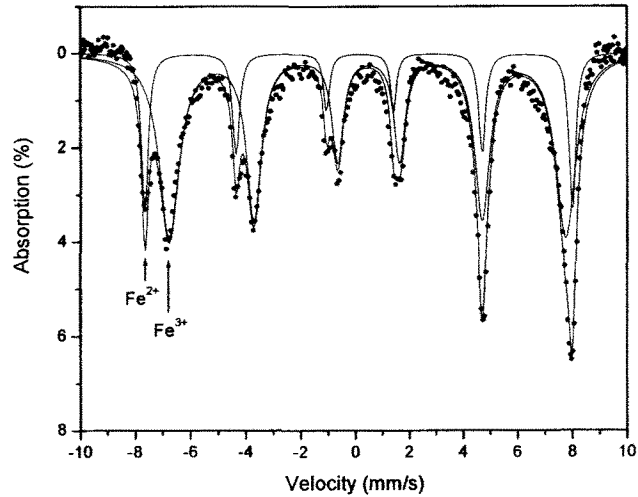


그림 10. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 Fe_3O_4 의 상은 Mössbauer 스펙트럼

그림 9은 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료의 투과전자현미경 사진으로부터 100 개의 입자를 임의로 표본 채취하고 그 크기를 측정하여 이들의 크기분포를 나타낸 그래프로 35 nm를 중심으로 가우시안 분포를 보였으며 입자의 평균크기는 약 37 nm로 XRD 스펙트럼으로부터 Debye-Scherrer식에 의해 계산한 41 nm와 4 nm의 차이가 났지만 아주 근사함을 알 수 있었다.

그림 10는 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료의 Mössbauer 스펙트럼으로 보통 Fe_3O_4 를 확인하는 데 이용된다. 일반적으로 철산화물의 종류는 철 이온들의 산화상태와 구조적 특징에 따라 wustite (FeO), magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ABFeO , MFeO 등으로 구분될 수 있으나, 비화학양론적 산화상태에 따라 더욱더 다양한 산화물이 존재할 수 있다. 이러한 철산화물들 중 Fe_3O_4 는 역스피넬 구조를 이룬다. 일반적으로 스피넬 구조를 가지는 산화물들은 그 화학식이 AB_2O_4 로 주어지는데, 산소 원자들끼리는 면심입방구조를 이루고, A와 B원자들이 4개의 산소로 둘러싸인 tetrahedral site (A site)와 6개의 산소로 둘러싸인 octahedral site (B site)의 일부에 각각 차게 된다. Fe_3O_4 의 화학식은 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ 로 2가와 3가 철이온이 함께 존재한다. Fe_3O_4 의 Fe^{2+} 이온은 산소 원자에 의해 만들어진 octahedral site에만 들어가고, Fe^{3+} 는 octahedral site와 tetrahedral site 모두를 점유할 수 있다. 이는 결정장 안정화 에너지로 쉽게 설명된다. Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 의 자유이온의 전자배열은 각각 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$ 와 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^6$ 이고, 다섯 개의 d궤도는 축퇴되어있다. 음의 charge를 가진 산소이온 리간드 (O^{2-})가 octahedral과 tetrahedral의 모양으로 철이온에 접근함에 따라 철이온의 d궤도들은 두 개의 에너지 상태인 $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ 와 $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 로 분리된다. 팔면체 공간에서 t_{2g} 가 e_g 보다 높은 에너지 준위를 가진다. 사면체 공간에서 e_g 가 t_{2g} 보다 높은 에너지준위를 가진다. Fe^{3+} 의 d궤도에 있는 5개의 전자가 최고의 스핀다중도로 산소원자가 만든 팔면체공간 내의 t_{2g} 와 e_g 궤도에 들어가면 결정장 안정화 에너지는 0이며, 사

면체공간에서도 0이다. 따라서 Fe^{3+} 이온은 산소원자가 만든 팔면체공간과 사면체공간에 대한 선택성을 가지고 있지 않다. 그러나 Fe^{2+} 의 d궤도에 있는 6개의 전자가 최고의 스핀다중도로 산소원자가 만든 팔면체공간 내의 t_{2g} 와 e_g 궤도에 들어가면 결정장 안정화 에너지는 49.7 kJ/mol이고 사면체공간에서는 33.0 kJ/mol이다. 따라서 Fe^{2+} 는 더욱 안정한 팔면체공간에 들어간다. 즉 Fe_3O_4 의 단위격자는 32개의 산소로 이루어져 있으며 이때 64곳의 A site 중 8 곳에 Fe^{3+} 이온들이 위치하고, 32곳의 B site 중 16곳에 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들이 반반씩 위치하며 Fe_3O_4 의 경우 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 의 비가 2 : 1로 존재한다. 그림 10는 tetrahedral A site와 octahedral B site의 Fe 이온과 관련 있는 2개의 sextets으로 구성된 Mössbaure 스펙트럼으로 이들은 110 - 120 K 이상에서 octahedral B site의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들 사이에 빠른 전자절달 (electron hopping)에 의한 두 개의 hyperfine magnetic splitting에 의한 것으로 Fe_3O_4 를 증명할 때 유용한 정보를 제공한다. 이 스펙트럼에서 나타난 두 개의 sextets 스펙트럼의 면적을 적분하여 구하면 그 비가 거의 2 : 1로 Fe_3O_4 의 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 비와 일치함을 알 수 있다. 따라서 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료가 Fe_3O_4 라는 것을 알 수 있다.

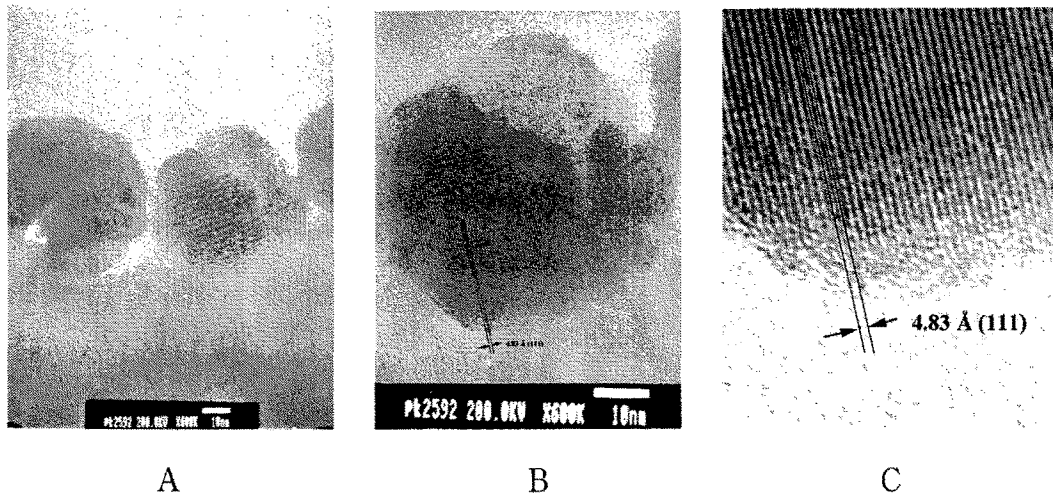


그림 11. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 Fe_3O_4 의 고분해능 투과전자현미경 사진

그림 11은 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 Fe_3O_4 의 600000배 확대한 고분해능 투과전자현미경 사진으로 격자면이 입자 한 개의 전 부분에 걸쳐 수평으로 뚜렷하게 잘 관찰되었고, 어떠한 결함도 없는 single domain임을 알 수 있었다. 그리고 관찰된 격자면들의 면 간격은 4.83 Å으로 Fe_3O_4 (111)면의 면간격 4.84 Å과 거의 일치하여 감마선 조사에 의해 제조된 Fe_3O_4 나노입자들이 (111)면으로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 철원자의 전자분포가 $[\text{Ar}]3d^64s^2$ 로 주어지므로 Fe^{2+} 는 $3d^6$ 로 S (total electron spin number) = 2가 되고, Fe^{3+} 는 $3d^5$ 로 S = 5/2가 된다. 철이온들의 스핀이 모두 같은 방향으로 배열된다면 Fe_3O_4 하나당 포화모멘트가 $14\mu_B$ ($2 \times 2 + 2 \times 2 \times 5/2$)가 되지만 실제로는 A site의 Fe^{3+} 의 스핀이 반대방향으로 배열되어 포화모멘트는 $4\mu_B$ 가 된다. 따라서 Bulk Fe_3O_4 입자에서는 상온에서 철이온들의 스핀이 격자 축에 대해 parallel한 것과 antiparallel한 것의 개수가 동일하지 않아 나타나는 magnetism인 ferrimagnetism을 보인다. 그러나

Fe₃O₄가 상온에서 ferrimagnetic한 성질을 갖지만 이들 입자가 어떤 임계크기 이하일 때는 잔류자화 (remanence)와 보자력 (coercivity)이 나타나지 않는 초상자성 (superparamagnetic)을 갖게 된다.

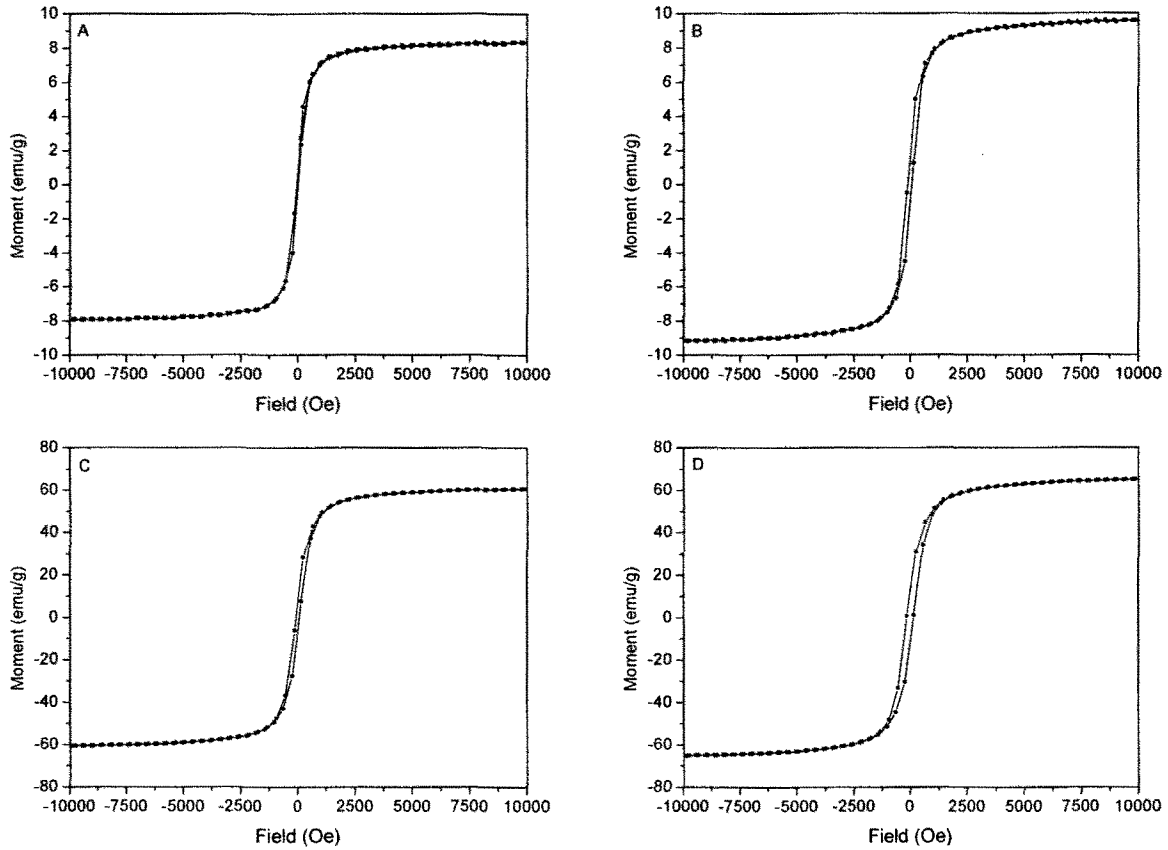


그림 12. 상온과 77 K에서 감마선 조사량에 따른 자기이력 곡선 (30000 Gy ; A (상온) B (77 K), 90000 Gy ; C (상온), D (77 K))

그림 12은 감마선 조사량에 따른 자기이력곡선으로 A의 경우 30000 Gy의 감마선을 조사한 시료에 상온에서 걸어준 외부자기장에 대한 자화함수를 보여주는 데 앞에서 고찰한 바와 같이 Fe₃O₄ 나노입자들의 초상자성 거동에 의해 잔류자화와 보자력의 거의 영으로 나타났고, B의 경우 30000 Gy의 감마선을 조사한 시료에 77 K에서 걸어준 외부자기장에 대한 자화함수로 A와는 달리 보자력과 잔류자화가 나타나는 데, 이는 일반적으로 blocking 온도 이하에서 자기 nanocluster들이 frozen되어 nanocluster의 자기모멘트가 고정되며, 이에 따라 hysteresis loop에서 보자력과 잔류자화가 나타난다. C의 경우 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료에 상온에서 걸어준 외부자기장에 대한 자화함수로 약하나마 보자력과 잔류자화가 나타났는데, 이는 몇몇 Fe₃O₄ 나노입자들이 초상자성 거동을 나타내는 크기보다 커졌기 때문에 나타난 것으로 보인다. B와 C에서 포화자화는 5000 Oe에서 약 60 emu/g으로 이는 A와 B에서의 약 8 emu/g에 비해 월등히 높은 값으로 90000 Gy의 감마선을 조사하여 합성한 Fe₃O₄ 나노입자들이 자기적 성질이 더욱 우수함을 알 수 있고, 일반적으로

bulk한 Fe_3O_4 의 포화자화 값인 94 emu/g에는 미치지 못하는 데, 이는 Fe_3O_4 입자가 나노크기로 줄어 안정하게 결합하고 있지 않은 불안정한 표면 원자의 수가 급격하게 증가하여 자기적 성질을 떨어뜨리는 것으로 생각되어 진다. 그리고 이러한 감마선에 의한 산화철 나노입자의 합성에서 반응 중 생성되는 중간체의 구조를 밝히기 위해 저온에서 ESR로 분석했으며 분석결과 물 속에서 $\text{OH}\cdot$ 라디칼과 e^- 등이 생성되어 FeOOH 가 Fe_3O_4 로 상전이를 일으키는 원동력이 되는 것으로 생각되어 진다.

