

증기급속응축법 제조 귀금속 나노분말의 결정학적 특성 연구

유 연 태[†]

한국지질자원연구원 자원활용연구부

Characterization of Crystal Structure for Nanosized Noble Metal Particles Fabricated by ERC (Evaporation and Rapid Condensation) Method

Yeon-tae Yu[†]

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350

(2003년 3월 20일 받음, 2003년 4월 23일 최종수정본 받음)

Abstract The nanosized silver and gold particles are prepared by ERC method in which metal vapors with high temperature is rapidly quenched by coolants such as liquid nitrogen or liquid argon. In order to monitor the crystal structural changes on the internal and the surface of the nanosized noble metal particles, lattice parameter, internal strain and Debye-Waller factor are investigated, and the calculation of X-ray diffraction scattering intensity is performed. The lattice parameters of silver and gold particles agree with those of bulk materials, and crystal internal strain of the metal particles is not changed by rapid cooling. The Debye-Waller factor of gold particles is increased with decreasing particle size because of the surface softening phenomenon of nanosized particles, but the crystal structural change on the surface of the particles is not detected from the comparison the calculated X-ray diffraction profile with the experimental profile on gold particles with the particle size of 4 nm.

Key words nanosized particles, crystal structure, evaporation, condensation

1. 서 론

일반적으로 나노 미립자란 직경 100 nm 이하의 미립자를 일컫는다. 100 nm 이하 크기의 미립자가 되면 마이크로 크기 이상의 bulk 시료에서는 볼 수 없는 특이한 성질이 나타내어, 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 최근에는 나노 기술에 대한 관심이 높아지면서 나노 기술의 기초가 되는 나노 미립자의 필요성이 더욱 강조되고 있으며, 이미 촉매, 센서, 소결 보조제, 자성유체, 연마제, 의학 등의 분야에 적용되었거나 활용이 기대되고 있다.¹⁻³⁾

금속 나노 미립자의 제조 방법에는 가스 증발법, 스퍼터링법, 기상 합성법, 침전법, 에멀션법, 졸-겔법 등 여러 가지가 있다.⁴⁻⁸⁾ 이 중에서 증발법은 고순도 및 고밀도의 구상형 금속 나노 미립자의 제조 방법으로 알려져 있다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나, 증발법은 미립자 발생시의 저온 용착, 증발원의 복사열에 의한 미립자 간의 용착 및 응집, 낮은 생산성 및 증발 도가니로부터의 오염이 문제점으로 지적되어 왔다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여, 2주파 부양 용해로(two frequency levitation furnace)를 이용하

여 금속 시료를 용해한 후 발생하는 금속 증기를 흡인/생각하는 증기급속응축법을 개발한 바 있으며, 고순도이고 독립적인 구상형 금속 나노 미립자를 제조할 수 있었다. 본 방법은 고주파 부양 용해로를 사용하기 때문에 금속 시료를 도가니 없이 고주파 유도 코일 중에 부양시켜 용해하므로 고순도의 금속 나노 미립자가 제조될 수 있다.^{12,13)}

이 증기급속응축법은 일종의 강제 증발 및 금속 응축 현상에 기초를 두고 있다. 그래서, 본 방법에서는 용융 금속으로부터 발생하는 금속 증기를 흡인/급랭하기 위하여 액체질소 또는 액체 CO₂와 같은 저온 냉매를 사용하는데, 이들 냉매는 금속 증기를 흡인하기 위하여 고속으로 분사되기 때문에, 생성되는 나노 미립자의 냉각효과는 한층 커지게 된다. 또한, 나노 미립자와 같이 입경이 작은 경우에는 bulk 상태의 시료와 비교하여 표면에 존재하는 원자의 수가 많고 표면에너지가 크게 되어 미립자의 표면은 매우 불안정한 상태가 되기 때문에, 금속 증기의 냉매가 나노 미립자의 내부 및 표면의 결정구조에 영향을 주게 될 가능성이 있다. 증기급속응축법이 금속 나노 미립자의 제조 방법으로 인정되기 위해서는, 저온 냉매가 생성되는 나노 미립자의 결정구조에 어떠한 영향을 주는지 확인할 필요가 있다.

[†]E-Mail : yytae@kigam.re.kr

본 연구에서는 증기금속응축법에서 사용되는 저온 냉매의 냉각 효과가 생성되는 나노 미립자의 결정구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 비교적 화학적 특성이 안정한 귀금속 재료를 대상으로, 냉매의 종류와 나노 미립자의 입경 감소에 따른 냉매의 영향을 나노 미립자의 내부 및 표면 결정구조의 변화로부터 조사하였다. 귀금속을 시료로 선택한 이유는 화학적으로 안정하고 표면 산화에 대한 문제점이 없기 때문에, 증기금속응축법의 고유한 특성인 공냉 효과가 나노 금속 재료의 결정구조에 미치는 근본적인 영향을 평가할 수 있으며, 특히 나노 미립자의 표면 결정구조에 대한 평가가 가능하다고 하는 것이다. 나노 미립자의 결정구조의 관찰은 X선 회절 분석을 통하여 수행하였고, 격자상수, 결정내부 변형(strain), Debye-Waller 인자가 조사되었다. 나노 미립자의 표면 결정구조에 대한 조사는 나노 미립자의 산란강도의 모델 계산이라는 간접적인 방법에 의해 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 제조 방법

증기금속응축법에 의한 금속 나노 미립자의 제조 방법 및 장치에 대해서는 앞서 보고한 바 있다. 제조 방법 및 장치에 대한 상세한 설명은 참고문헌을 참고하길 바란다.^{12,13)} 금속 시료로는 순도 99.99%의 금과 은을 사용하였다. 본 방법에서 사용된 나노 미립자의 제조 장치는 금속 시료의 용해장치와 나노 미립자의 포집 장치로 구성되어 있다. 나노 미립자의 제조를 위해 이들 금속은 감압 상태에서 고주파 부양 용해로의 가열 코일 중에 부양 용해되고, 이때 발생하는 금속 증기는 고압으로 분사되는 저온의 냉매에 의해 흡인되어 포집 장치로 운반된다. 금속 증기의 냉각과 운반을 위해 공급되는 냉매는, 장치 내부의 감압 상태를 일정하게 유지하기 위하여 로타리 펌프에 의해 배기된다. 생성되는 나노 미립자의 크기는 내부 압력이 낮을수록 작아진다. 또한, 동일 압력에서는 냉매의 배기 속도가 빨라질수록 금속증기의 흡입 속도가 빨라지기 때문에, 생성 미립자의 평균 입경은 작아진다.

냉매의 종류가 나노 미립자의 결정구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 온도가 서로 다른 세 종류의 냉매를 사용하여 동일 조건 하에서 은 나노 미립자를 제조하였다. 냉매로는 질소가스, 액체질소, 액체아르곤이 사용되었고, 금속 은의 증발 온도는 1400°C로 하였으며, 이 때 증발실의 압력은 1.2 Pa이고 로타리 펌프의 배기 속도는 200 l/min.이었다. 결정구조의 변화는 격자 상수 및 결정내부 변형으로 평가하였다.

나노 미립자의 입경 감소에 따른 냉매의 영향을 조사하기 위하