② CoFe_2O_4 의 나노입자의 합성 및 구조 분석

앞의 FeOOH 나노로드를 만드는 방법을 약간 수정하여 Co^{2+} 이온 존재 하에서 산화시켜 침전물을 얻어 이 침전물 3 g을 증류수 100 mL에 넣고 여기에 OH scavenger로 작용할 isopropanol 20 mL를 넣어 1시간동안 sonication 시켜 입자를 분산시켰다. 이 용액을 상온에서 100 Gy, 1000 Gy, 10000 Gy, 30000 Gy, 50000 Gy, 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이 용액을 10000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상층액을 따라 내고, 이 침전물을 증류수로 5회 정도 세척하여 침전물에 포함될 수 있는 불순물을 모두 제거하였다. 이렇게 세척된 침전물을 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 powder로 얻었다.

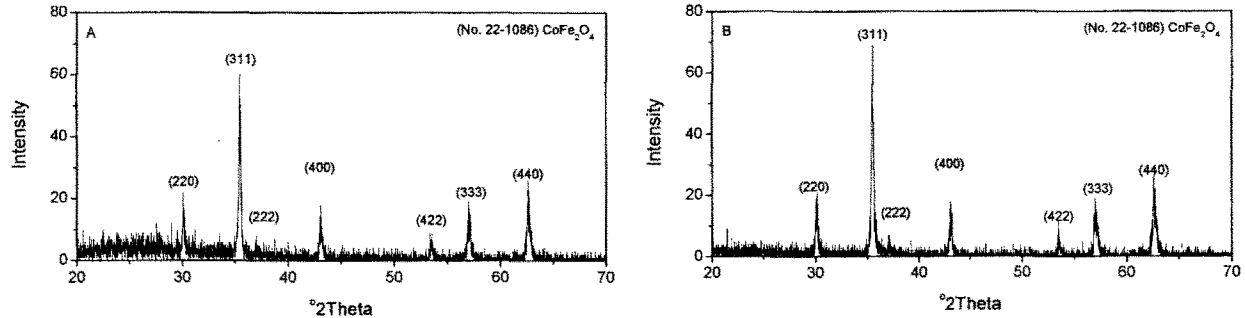


그림 13. 감마선 조사량에 따른 XRD 스펙트럼의 변화 (A: 50000 Gy, B: 90000 Gy 감마선을 조사했을 때)

그림 13는 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼으로 30000 Gy 이하의 감마선을 조사했을 때는 Fe_3O_4 에서와 같이 CoFe_2O_4 결정상을 얻을 수 없었고, A는 50000 Gy의 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼으로 거의 FeOOH 결정상이 사라지고 JCPDS card No. 22-1086의 CoFe_2O_4 XRD peak와 일치하는 peak가 나타났다. 즉 CoFe_2O_4 결정상만 확인할 수 있었다. 그러나 20도 ~ 35도 사이에 불순물 peak가 약간 존재했고, B는 90000 Gy 감마선을 조사했을 때 XRD 스펙트럼으로 50000 Gy 조사시 볼 수 있었던 불순물 peak가 완전히 사라지고 순수한 CoFe_2O_4 에 의해 나타나는 peak만 존재했고, peak의 세기도 크고, 신호대 잡음비 값이 커 합성된

Fe₃O₄가 아주 결정성이 좋음을 확인할 수 있었다. 또한 Debye-Scherrer 식으로부터 스펙트럼 D의 가장 큰 peak의 반폭치를 이용하여 입자의 지름을 계산한 결과 50 nm로 나노입자가 합성되었음을 알 수 있었다. 이 크기는 실제 투과전자현미경으로 확인한 이들 입자의 지름과 유사했으며 본 과제에서 합성한 CoFe₂O₄가 전체적으로 크기가 고른 나노입자임을 확인할 수 있었다.

그림 14은 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CoFe₂O₄의 EDX 스펙트럼으로 0.6 keV 근처의 Co L_{a1}과 7 keV 근처에 Co K_{a1}에 의한 peak가 나타나고 면적을 컴퓨터로 적분하여 Co과 Fe 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 2로 CoFe₂O₄가 잘 합성되었음을 알 수 있다. 그림 15는 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진으로 A의 경우 30000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 25 - 50 nm 사이의 둥근 입자들이 나노로드들과 함께 존재했고, 앞의 XRD 분석에서와 같이 FeOOH 결정상 뿐만 아니라 CoFe₂O₄ 결정상이 공존했으며 전자현미경으로 봤을 때 나노로드와 둥근입자가 거의 50 %씩 존재하는 것으로 관찰되었다. B의 경우 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 XRD 분석에서 고찰한 바와 같이 나노로드가 완전히 사라졌으며 순수하게 30 - 50 nm 사이의 둥근 CoFe₂O₄의 나노결정만 관찰할 수 있었다. 이는 90000 Gy의 감마선에 의해 FeOOH가 거의 100 % CoFe₂O₄로 상전이 되었음을 알 수 있고, 감마선 조사에 의해 순수한 CoFe₂O₄ 나노입자들이 잘 합성됨을 확인할 수 있었다.

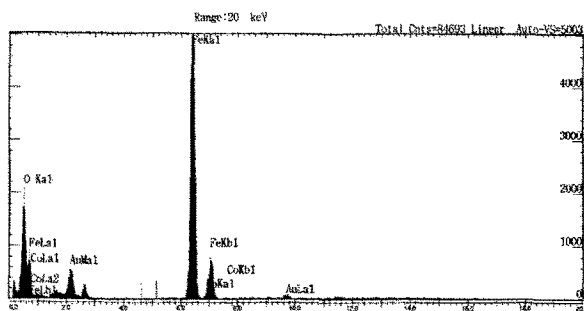


그림 14. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CoFe₂O₄의 EDX 스펙트럼

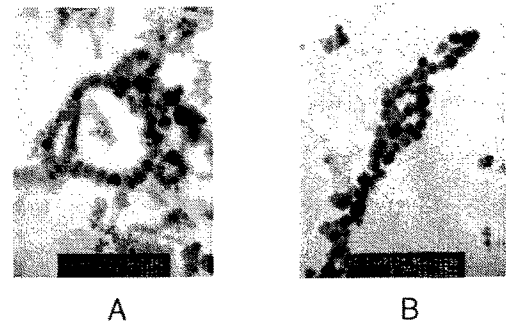


그림 15. 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진 (A: 30000 Gy, B: 90000 Gy)

③ BaFe₂O₄의 나노입자의 합성 및 구조 분석

앞의 FeOOH 나노로드를 만드는 방법을 약간 수정하여 Ba²⁺ 이온존재 하에서 산화시켜 침전물을 얻어 이 침전물 3 g을 증류수 100 mL에 넣고 여기에 OH scavenger로 작용할 isopropanol 20 mL를 넣어 1시간동안 sonication 시켜 입자를 분산시켰다. 이 용액을 상온에서 100 Gy, 1000 Gy, 10000 Gy, 30000 Gy, 50000 Gy, 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이 용액을 10000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상층액을 따라 내고, 이 침전물을 증류수로 5회 정도 세척하여

침전물에 포함될 수 있는 불순물을 모두 제거하였다. 이렇게 세척된 침전물을 상온에서 24시간 동안 진공 건조하여 powder로 얻었다.

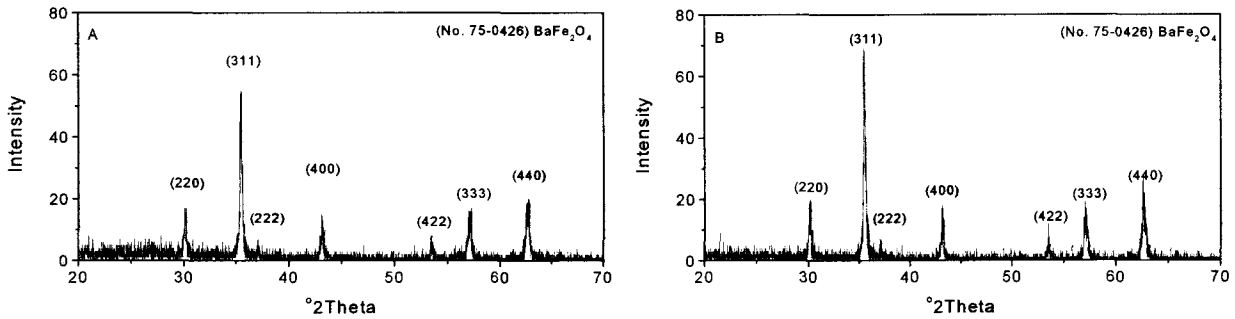


그림 16. 감마선 조사량에 따른 XRD 스펙트럼의 변화 (A: 50000 Gy, B: 90000 Gy 감마선을 조사했을 때)

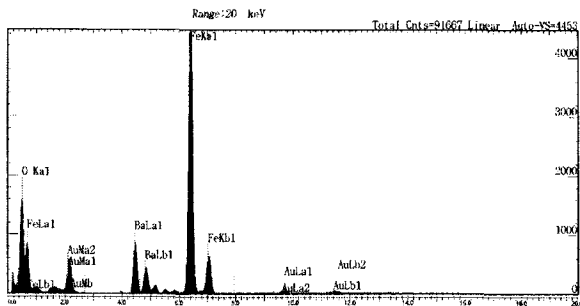


그림 17. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 BaFe₂O₄의 EDX 스펙트럼

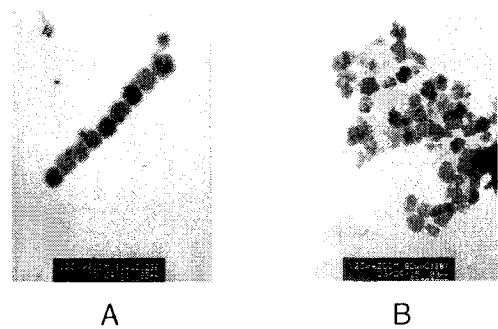


그림 18. 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진 (A: 50000 Gy, B: 90000 Gy)

그림 16는 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼으로 30000 Gy 이하의 감마선을 조사했을 때는 Fe₃O₄에서와 같이 BaFe₂O₄ 결정상을 얻을 수 없었고, A는 50000 Gy의 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼으로 거의 FeOOH 결정상이 사라지고 JCPDS card No. 75-0426의 BaFe₂O₄ XRD peak와 일치하는 peak가 나타났다. 그리고 Fe₃O₄와 CoFe₂O₄와는 달리 20도 ~ 35도 사이에 불순물 peak가 거의 없이 나타났다. B는 90000 Gy 감마선을 조사했을 때 XRD 스펙트럼으로 50000 Gy 조사했을 때와 거의 유사했으며 단지 peak의 세기가 약간 커지는 경향을 보였다. 즉 BaFe₂O₄는 50000 Gy의 감마선 조사에 의해서 결정이 잘 만들어짐을 알 수 있었다. 그림 17은 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 BaFe₂O₄의 EDX 스펙트럼으로 4.5 keV 근처의 Ba L_{α1}과 4.8 keV 근처의 Ba L_{β1} 의한 peak가 나타나고 면적을 컴퓨터로 적분하여 Ba와 Fe 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 2로 BaFe₂O₄가 잘 합성되었음을 알 수 있다. 그림 18은 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진으로 A의 경우 50000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 40 nm 근처의 둥근 입자들이 나노로드 모양으로 뭉쳐

있고, 겉에 얇은 막으로 둘러 싸여져 있다. 앞의 XRD 분석에서와 같이 FeOOH 결정상 없이 BaFe₂O₄ 결정상만이 존재했다. B의 경우 90000 Gy의 감마선을 조사한 시료로 XRD 분석에서 고찰한 바와 같이 나노로드가 완전히 사라졌으며 50000 Gy 조사때 보였던 얇은 막도 사라지고 순수하게 30 - 50 nm 사이의 둥근 BaFe₂O₄의 나노결정만 관찰할 수 있었다. 이는 90000 Gy의 감마선에 의해 FeOOH가 거의 100 % BaFe₂O₄로 상전이 되었음을 알 수 있고, 감마선 조사에 의해 순수한 BaFe₂O₄ 나노입자들이 잘 합성됨을 확인할 수 있었다.

제 3 절 : 2차년도 연구내용 및 성과

1. 연구개발목표 : 반도체(CdS, CdSe, CdTe, ZnS) 나노입자의 감마선 조사에 의한 합성법 개발 및 특성 분석

감마선에 의해 CdS, CdSe, CdTe, ZnS 나노입자 합성하기 위해 실온에서 가능한 일반화된 조건을 최적화하여 감마선의 조사량에 따라 이들 나노입자의 합성 조건을 최적화하고, 구조 분석 및 물성을 측정한다.

2. 연구개발 내용 및 결과

가. 연구개발 내용

감마선 조사에 의한 기능성 나노 입자의 특성은 현재까지 거의 연구되지 않은 분야이기 때문에 완벽한 실험적 조건이 알려져 있지 않다. 실온에서 가능한 일반화된 조건을 최적화하여 나노입자의 합성 조건을 최적화하고자 한다. 금속 양이온과 counter 이온들을 용해할 수 있는 유기물 호스트나 template 들의 선택, 그들의 작용기 종류, 용액 속에서의 농도비 등을 조절하고, 이것과 작용하는 금속양이온과 counter 이온들 간의 농도비, 용액의 pH, 산소제거 정도 등의 실험조건을 최적화하여 합성되는 나노입자나 나노로드들의 입자크기, 크기분포, 모양, 결정구조들을 연구하고자 한다.

- (1) 유기물 호스트나 template의 스크린에 의해서 Cd²⁺, Zn²⁺ 등의 양이온이 잘 용해되는 조건을 찾고 액정 분자 집합체에서의 용해조건을 최적화한다.

- (2) 유기물 분자와 금속 양이온들 간의 몰비 조절에 의하여 감마선에 의해 형성되는 나노 입자의 크기, 크기분포, 모양의 최적화 조건을 찾는다.
- (3) 용액의 pH, deoxygenation 정도에 의한 나노 입자의 모양, 크기, 크기분포의 최적화 조건을 찾는다.
- (4) 감마선 조사 용량(dosage) 조절에 의한 기능성 나노입자의 크기, 크기분포, 모양, 결정구조의 변화를 관찰하고, 최적화 조건을 찾는다.
- (5) 실험적 조건의 최적화와 함께 감마선 조사의 용량(dosage)을 6.0×10^3 Gy - 9.0×10^4 Gy 정도의 범위에서 조절하면서 나노입자의 크기, 크기 분포, 모양, 상전이 등의 과정을 모니터링하여, 생성된 나노입자들의 크기, 크기분포, 모양 등을 TEM으로 밝히고, 입자의 결합구조와 결정구조를 XRD와 electron diffraction (ED)으로 밝히고, 원소분석은 XPS, EDX로 연구하였다.

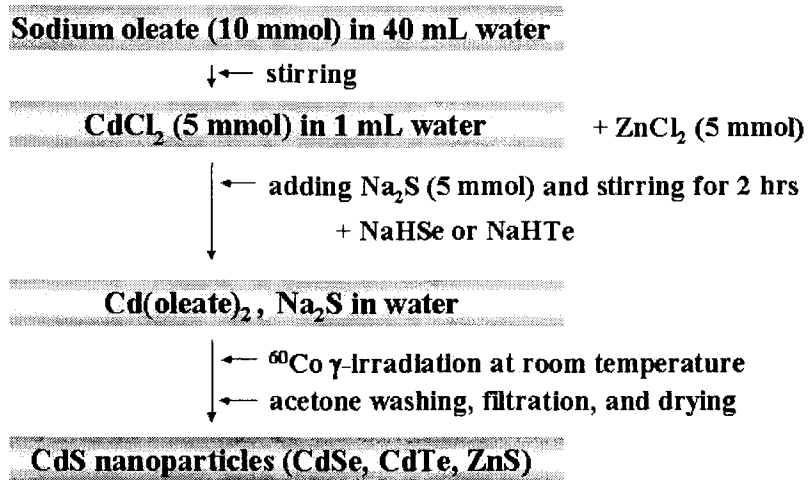


그림 19. 반도체 나노입자의 합성 모식도

나. 연구결과

(1) 반도체 나노소재의 합성

본 연구에서 먼저 CdCl_2 를 수용액에서 이온화하여 sodium oleate와 반응시켜 Cd(oleate)_2 complex를 만든 후, Na_2S 와 혼합하여 혼합용액에 감마선을 조사하여 그림 19과 같은 방법으로 반도체 나노입자를 합성했다.

① CdS의 나노입자의 합성 및 구조 분석

CdS 나노입자는 sodium oleate를 40 mL 증류수에 녹인 후, 1mL에 용해시킨 5 mmol의 $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 를 한방울씩 천천히 떨어뜨려 균일한 Cd(oleate)_2 complex 용액을 만들었다. Cd(oleate)_2 complex가 분산되어있는 용액에 S^{2-} 의 원료인 $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 분말상태로 소량씩 넣어 혼합시킨다. γ 선원으로 코발트(원자번호 27, 원자량 58.93의 철족에 속하는 금속원소)에 중성자 조사를 하여 얻어지는 인공방사성핵종의 하나인 ^{60}Co 를 사용하였다. 흡수되는 γ 선의 세기를 다음과 같이 조절하였다. 모든 실험은 상온에서 진행되며 6000 Gy, 12000 Gy, 18000 Gy, 24000 Gy, 30000 Gy, 50000 Gy, 70000 Gy, 90000 Gy의 세기로 앞에서 혼합한 용액에 감마선을 조사하였다. 조사된 용액을 아세톤으로 세척, 여과한 후, 건조하면 노란색의 CdS 분말이 얻어진다. 실험에 있어서 용액의 pH, 유기물 분자와 금속 양이온들 간의 몰비 등을 조절하여 변화시키면서 CdS 나노입자를 제조했다. pH에 따른 입자의 합성을 연구하기 위해 0.1 M HCl을 이용하여 pH 7과 pH 12.6에서 변화시켰다.

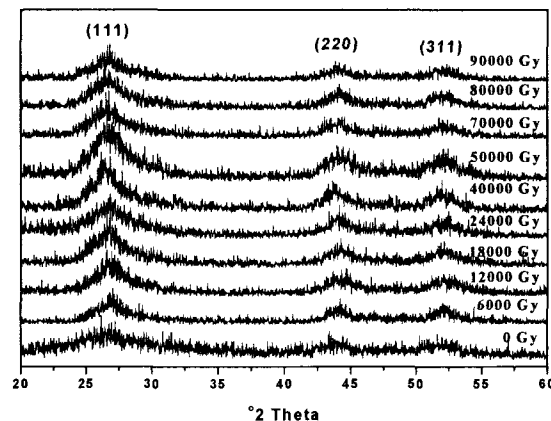


그림 20. 감마선 조사량에 따른 XRD 스펙트럼의 변화 (6000 Gy - 90000 Gy 범위에서 감마선을 조사했을 때)

앞에서 합성한 CdS 분말을 분석하여 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다. 그림 20은 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼은 JCPDS card No. 80-0019의 CdS XRD peak과 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 각 결정면 (111), (220)과 (311)면을 확인함으로써 cubic 구조의 CdS 나노입자가 만들어졌음을 알 수 있었다. 그 중에서도 50000 Gy 감마선을 조사했을 때 가장 결정성이 좋은 CdS 나노입자를 얻었음을 확인했다.

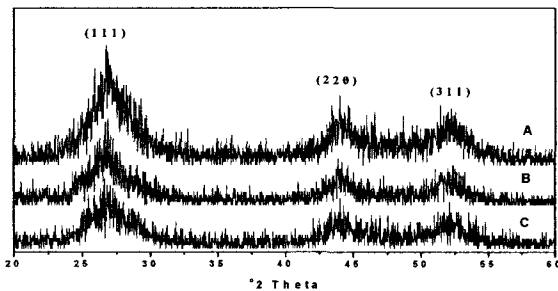


그림 21. 유기물 분자와 금속 양이온들간의 몰비 조절에 따른 XRD 스펙트럼의 변화 (A: 기준 농도, B: 과량의 금속 양이온 함유, C: 과량의 oleate 함유)

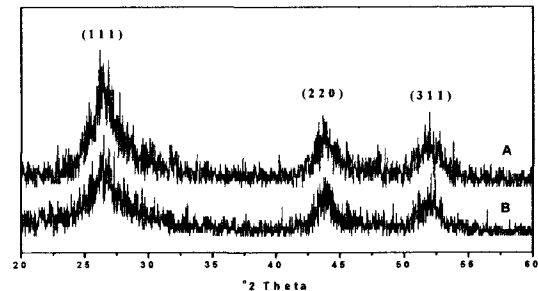


그림 22. 용액의 pH 변화에 따른 XRD 스펙트럼의 변화 (A: pH 12.6, B: pH 7)

또한 유기물 분자와 금속 양이온들간의 몰비를 조절하였을 경우 약간의 결정성 변화가 나타났다. 그림 21에서 A는 Cd²⁺ : oleate가 1 : 2로 반응에 관여하며 기준이 되는 몰비가 된다. B는 유기물 분자가 존재하지 않고 금속 양이온인 Cd²⁺만이 반응에 관한 것으로 기준이 되는 A의 결정성보다 낮은 결정성을 나타내고 있다. C는 Cd²⁺에 비해 oleate가 과량으로 들어갔을 때의 XRD이다. Cd²⁺ : oleate가 1 : 4의 몰비로 반응에 참여하였으나 B와 마찬가지로 A의 결정성에 비해 낮은 결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 유기물 분자와 금속 양이온들간의 몰비를 조절하여 oleate가 부족으로 Cd²⁺ 금속 양이온이 과량으로 존재하거나 oleate의 양이 금속이온에 비해 과량으로 존재하는 경우 기준이 되는 몰비보다 낮은 결정성을 보임을 살펴보았다.

위에서 기준이 되었던 몰비의 pH를 기준으로 하여 pH를 조절하였다. 기준이 되는 몰비의 pH는 oleate에 의해 pH 12.6의 염기성을 띄고 있으므로 0.1 M HCl을 이용하여 용액의 pH를 변화시켰고 pH 7이하로 내려가는 경우 oleate가 금속 양이온과 결합하지 않고 분리되었으므로 pH 7을 한계점으로 하여 실험하였다. 그림 22의 A는 기준 pH인 pH 12.6에서 감마선으로 합성한 XRD이며 B는 pH 7의 중성에서 합성한 XRD를 나타낸다. pH 12.6의 값에서 좋은 결정성을 보임을 알 수 있다.

그림 23는 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 투과전자현미경 사진으로 A의 경우 평균 7 nm의 크기의 CdS 나노입자가 일그러진 형태로 크기가 고르지 않게 나타나는 것을 볼 수 있다. 24000 Gy가 조사된 B의 경우 약 9 nm의 크기이고 감마선을 조사하지 않은 A보다 입자의 형태가 고르게 된 것을 확인할 수 있다. 70000 Gy의 C의 경우 입자 크기는 24 nm로 24000 Gy의 나노입자보다 비교적 고르게 분포되어있는 것을 볼 수 있고 입자의 모양 역시 B의 비해 구형으로 변한 것을 확인할 수 있었다. D의 경우 34.4 nm로 앞의 것들보다 크기가 균일하며 입자의 모양 역시 좋아진 것을 볼 수 있다. 그리고 기존에 감마선을 이용하여 합성한 나노입자의 전자현미경 사진의 경우 뭉쳐져 있어 단일 입자의 형태를 관찰할 수 없는 반면 본 실험에서는 계면활성제로 oleate를 사용함으로써 단일 입자의 형태를 확인해 볼 수 있었다.

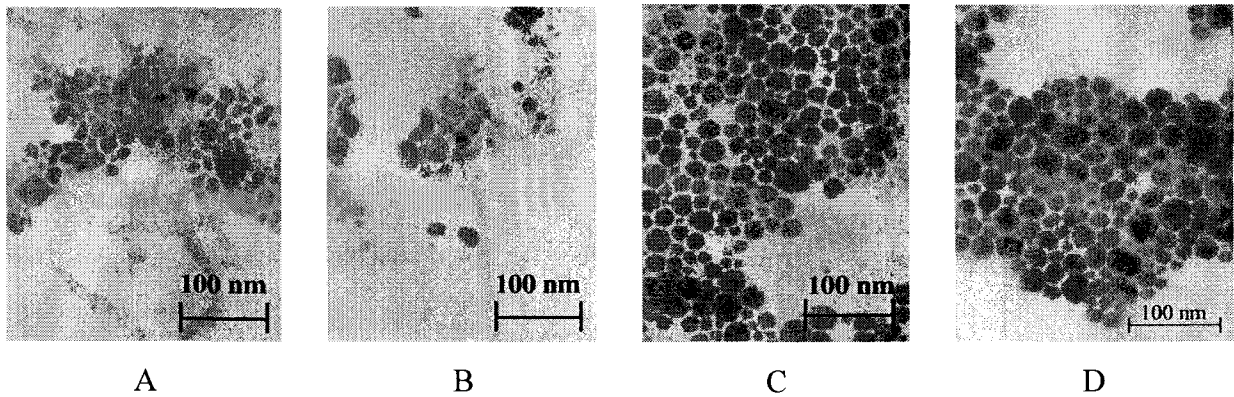


그림 23. 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진 (A: 0 Gy, B: 24000 Gy, C: 70000 Gy, D: 90000 Gy)

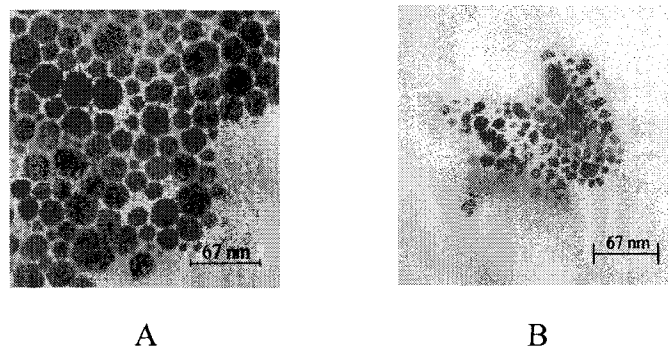


그림 24. 유기물 분자와 금속 양이온들간의 몰비 조절에 따른 투과전자현미경 사진 (A: 기준 농도, B: 과량의 oleate 함유)

그림 24은 유기물 분자와 금속 양이온들간의 몰비 조절에 따른 투과전자현미경 사진으로 A는 기준이 되는 $Cd^{2+} : oleate = 1 : 2$ 의 몰비로 합성된 나노입자의 사진이며 24 nm의 크기로 구형인 것을 볼 수 있다. B는 유기물 oleate의 양이 Cd^{2+} 의 금속 양이온보다 많은 $Cd^{2+} : oleate$ 가 1 : 4의 몰비로 반응한 것이고 입자의 크기는 11 nm로 A에 비해 작으나 입자의 모양이 일그러짐이 크게 나타나고 있다. 즉 기준이 되는 몰비의 나노입자가 훨씬 우수한 형태를 나타냄을 확인하였다.

그림 25 A는 90000 Gy의 감마선을 조사하였을 때 합성된 나노입자의 전자회절 패턴으로 실제 그림 23에서 관찰한 투과전자현미경상의 나노입자들이 CdS의 결정성이 있는지를 확인하기 위한 실험이다. 관찰한 나노입자의 전자회절 패턴으로 이들 패턴이 전형적인 CdS의 전자회절 패턴임을 확인했다. 즉 이들 나노입자들이 결정성의 CdS 입자임을 확인할 수 있었고, CdS의 (111), (220) (311)면에 의한 전자회절 패턴만 관찰되었고, 이는 이들이 둥근 나노입자들이 순수한 CdS 결정상을 지닌 나노입자임을 알 수 있었다. 그림 25 B는 합성된 CdS 나노입자로서 600000배 확대한 고분해능 투과전자현미경 사진이다. 고분해능 투과전자현미경 사진에서 격자면이 입자 한 개의 전 부분에 걸쳐 수평으로 뚜렷하게 잘 관찰되었고, 어떠한 결함도 없는 single domain임을 알 수 있었다. 그리고 관찰된 격자면들의 면 간격은 4.48 Å으로 CdS (111)면으로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

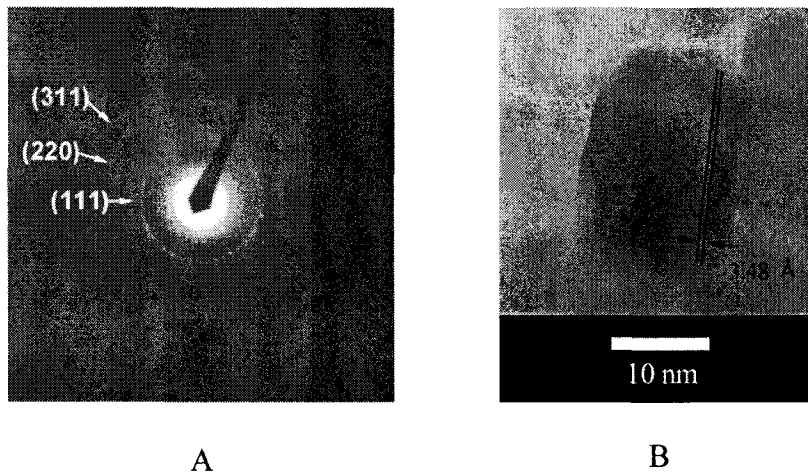


그림 25. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdS의 전자회절 패턴사진 A와 고분해능 투과전자 현미경사진 B

그림 26는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdS의 원소조성과 구조를 EDX 스펙트럼과 XPS 스펙트럼으로 확인하였다. A는 EDX 스펙트럼으로 2.25 keV 근처의 S $K\alpha 1$ 과 3.07 keV 근처의 Cd $L\alpha 1$ 에 의한 peak가 나타나고 면적을 컴퓨터로 적분하여 S와 Cd 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 CdS가 잘 합성되었음을 알 수 있다. 또한 B는 합성한 CdS의 전반적인 XPS 스펙트

럼으로 Cd과 S가 검출되어 나타나고 있다. C는 Cd3d 스펙트럼을 확대하여 본 것으로 Cd3d가 Cd3d_{5/2}와 Cd3d_{3/2}의 2 peak으로 분리되어 나타나고 있음을 보여준다. Cd3d_{5/2}와 Cd3d_{3/2} peak이 각각 402.5 eV와 409.3 eV에서 나타난다. D는 S2p peak으로 158.95 eV에서 S의 존재를 확인할 수 있었다. Cd과 S가 2+와 2-로 결합되어있음을 확인하고, 함량비 역시 EDX와 마찬가지로 약 1 : 1로 합성되었음을 알 수 있다.

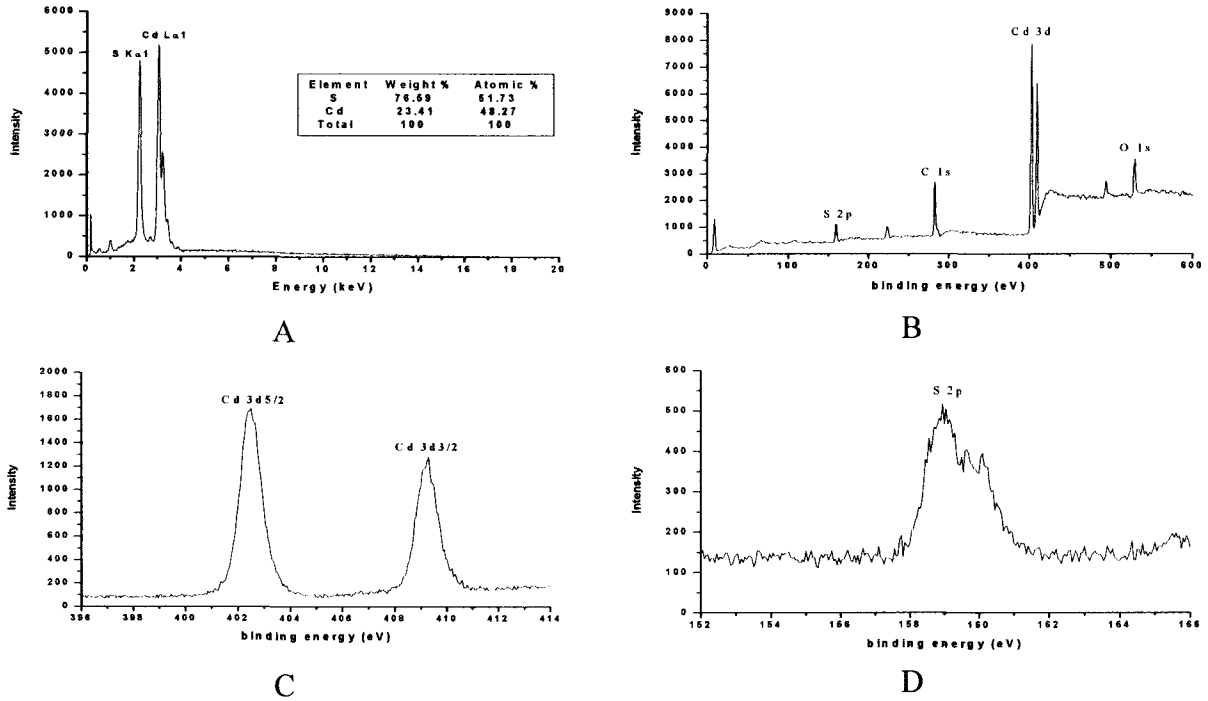


그림 26. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdS의 EDX 스펙트럼과 XPS 스펙트럼 (A: EDX 스펙트럼, B: 전체 XPS 스펙트럼, C: Cd3d 스펙트럼, D: S2p 스펙트럼)

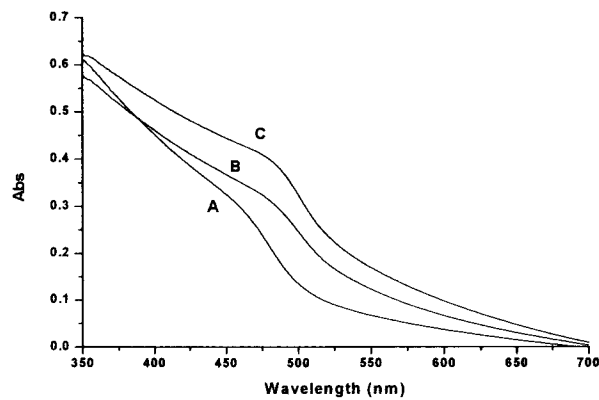


그림 27. 감마선 조사량에 따른 CdS의 흡수 스펙트럼 (A: 30000 Gy, B: 70000 Gy, C: 90000 Gy)

합성된 나노입자의 광학적 특성은 흡수 스펙트럼으로 확인하였다. 감마선 조사량에 따른 흡수 스펙트럼은 전체적으로 벌크한 CdS의 흡수 peak인 515 nm보다 단파장인 475 nm 부근으로 이동한 것을 볼 수 있다. 그리고 감마선 조사량에 따라 흡수 peak이 조금씩 변화되는 것을 볼 수 있다. A는 30000 Gy의 흡수 peak으로 약 468 nm에서 관찰되고 70000 Gy의 흡수 peak인 B는 476 nm에서 나타났다. 90000 Gy인 C의 흡수 스펙트럼은 489 nm에서 나타났다. 감마선 조사량이 증가함에 따라 입자의 크기가 커지고 그에 의한 quantum size effect에 의해 흡수 스펙트럼이 장파장으로 조금씩 옮겨가는 것을 볼 수 있다.

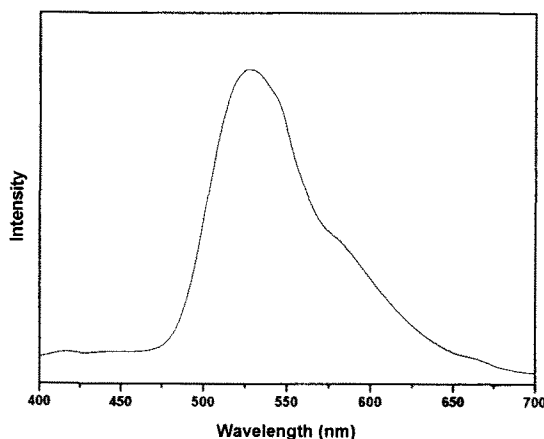


그림 28. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdS의 발광 스펙트럼

Photoluminescence(PL)는 어떤 파장에서의 복사선을 흡수한 분자가 다른 파장의 일반적으로 더 큰 파장의 복사선을 방출하는 현상을 말한다. 합성된 무기나노입자인 CdS는 365 nm의 빛을 강하게 흡수하였고, 이렇게 흡수된 빛을 가시광 영역의 파장인 λ_{max} 가 525 nm인 빛으로 광파장 전환을 하여 내놓았다.

② CdSe의 나노입자의 합성 및 구조 분석

CdSe 나노입자는 앞에서 합성한 CdS의 합성과 비슷한 방법으로 합성한다. sodium oleate를 40 mL 증류수에 녹인 후, 1mL에 용해시킨 5 mmol의 $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$ 를 한 방울씩 천천히 떨어뜨려 균일한 $Cd(oleate)_2$ complex 용액을 만들었다. $Cd(oleate)_2$ complex가 분산되어있는 용액에 Se^{2-} 의 원료인 NaHSe를 수용액상태로 소량씩 넣어 혼합시킨다. γ 선원으로 코발트(원자번호 27, 원자량 58.93의 철족에 속하는 금속원소)에 중성자 조사를 하여 얻어지는 인공방사성핵종의 하나인 ^{60}Co 를 사용하였다. 흡수되는 γ 선의 세기를 다음과 같이 조절하였다. 모든 실험은 상온에서 진행되며 30000 Gy, 50000 Gy, 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이렇게 만들어진 용액을 아세트

으로 세척, 여과한 후, 건조하면 CdSe 분말이 얻어진다. 여기서 사용된 Se^{2-} 의 원료인 NaHSe 수용액은 borohydride와 selenium을 2 : 1의 몰비로 만드는데, sodium borohydride (2 mmol)을 1 mL 증류수에 용해시킨 후 그 용액에 1 mmol의 selenium 분말 조금씩 넣어 반응시킨다. 반응시 수소가스가 발생하며 주의하고 발열반응이 일어나므로 얼음에서 실험한다. 약 30분 후에 반응은 종료되며 반응이 끝난 것은 검은 색의 selenium 분말이 사라지는 것으로 확인한다. 이 용액을 100 mL로 희석시킨 후 사용하고 준비되어진 NaHSe 용액은 3일 이내 사용하여야 한다.

합성한 CdSe 분말을 분석하여 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다. 그림 29 A는 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼과 전자회절 패턴이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼은 JCPDS card no. 77-2307의 CdSe XRD peak과 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 각 결정면 (002)와 (103)면을 확인함으로써 hexagonal 구조의 CdSe 나노입자가 만들어졌음을 알 수 있었다. 그림 29 B는 90000 Gy의 감마선을 조사하였을 때 합성된 나노입자의 전자회절 패턴으로 실제 그림 30에서 관찰한 투과전자현미경상의 나노입자들이 CdSe의 결정성이 있는지를 확인하기 위한 실험이다. 관찰한 나노입자의 전자회절 패턴으로 이들 패턴이 전형적인 CdSe의 전자회절 패턴임을 확인했다. 즉 이들 나노입자들이 결정성의 CdSe 입자임을 확인할 수 있었고, CdSe의 (002)와 (103)면에 의한 전자회절 패턴만 관찰되었고, 이는 이들이 둥근 나노입자들이 순수한 CdSe 결정상을 지닌 나노입자임을 알 수 있었다.

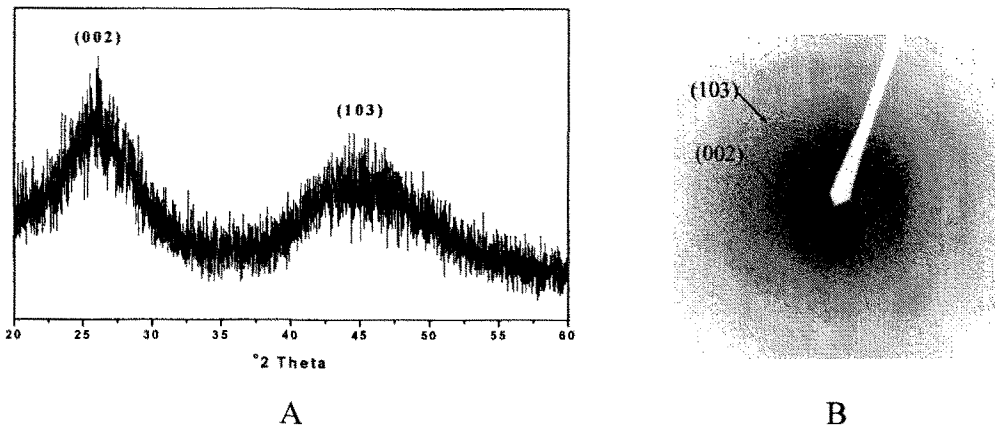


그림 29. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 XRD 스펙트럼 A와 전자회절 패턴사진 B

그림 30는 감마선 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 투과전자현미경 사진이다. 30000 Gy의 감마선으로 조사한 A의 경우 5 - 10 nm 크기의 CdSe 나노입자가 둥근형으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 70000 Gy의 B의 경우 입자 크기는 30 - 52 nm로 30000 Gy의 나노입자보다 비교적 크게 분포되어있는 것을 볼 수 있다. C는 90000 Gy로 감마선을 조사하였을 때 합성되어진 CdSe의 나노입자로 20 - 60 nm로 넓은 범위에 고르게 분포되어있는 것을 확인할 수 있다. 그리고

CdS 나노입자와 마찬가지로 기존에 감마선을 이용하여 합성한 나노입자의 전자현미경 사진의 경우 뭉쳐져 있어 단일 입자의 형태를 관찰할 수 없는 반면 본 실험에서는 계면활성제로 oleate를 사용함으로써 단일 입자의 형태를 확인해 볼 수 있었다.

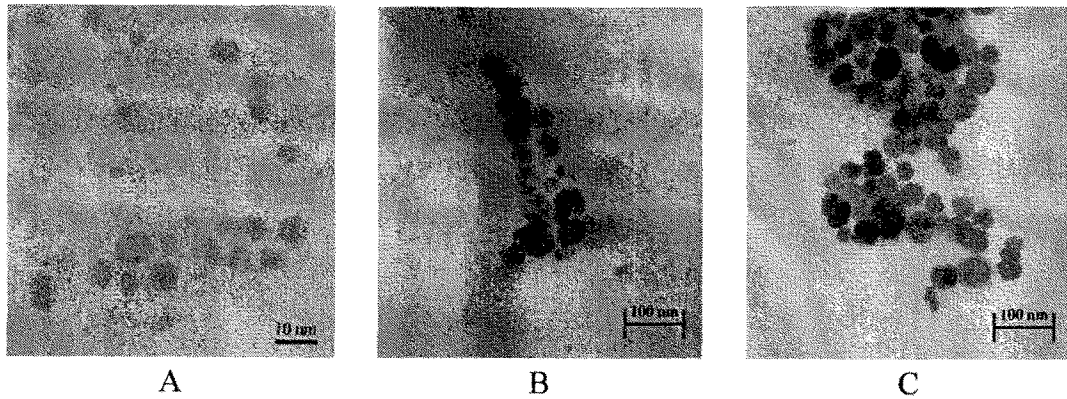


그림 30. 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진 (A: 30000 Gy, B: 70000 Gy, C: 90000 Gy)

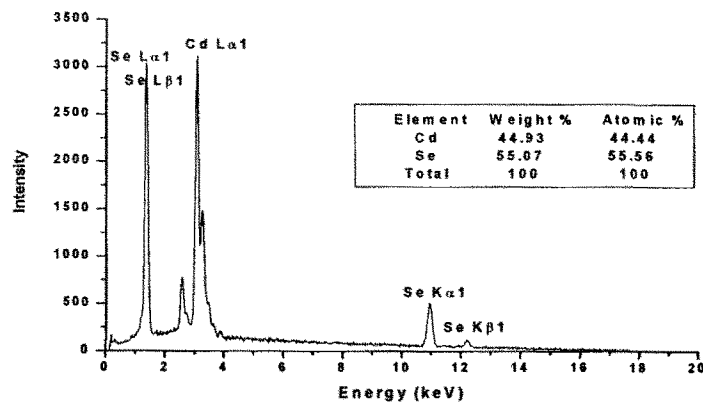


그림 31. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdSe의 EDX 스펙트럼

그림 31는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdSe의 원소조성과 구조를 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. Cd $L\alpha_1$ 과 Se $L\alpha_1$, Se $L\beta_1$, Se $K\alpha_1$, Se $K\beta_1$ 이 각각 분리되어 나타나고 있다. 3.07 keV 근처의 Cd $L\alpha_1$ 에 의한 peak가 나타나고 Se $L\beta_1$ 과 Se $K\alpha_1$ 는 약 1.40 keV에서 겹쳐서 나타나며, 10.95 keV 근처의 Se $K\alpha_1$ 과 12.16 keV 근처의 Se $K\beta_1$ 을 확인하였다. 이 스펙트럼의 면적을 컴퓨터로 적분하여 Cd와 Se 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 CdSe 합성되었음을 알 수 있다.

합성된 나노입자의 광학적 특성은 흡수 스펙트럼으로 확인하였다. 감마선 조사량에 따른 흡수 스펙트럼은 전체적으로 벌크한 CdSe의 흡수 peak보다 단파장으로 이동한 것을 볼 수 있다.

그리고 감마선 조사량에 따라 흡수 peak이 조금씩 변화되는 것을 볼 수 있다. A는 30000 Gy의 흡수 peak으로 약 414 nm에서 관찰되고 70000 Gy의 흡수 peak인 B는 423 nm에서 나타났다. 90000 Gy인 C의 흡수 스펙트럼은 442 nm에서 나타났다. 감마선 조사량이 증가함에 따라 입자의 크기가 커지고 그에 의한 quantum size effect에 의해 흡수 스펙트럼이 장파장으로 조금씩 옮겨가는 것을 볼 수 있다.

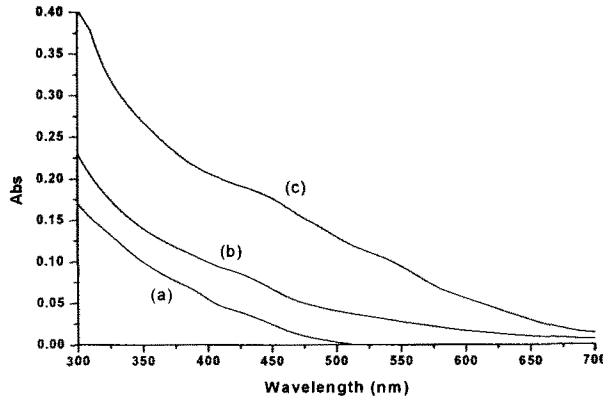


그림 32. 감마선 조사량에 따른 CdSe의 흡수 스펙트럼 (A: 30000 Gy, B: 70000 Gy, C: 90000 Gy)

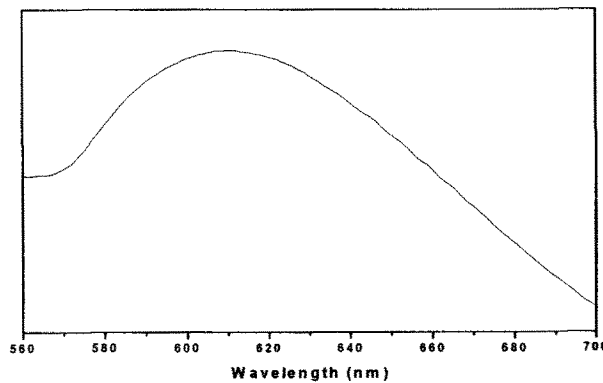


그림 33. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdSe의 발광 스펙트럼

합성된 무기나노입자인 CdSe는 365 nm의 빛을 강하게 흡수하였고, 이렇게 흡수된 빛을 가시광 영역의 파장인 λ_{max} 가 610 nm인 빛으로 광파장 전환을 하여 내놓았다.

③ CdTe의 나노입자의 합성 및 구조 분석

CdTe 나노입자는 앞에서 합성한 CdS의 합성과 비슷한 방법으로 합성한다. sodium oleate를 40 mL 증류수에 녹인 후, 1 mL에 용해시킨 5 mmol의 $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 를 한방울씩 천천히 떨어 뜨려 균일한 Cd(oleate)_2 complex 용액을 만들었다. Cd(oleate)_2 complex가 분산되어있는 용액에 Te^{2-} 의 원료인 NaHTe를 수용액상태로 소량씩 넣어 혼합시킨다. γ 선원으로 코발트(원자번호 27, 원자량 58.93의 철족에 속하는 금속원소)에 중성자 조사를 하여 얻어지는 인공방사성핵종의 하나인 ^{60}Co 를 사용하였다. 흡수되는 γ 선의 양을 다음과 같이 조절하였다. 혼합된 용액을 상온에서 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이렇게 만들어진 용액을 아세톤으로 세척, 여과한 후, 건조하면 CdTe 분말이 얻어진다. 여기서 사용된 Te^{2-} 의 원료인 NaHTe 수용액은 NaHSe 수용액을 만드는 것과 동일한 방법으로 만든다.

합성한 CdTe 분말을 분석하여 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다. 그림 34는 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼과 전자회절 패턴이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼은 JCPDS card no. 19-0193의 CdTe XRD peak과 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 각 결정면 (002), (110), (201)면을 확인함으로써 hexagonal 구조의 CdTe 나노입자가 만들어졌음을 알 수 있었다.

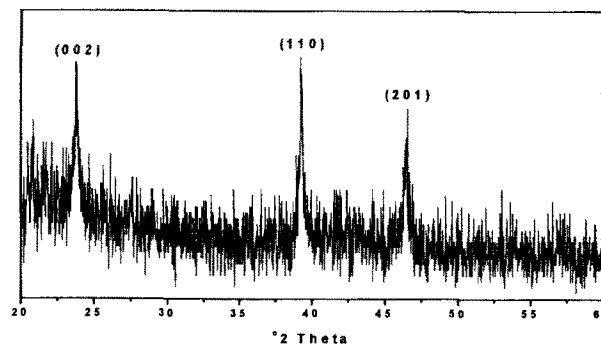


그림 34. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 나노입자의 XRD 스펙트럼

그림 35는 90000 Gy의 감마선을 조사했을 때 합성되는 입자들의 투과전자현미경 사진과 고분해능 투과전자현미경 사진이다. A는 투과전자현미경 사진으로 각각의 CdTe 입자가 29 nm 크기의 등근형으로 비교적 크게 분포되어있는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서는 계면활성제로 oleate를 사용함으로써 단일 입자의 형태를 확인해 볼 수 있었다. B와 C는 합성된 CdTe 나노입자를 600000 배 확대한 고분해능 투과전자현미경 사진이다. 고분해능 투과전자현미경 사진에서 격자면이 입자 한 개의 전 부분에 걸쳐 수평으로 뚜렷하게 잘 관찰되었고, 어떠한 결함도 없는 single domain임을 알 수 있었다. 그리고 각각의 관찰된 격자면들의 면 간격은 3.69 Å와 2.2 Å으로 CdTe (002),

(110)면으로 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

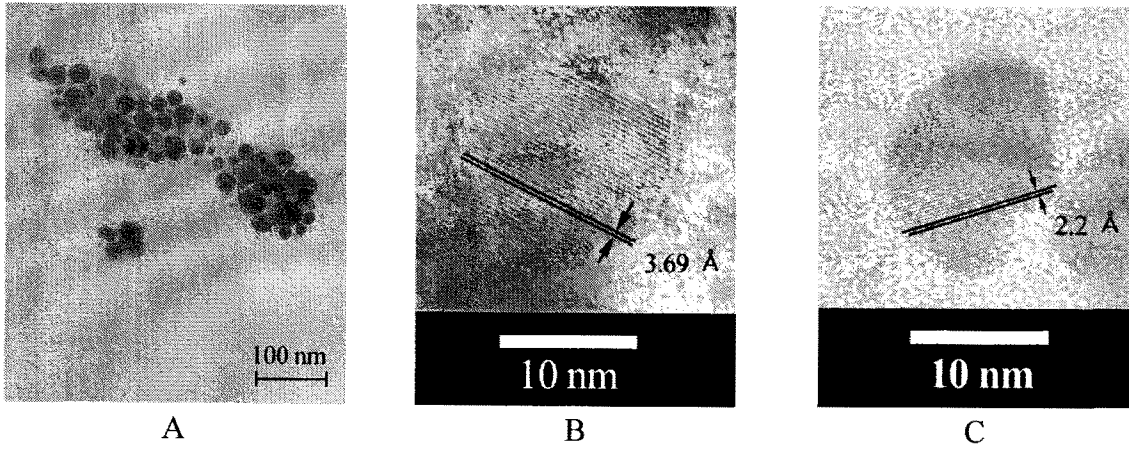


그림 35. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 투과전자현미경 사진 A와 고분해능 투과현미경 사진 B, C

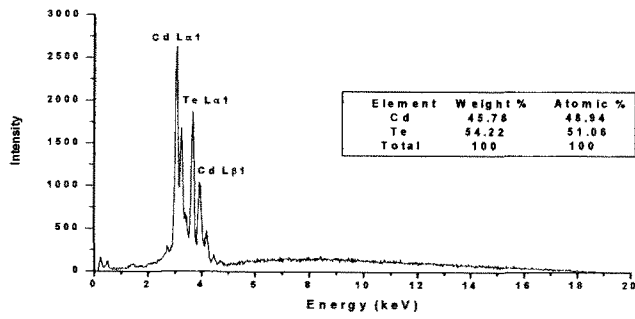


그림 36. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdTe의 EDX 스펙트럼

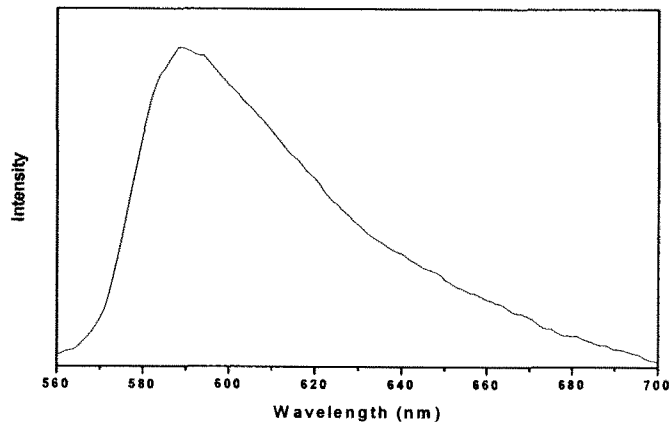


그림 37. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdTe의 발광 스펙트럼

그림 36는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdTe의 원소조성과 구조를 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. Cd $L\alpha 1$ 과 Te $L\alpha 1$, Te $L\beta 1$ 이 각각 분리되어 나타나고 있다. 3.07 keV 근처의 Cd $L\alpha 1$ 에 의한 peak가 나타나고 Te $L\alpha 1$ 과 Te $L\beta 1$ 는 약 3.67 keV과 3.93 keV에서 각각 나타나는 것을 확인하였다. 이 스펙트럼의 면적을 컴퓨터로 적분하여 Cd와 Te 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 CdTe 합성되었음을 알 수 있다.

합성된 무기나노입자인 CdSe는 265 nm의 빛을 강하게 흡수하였고, 이렇게 흡수된 빛을 가시광 영역의 파장인 λ_{max} 가 588 nm인 빛으로 광파장 전환을 하여 내놓았다.

④ ZnS의 나노입자의 합성 및 구조 분석

ZnS 나노입자는 sodium oleate를 40 mL 증류수에 녹인 후, 1 mL에 용해시킨 5 mmol의 $ZnCl_2$ 를 한방울씩 천천히 떨어뜨려 균일한 $Zn(oleate)_2$ complex 용액을 만들었다. $Zn(oleate)_2$ complex가 분산되어있는 용액에 S^{2-} 의 원료인 $Na_2S \cdot xH_2O$ 를 분말상태로 소량씩 넣어 혼합시킨다. γ 선원으로 코발트(원자번호 27, 원자량 58.93의 철족에 속하는 금속원소)에 중성자 조사를 하여 얻어지는 인공방사성핵종의 하나인 ^{60}Co 를 사용하였다. 흡수되는 γ 선의 세기를 다음과 같이 조절하였다. 모든 실험은 상온에서 수행되며 30000 Gy, 50000 Gy, 70000 Gy, 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이렇게 만들어진 용액을 에탄올로 세척, 여과한 후, 건조하면 ZnS 분말이 얻어진다.

합성한 ZnS 분말을 분석하여 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다. 그림 38는 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사했을 때 합성되는 입자들의 XRD 스펙트럼이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼은 JCPDS card no. 39-1363의 ZnS XRD peak과 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 각각의 결정면 (008), (110), (118)면을 확인함으로써 hexagonal 구조의 ZnS 나노입자가 만들어졌음을 알 수 있었다.

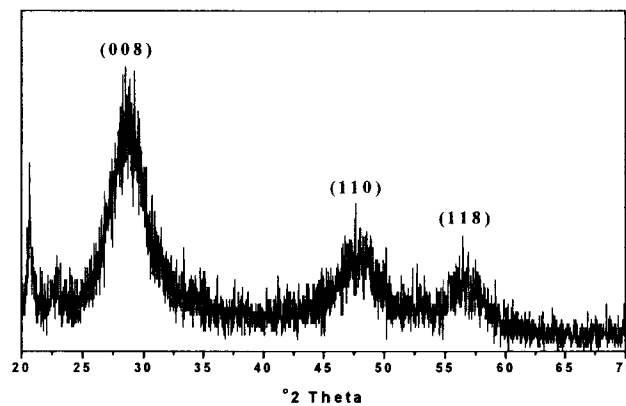


그림 38. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 XRD 스펙트럼

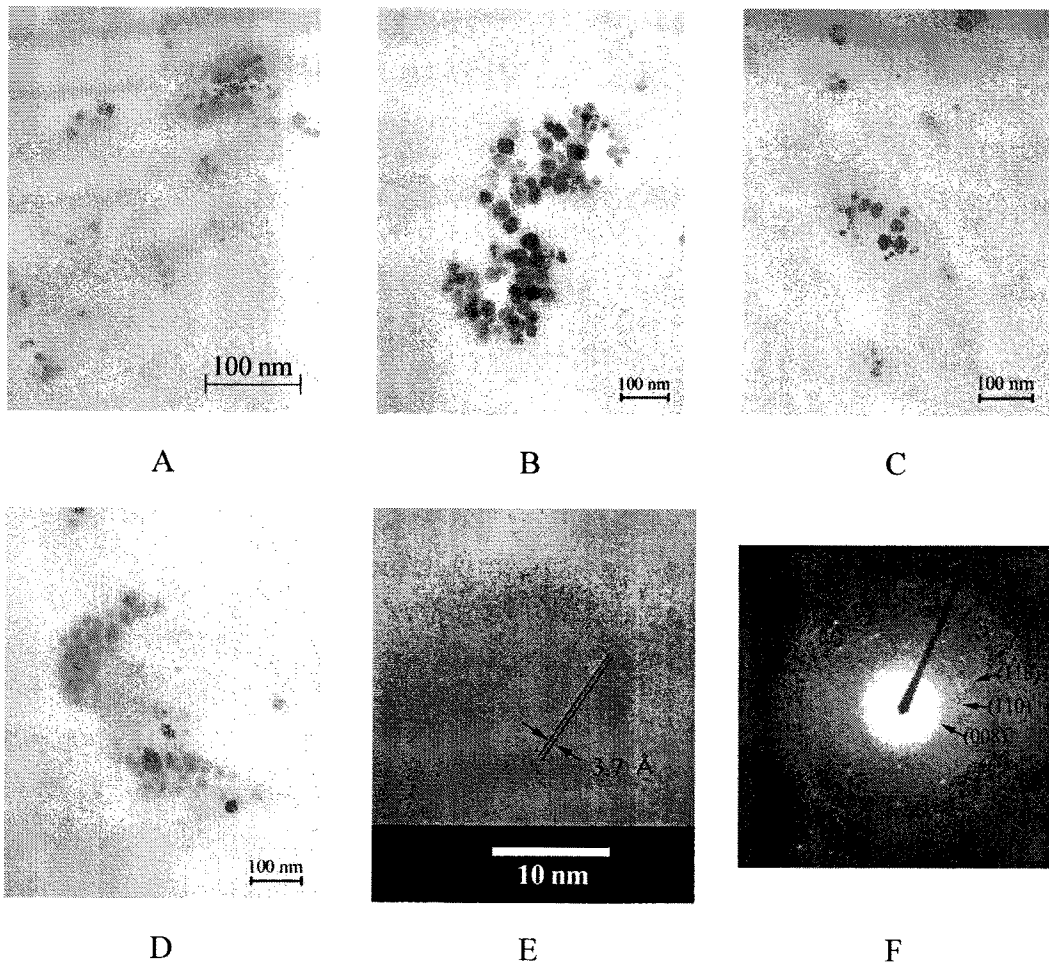


그림 39. 감마선 조사량에 따른 투과전자현미경 사진과 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 고분해능 투과전자현미경 사진, 전자회절 패턴 사진 (A: 30000 Gy, B: 50000 Gy, C: 70000 Gy, D: 90000 Gy, E: 고분해능 투과전자현미경, F: 전자회절 패턴 사진)

그림 39의 A - D는 감마선의 조사량을 달리했을 때 합성되는 입자들의 투과전자현미경 사진으로 A는 30000 Gy의 감마선으로 합성된 입자들로 11 nm의 크기로 나타나는 것을 볼 수 있다. 50000 Gy에서 합성된 B의 경우 직경 8.7 - 15.3 nm의 크기를 갖는 입자를 확인하였다. C의 경우 입자 크기는 10.5 - 16.8 nm이고 90000 Gy의 나노입자는 11 - 19.7 nm의 크기임을 확인했다. 앞서 살펴본 CdS, CdSe의 경우와 마찬가지로 합성에 사용되는 감마선의 조사량이 증가함에 따라서 입자 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다. E는 90000 Gy의 감마선을 조사하였을 때 합성된 나노입자의 고분해능 투과전자현미경 사진으로 XRD 스펙트럼과 비교하여 입자들이 가지고 있는 결정면을 비교하여 확인한 것이다. 600000배 확대한 고분해능 투과전자현미경 사진에서 격자면이 입자 한 개의 전 부분에 걸쳐 수평으로 뚜렷하게 잘 관찰되었고, 어떠한 결함도 없는 single domain임을 알 수

있었다. 그리고 관찰된 격자면들의 면 간격은 3.7 Å으로 ZnS (008)면과 일치함을 확인하였다. F는 합성된 입자의 전자회절 패턴으로 실제 그림 39 D에서 관찰한 투과전자현미경상의 나노입자들이 ZnS의 결정성이 있는지를 확인하기 위한 실험이다. 관찰한 나노입자의 전자회절 패턴으로 이들 패턴이 전형적인 ZnS의 전자회절 패턴임을 확인했다. 즉 이들 나노입자들이 결정성의 ZnS 입자임을 확인할 수 있었고, ZnS의 (008), (110), (118)면에 의한 전자회절 패턴만 관찰되었고, 이는 이들이 둥근 나노입자들이 순수한 ZnS 결정상을 지닌 나노입자임을 알 수 있었다.

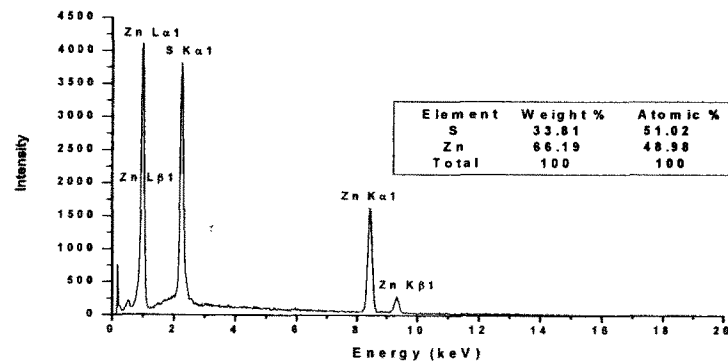


그림 40. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 ZnS의 EDX 스펙트럼

그림 40는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 ZnS의 원소조성을 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. 2.25 keV 근처의 S Kα1과 0.9 keV, 8.4 keV, and 9.3 keV 근처의 Zn Lα1, Zn Lβ1, Zn Kα1, Zn Kβ1에 의한 peak가 나타난다. Zn Lα1와 Zn Lβ1의 경우 0.9 keV에서 겹쳐 나타나고 있다. 이 스펙트럼의 면적을 컴퓨터로 적분하여 S와 Zn 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 ZnS가 잘 합성되었음을 알 수 있다.

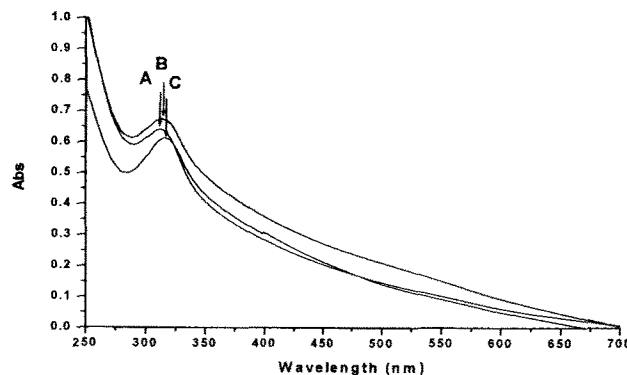


그림 41. 감마선 조사량에 따른 ZnS의 흡수 스펙트럼 (A: 30000 Gy, B: 70000 Gy, C: 90000 Gy)

흡수 스펙트럼으로 합성된 나노입자의 광학적 특성을 확인하였다. 감마선 조사량에 따라 흡수 peak이 조금씩 변화되는 것을 볼 수 있다. A는 30000 Gy의 흡수 peak으로 310 nm에서 관찰되고 70000 Gy의 흡수 peak인 B는 314 nm에서 나타났다. 90000 Gy인 C의 흡수 스펙트럼은 318 nm에서 나타났다. 감마선 조사량이 증가함에 따라 입자의 크기가 커지고 그에 의한 quantum size effect에 의해 흡수 스펙트럼이 장파장으로 조금씩 옮겨가는 것을 볼 수 있다.

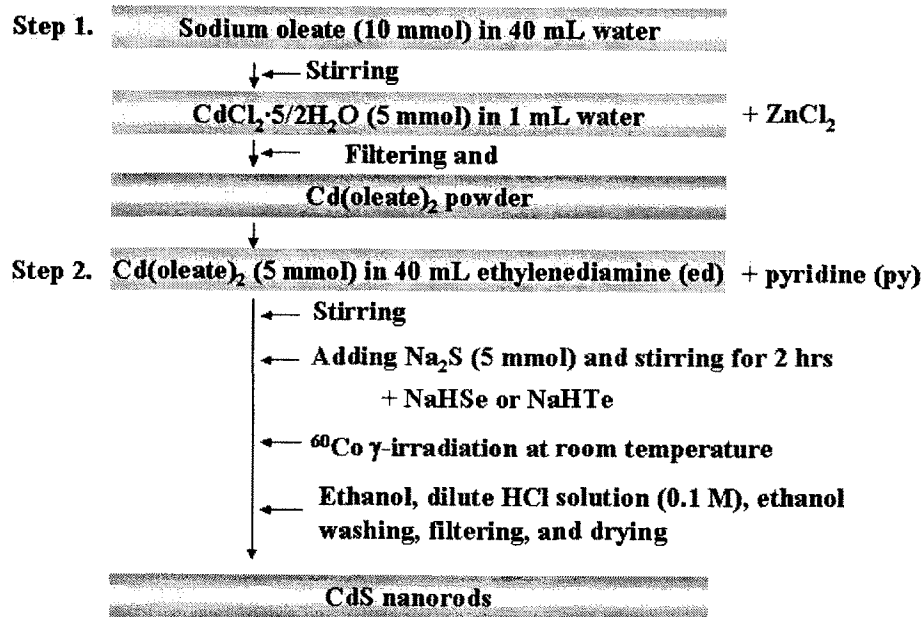


그림 42. 반도체 나노로드와 나노와이어의 합성 모식도

⑤ CdS, CdSe, CdTe, ZnS 나노로드와 나노와이어의 합성에 따른 특성분석

감마선을 조사하여 나노로드와 나노와이어를 만드는 방법은 먼저 oleate complex를 만들어 분말을 만든다. 만들어진 분말을 다양한 폴리아미드 용매(ethylenediamine, pyridine 등)에 용해하고 S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} 의 음이온과 혼합하여 여기에 감마선을 조사하여 그림 42과 같은 방법으로 반도체 나노로드와 나노와이어를 합성했다. 폴리아미드는 용매로 사용할 뿐 아니라, 금속 양이온과 배위 결합하여 합성되는 반도체 물질의 형태를 조절한다.

CdS 나노로드는 sodium oleate를 40 mL 증류수에 녹인 후, 1 mL에 용해시킨 5 mmol의 $CdCl_2 \cdot 5/2H_2O$ 를 한 방울씩 천천히 떨어뜨려 균일한 $Cd(oleate)_2$ complex 용액을 만들었다. $Cd(oleate)_2$ complex가 분산되어있는 용액을 여과, 건조하여 $Cd(oleate)_2$ complex 분말을 얻는다. $Cd(oleate)_2$ complex 분말을 ethylenediamine (en)에 용해하여 S^{2-} 의 원료인 $Na_2S \cdot xH_2O$ 를 분말상태

로 소량씩 넣어 혼합시킨다. γ 선원으로 코발트(원자번호 27, 원자량 58.93의 철족에 속하는 금속원소)에 중성자 조사를 하여 얻어지는 인공방사성핵종의 하나인 ^{60}Co 를 사용하였다. 흡수되는 γ 선의 세기를 다음과 같이 조절하였다. 모든 실험은 상온에서 진행되며 앞에서 혼합한 용액을 90000 Gy의 세기로 감마선을 조사하였다. 이렇게 만들어진 용액을 에탄올, 0.1 M HCl 수용액, 에탄올으로 순서대로 세척, 여과한 후, 건조하면 노란색의 CdS 나노로드 분말이 얻어진다. 실험에 있어서 용매를 pyridine (py)으로 변화하여 CdS의 형태를 나노와이어로 변화하였다. CdSe, CdTe, ZnS 역시 위와 같은 방법으로 합성하여 나노로드와 나노와이어를 합성한다.

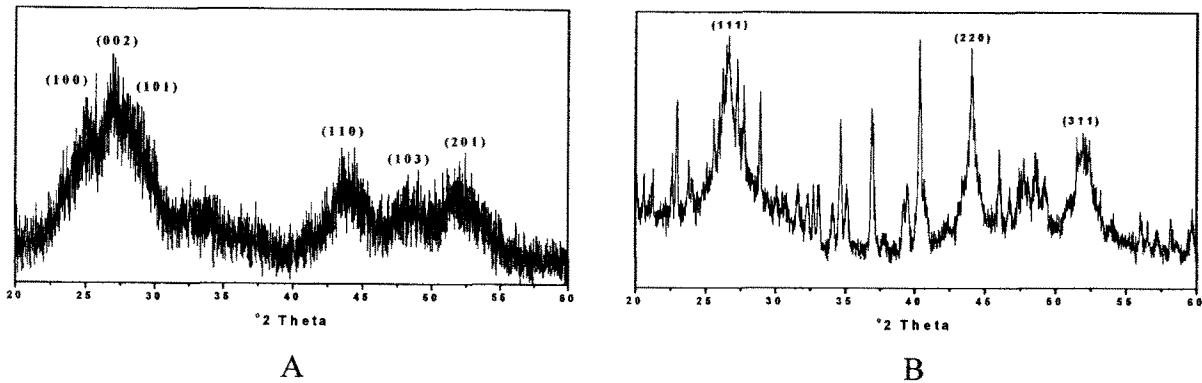


그림 43. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdS의 XRD 스펙트럼 (A: en을 용매로 사용, B: py를 용매로 사용)

앞에서 합성한 나노로드와 나노와이어를 분석하여 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다. 그림 43는 90000 Gy의 감마선 조사했을 때 합성된 CdS의 나노로드와 나노와이어의 XRD 스펙트럼이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼을 보면 A의 CdS 나노로드는 JCPDS card No 06-0314의 CdS XRD peak와 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 각 결정면 (100), (002), (101), (110), (103), (201)면을 확인함으로써 hexagonal 구조의 CdS 나노로드가 만들어졌음을 알 수 있었다. 반면, 용매를 py로 사용한 CdS 나노와이어는 용매를 en을 사용한 것과 다른 peak를 갖는 것을 볼 수 있다. Cubic 구조의 (111), (220), (311)면을 확인할 수 있었고 불순물이 제거되지 않을 것을 관찰할 수 있다.

합성된 CdS의 나노로드와 나노와이어를 투과전자현미경 사진을 그림 44에서 확인하였다. 용매의 작용에 의해 en을 용매로 사용한 A는 막대모양의 나노로드를 보았고 그 크기가 평균 120 nm의 직경과 600 nm의 길이임을 확인하였다. py에서 합성된 CdS는 진주목걸이의 형태의 나노와이어를 확인하였고, 직경이 38 nm가 됨을 볼 수 있었다.

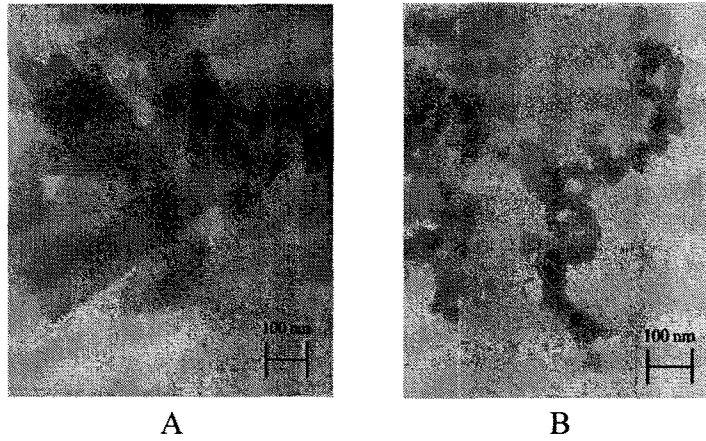


그림 44. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdS의 투과전자현미경 사진 (A: en을 용매로 사용, B: py를 용매로 사용)

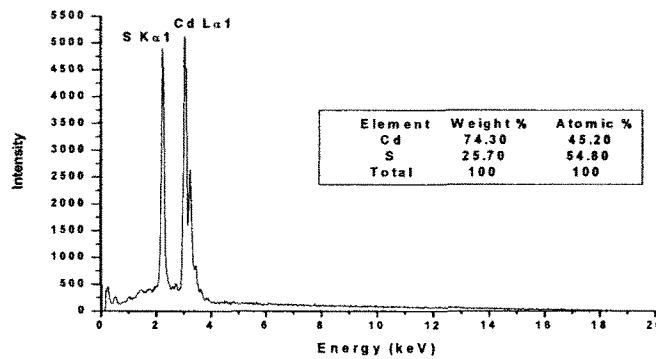


그림 45. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdS 나노와이어의 EDX 스펙트럼

90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdS의 나노와이어의 원소조성을 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. 2.25 keV 근처의 S $K\alpha_1$ 과 3.07 keV 근처의 Cd $L\alpha_1$ 에 의한 peak가 나타나고 면적을 컴퓨터로 적분하여 S와 Cd 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 CdS가 잘 합성되었음을 알 수 있다. 합성된 나노로드의 조성은 그림 45의 나노와이어의 조성과 거의 유사하게 나타났다.

그림 46은 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdSe의 나노로드와 나노와이어의 XRD 스펙트럼이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼을 보면 A의 CdSe 나노로드는 JCPDS card No. 77-2307의 CdSe XRD peak와 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 각 결정면 (100), (002) (101), (110), (103), (112)면을 확인함으로써 hexagonal 구조의 CdSe 나노로드가 만들어졌음을 알 수 있었다. 용매를 py로 사용한 CdSe 나노와이어는 en을 용매로 사용하여 합성한 것과 결정면의 성장 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

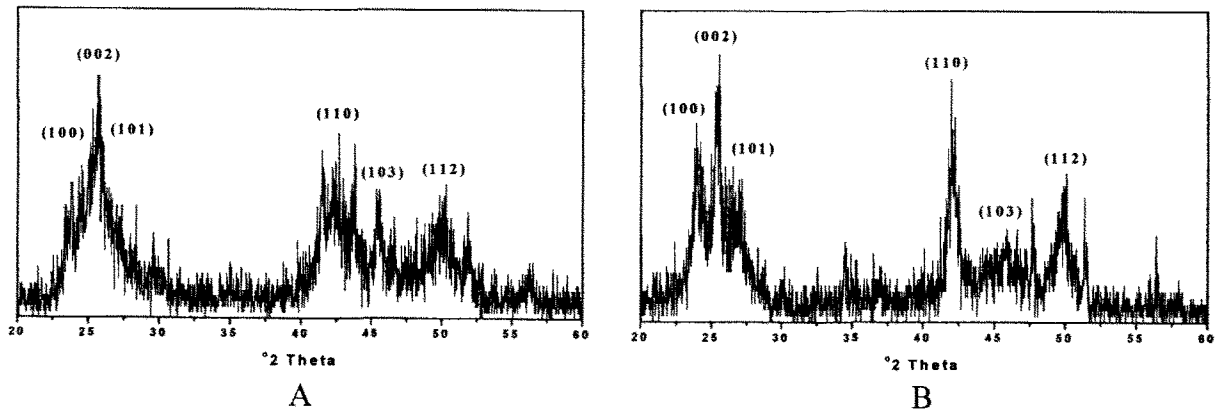


그림 46. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdSe의 XRD 스펙트럼 (A: en을 용매로 사용, B: py를 용매로 사용)

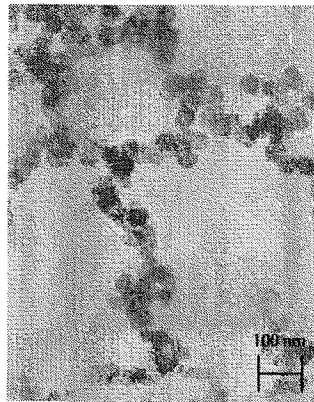


그림 47. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdSe의 투과전자현미경 사진 (py을 용매로 사용)

합성된 CdSe 나노와이어의 투과전자현미경 사진을 그림 47에서 확인하였다. 용매의 작용에 의해 py을 용매로 사용한 CdSe는 진주목걸이의 형태의 나노와이어를 확인하였고, 직경이 64 nm가 됨을 볼 수 있었다.

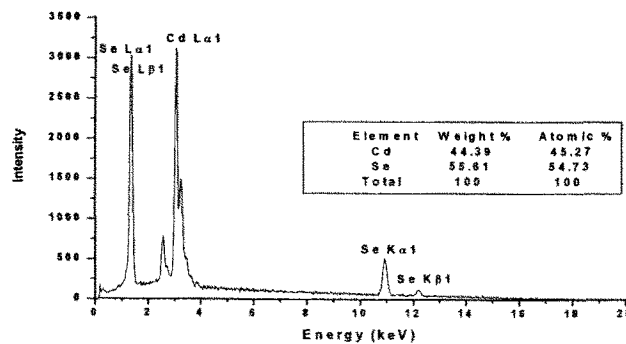


그림 48. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdSe 나노와이어의 EDX 스펙트럼

그림 48는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdSe의 원소조성과 구조를 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. Cd $L\alpha 1$ 과 Se $L\alpha 1$, Se $L\beta 1$, Se $K\alpha 1$, Se $K\beta 1$ 이 각각 분리되어 나타나고 있다. 3.07 keV 근처의 Cd $L\alpha 1$ 에 의한 peak가 나타나고 Se $L\beta 1$ 과 Se $K\alpha 1$ 는 약 1.40 keV에서 겹쳐서 나타나며, 10.95 keV 근처의 Se $K\alpha 1$ 과 12.16 keV 근처의 Se $K\beta 1$ 을 확인하였다. 이 스펙트럼의 면적을 컴퓨터로 적분하여 Cd와 Se 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 CdSe 합성되었음을 알 수 있다.

그림 49는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdTe의 나노로드와 나노와이어의 XRD 스펙트럼이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼을 JCPDS card 82-0474와 비교하면 hexagonal 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. XRD 스펙트럼은 불순물이 나타나는 것을 관찰할 수 있는데 tellurium 원소가 상당히 안정하여 일부만 반응에 참여하고 나머지는 제거되지 않은 상태로 존재하기 때문이다.

합성된 CdTe의 나노로드와 나노와이어를 투과전자현미경 사진을 그림 50에서 확인하였다. 용매의 작용에 의해 en을 용매로 사용한 A는 막대모양의 나노로드를 보았고 그 크기가 평균 22 nm의 직경과 210 nm의 길이임을 확인하였다. py에서 합성된 CdTe는 진주목걸이의 형태의 나노와이어를 확인하였고, 직경이 45 nm가 됨을 볼 수 있었다.

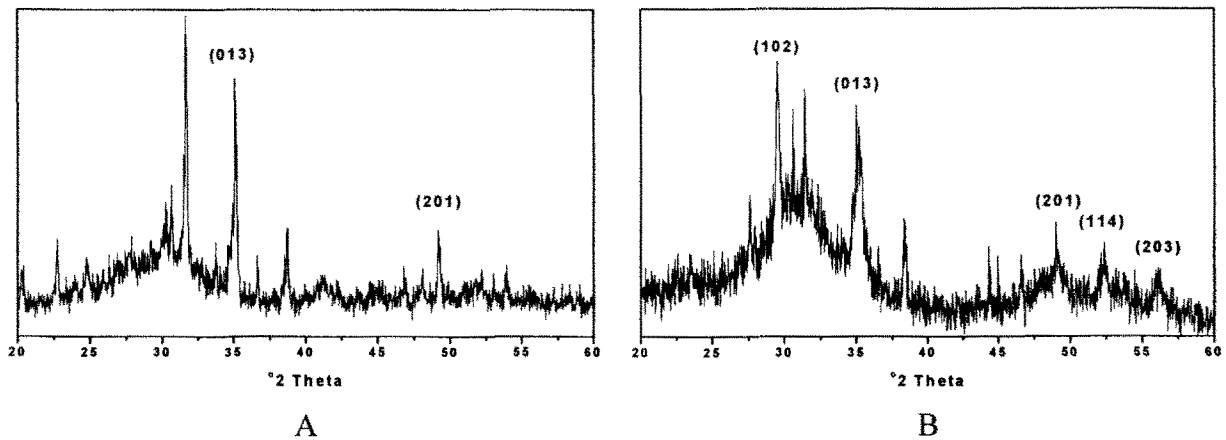


그림 49. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdTe의 XRD 스펙트럼 (A: en을 용매로 사용, B: py를 용매로 사용)

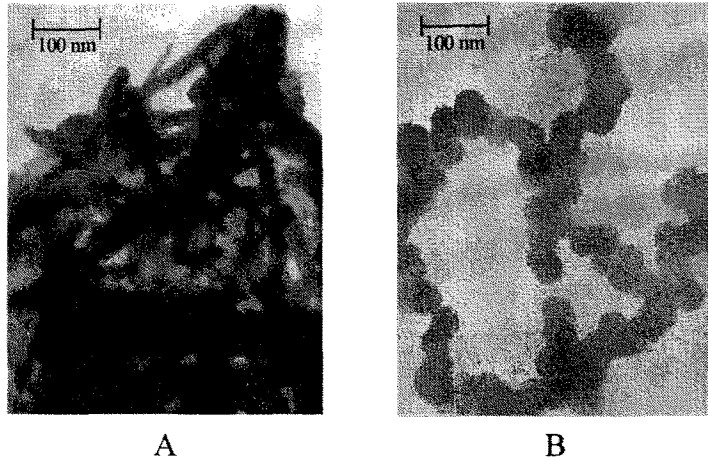


그림 50. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 CdTe의 투과전자현미경 사진 (A: en을 용매로 사용, B: py를 용매로 사용)

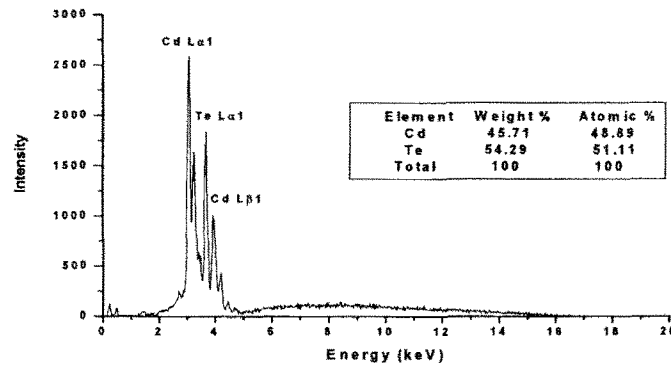


그림 51. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdTe 나노와이어의 EDX 스펙트럼

그림 51는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 CdTe의 원소조성과 구조를 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. Cd L α 1과 Te L α 1, Te L β 1이 각각 분리되어 나타나고 있다. 3.07 keV 근처의 Cd L α 1에 의한 peak가 나타나고 Te L α 1과 Te L β 1는 약 3.67 keV와 3.93 keV에서 각각 나타나는 것을 확인하였다. 이 스펙트럼의 면적을 컴퓨터로 적분하여 Cd와 Te 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 CdTe 합성되었음을 알 수 있다.

마지막으로 감마선에 의해 합성된 ZnS의 나노로드와 나노와이어의 분석결과이다. 그림 52는 90000 Gy의 감마선 조사했을 때 합성된 ZnS의 나노로드와 나노와이어의 XRD 스펙트럼이다. 감마선을 조사한 시료의 XRD 스펙트럼을 보면 A의 ZnS 나노로드는 JCPDS card no. 39-1363의 ZnS XRD peak와 비교해보면 일치하는 것을 볼 수 있고, 결정면 (008)면만을 확인할 수 있고 다른 면의 성장은 잘 일어나지 않음을 보여준다. 반면 py하에서의 ZnS 나노와이어의 합성은 각 결정면 (008), (110), (118)면을 확인함으로써 hexagonal 구조의 ZnS 나노입자가 만들어졌음을 알 수 있었다.

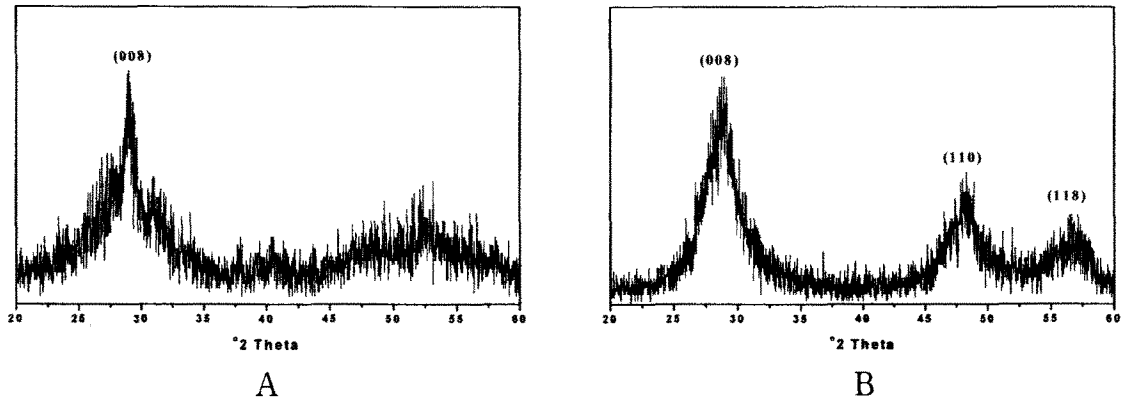


그림 52. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 ZnS의 XRD 스펙트럼 (A: en을 용매로 사용, B: py를 용매로 사용)

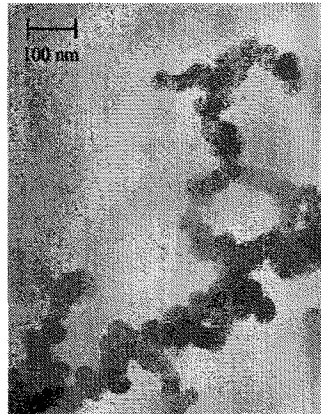


그림 53. 90000 Gy의 감마선 조사에 의한 ZnS의 투과전자현미경 사진 (py을 용매로 사용)

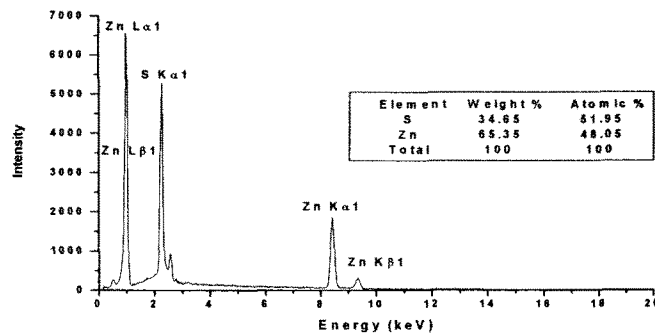


그림 54. 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 ZnS 나노와이어의 EDX 스펙트럼

합성된 CdSe 나노와이어의 투과전자현미경 사진을 그림 53에서 확인하였다. 용매의 작용에 의해 py을 용매로 사용한 CdSe는 다른 반도체 나노와이어와 동일한 형태인 진주목걸이의 형태의

나노와이어를 확인하였고, 직경이 48 nm가 됨을 볼 수 있었다.

그림 54는 90000 Gy의 감마선 조사에 의해 합성된 ZnS의 원소조성을 EDX 스펙트럼으로 확인하였다. 2.25 keV 근처의 S $K\alpha 1$ 과 0.9 keV, 8.4 keV, and 9.3 keV 근처의 Zn $L\alpha 1$, Zn $L\beta 1$, Zn $K\alpha 1$, Zn $K\beta 1$ 에 의한 peak가 나타난다. Zn $L\alpha 1$ 와 Zn $L\beta 1$ 의 경우 0.9 keV에서 겹쳐 나타나고 있다. 이 스펙트럼의 면적을 컴퓨터로 적분하여 S와 Zn 원소의 함량비를 구하면 약 1 : 1로 ZnS가 잘 합성되었음을 알 수 있다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도

제 1 절 연구개발 목표 달성도

1. 감마선 조사에 의한 자성체 나노입자의 합성과 크기제어를 통한 합성기술 확보와 특성 분석

감마선의 세기와 용액의 pH 및 산화 온도를 조절하여 자성체 나노입자 (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , BaFe_2O_4)를 성공적으로 합성하고 합성 기술을 확보했다. 합성된 자성체 나노입자를 TEM, SEM, XRD, EDX, ED, ESR, SQUID, VSM, FT-IR, Mössbauer 등을 이용하여 모두 분석하였다.

2. 감마선 조사에 의한 반도체 나노입자의 합성과 크기제어를 통한 합성기술 확보와 특성 분석

감마선의 세기와 용액의 pH 및 유기물 분자와 금속양이온 간의 몰비를 조절하여 반도체 나노입자 (CdS , CdSe , CdTe , ZnS) 합성 기술을 확보했다. 감마선 조사에 의한 반도체 나노입자를 TEM, SEM, XRD, EDX, ED, HRTEM, UV-vis 등으로 분석하였다.

3. 반도체 나노로드와 나노와이어 합성 및 분석

Ethylenediamine과 pyridin을 용매로 사용하여 감마선 조사에 의해 나노로드와 나노와이어를 합성하고 TEM, SEM, XRD, EDX 등을 이용하여 분석하였다.

4. 감마선 조사에 의한 나노소재의 대량합성 기술 확보

감마선 조사에 의해 합성된 나노소재 (자성체, 반도체)의 합성방법을 적용하여 대량합성 기술 확보하였다.

5. 연구결과 발표실적 (SCI 등재 논문 1편이상)

현재 국내 학술논문발표 8회와 국외 학술논문발표 5회 및 국제 저널 1편, SCI 급 저널 1편 게재하였고 SCI 급 저널에 2편 투고하여 심사 중에 있다.

구분	연번	논문제목	학술지(회의)	연도/권/호	주관단체	
국내	게재	1				
		1	γ -radiation synthesis of the nanocrystalline CdE(E=S,Se,Te)	대한화학회 제 90회 총회	2002	대한화학회
	발표	2	Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles by γ -Irradiation	대한화학회 제 91회 총회	2003	대한화학회
		3	Synthesis and Characterization of CdS, CdSe Nanoparticles by γ -Irradiation	대한화학회 제 91회 총회	2003	대한화학회
		4	Preparation and Characterization of Magnetic Nanoparticle by γ -Irradiation	14회 ME&D	2003	국제분자전자 소자학회
		5	Synthesis and Characterization of CdSe Nanoparticles by γ -Irradiation at Room Temperature	14회 ME&D	2003	국제분자전자 소자학회
		6	New Synthethic Method and Charaterization of Magnetic Nanocrystallites Using γ -Irradiation	대한화학회 제 92회 총회	2003	대한화학회
		7	Synthesis and Charaterization of ZnS Nanoparticles under γ -Irradiation	대한화학회 제 92회 총회	2003	대한화학회
	8	The Synthesis of Semiconductor Nanorods and Nanowires by γ -Irradiation	대한화학회 제 93회 총회	2004	대한화학회	
국외	게재	1	Synthesis fo CdTe Nanoparticle by γ -Irradiation	International Journal of Nanoscienc	2003	World Scientific
		2	Preparation and Charaterization of Magnetic Nanoparticles by γ -irradiation	Materials Science & Engineering C-Biomimetic And Supramolecular Systems	2004	Elsevier Science Bv
국외	발표	1	γ -radiation synthesis of the nanocrystal CdE(E=S,Te)	KJF 2002	2002	일본소자학회 (일본)
		2	Synthesis of CdTe Nanoparticle by γ -Irradiation	AsiaNano 2002	2002	Nanotechnology, Researchers Network Center (일본)
		3	Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles by γ -Irradiation at the Room Temperature	KJF 2003	2003	분자소자학회
		4	New synthetic method of magnetite nanocrystallites using γ -irradiation	KJF 2003	2003	분자소자학회
		5	Synthesis of ZnS nanoparticles under γ -irradiation and thier characterization	The Tenth International Conference on Organized Molecular Films	2003	Chinese Academy of Science (중국)

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 과제는 나노입자, 나노로드, 나노튜브의 합성에 관한 새로운 기술로서, 방사선을 이용한 합성은 국내외 연구 현황에 거의 보고되어진바가 없다. 따라서 방사선을 이용한 연구가 수행되어질 경우 개념 정립에서 응용에 이르는 넓은 분야에 적용할 수 있으리라 판단된다. 또한 현재까지 진행된 복잡하고 어려운 화학적, 물리적 방법에 의한 나노 입자의 합성법에 비해 간단하고, 고온의 calcination 과정을 거치지 않고도 대량으로 신속히 할 수 있는 장점이 있다. 즉, 많은 단계의 화학적, 물리적 복잡한 조작단계를 거치지 않고도 한 단계의 감마선 조사에 의해 가능한 방법이기 때문에 많은 학술적, 경제적 가치를 가질 수 있으며 반응용기의 크기 조절에 의해 쉽게 대량생산은 가능하리라 전망된다. 다만 감마선 조사 장치만 확보되면 지금까지 보고된 방법을 대체하여 새로운 나노입자 합성방법으로 학술적, 경제적, 산업적으로 널리 사용될 수 있으리라 기대된다. 이 분야의 연구와 원자력 분야의 접목을 통하여 방사선 응용을 나노 소재에 응용할 수 있는 기반 기술을 제공하고, 획득한 기반 기술의 지적재산권을 확보하기 위하여 특허 출원 신청 예정이며, 이 분야의 전문인력 양성에 기여하리라 기대된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보

1. Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
2. Reifeld, R. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *341*, 56.
3. O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem Mater.* **2001**, *13*, 3843.
4. Abdelouas, A.; Gong, W. L.; Lutze, W.; Shelnutt, J. A.; Franco, R.; Moira, I. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1510.
5. Xu, D.; Shi, X.; Guo, G.; Gui, L.; Tang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5016.
6. Vaddiraju, S.; Chandrasekaran, H.; Sunkara, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10792.
7. Yan, H.; He, R.; Jojnson, J.; Law, M.; Saykally, R. J.; Yang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4728.
8. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Giersig, M. *Science* **2002**, *297*, 237.
9. Joo, J.; Na, H. B.; Yu, T.; Yu, J. H., Kim, Y. W.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11100.
10. Zhang, D.; Qi, L.; Ma, J. Cheng, H. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2753.
11. Barrelet, C. J.; Wu, Y.; Bell, D. C.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11498.
12. Guo, M.; Kirstein, S.; Möhwald, H.; Rofach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 8360.
13. Yin, Y.; Xu, X.; Ge, X.; Lu, Y.; Zhang, Z. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *55*, 353.
14. Abe, Y.; Takigami, M.; Sugino, K.; Taguchi, M.; Kojima, T.; Umemura, T.; Tsunoda, K. *Bu Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1681.
15. Ni, Y.; Ge, X.; Liu, H.; Xu, X.; Zhang, Z. *Radiation Physics and Chemistry* **2001**, *61*, 61.
16. Hao, E.; Zhang, H.; Yang, B.; Ren, H.; Shen, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **200**
238, 285.
17. Qiao, Z.; Xie, Y.; Huang, J.; Zhu, Y.; Qian, Y. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, *58*, 28
18. Mostafavi, M.; Liu, Y.; Pernot, P.; Belloni, J. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, *59*, 49.
19. Yang, J.; Zeng, J.; Yu, S.; Yang, L.; Zhou, G.; Qian, Y. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3259.
20. Li, Y.; Liao, H.; Ding, Y.; Fan, Y.; Zhang, Y.; Qian, Y. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1382.
21. Yu, S.; Wu, Y.; Yang, J.; Han, Z.; Xie, Y.; Qian, Y.; Liu, X. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2309.
22. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
23. Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.; Bawendi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466.

24. Hu, J. Q.; Li, Q.; Meng, X. M.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 305.
25. Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. *Nano Letters* **2002**, *2*, 1333.
26. Yan, H.; Park, S. H.; Finkelstein, G.; Rief, J. H.; LaBean, T. h. *Science* **2003**, *301*, 1885.
27. Zhou, P.; Xue, D.; Lau, H.; Chen, X. *Nano Letters* **2002**, *2*, 845.
28. Kapitonov, A. M.; Stupak, A. P.; Gaponenko, S. V.; Petrov, E. P.; Rogach, A. L.; Eychmüller A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10109.
29. Rogach, A. L. *Materials Science and Engineering B* **2000**, *69-70*, 435.
30. Soliman, M.; Kashyout, A. B.; Shabana, M.; Elgamal, M. *Renewable Energy* **2001**, *23*, 471.
31. Yang, J.; Yag, X.; Yu, S.; Liu, X.; Qian, Y. *Materials Research Bulletin* **2000**, *35*, 1509.
32. Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V., Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177.
33. Braun, P. V.; Stupp, S. I. *Materials Research Bulletin* **1999**, *34*, 463.
34. Bandaranayake. R. J.; Wen, G. W.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X.; Sorensen, C. M. *Appl. Phys. Lett* **1995**, *67*, 831.
35. Braun, P. V.; Osenar, P.; Tohver, V.; Kennedy, S. B.; Stupp, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7302.
36. Wang, w.; Germanemko, I.; El-Shall, S. M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3028.
37. Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M.; Euchmüller, A.; Weller, Horst. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3065.
38. Seino, S.; Yamamoto, T. A.; Fujimoto, R.; Hashimoto, K.; Katsura, M.; Okuda, S.; Okitsu, K. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2001**, *38*, 633.
39. Wang, S.; Xin, H. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *56*, 576.
40. Liu, H.; Gu, X.; Xu, X.; Zhang, Z.; Zhang, M. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *55*, 35
41. Qiao, Z. P.; Xie, Y.; Xu, J. G.; Zhu, Y. J.; Qian, Y. T. *Journal of Colloid and Interface Scien* **1999**, *214*, 459.
42. Janata, E. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *47*, 29.
43. Li, Y.; Qian, Y.; Zhang, M.; Chen, Z.; Wang, C. *Materials Letters* **1996**, *26*, 81.
44. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 2888.
45. Ge, X.; Ni, Y.; Zhang, Z. *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, *64*, 223.
46. Peng, X.; Manna, I.; Yang, W.; Wickham, j.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P.

- Nature* **2000**, *404*, 29.
47. Bruchez, M. Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
 48. Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176.
 49. Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1772.
 50. Rogach, A. L.; Nagesha, D.; Ostrander, J. W.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; *Chem. Mater.* **2000** *12*, 2676.
 51. Poole, C. P. Jr.; Owens, F. J. *Introduction to Nanotechnology*; John Wiley & Sons, Inc.: 2003
 52. Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2001.

주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가 과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.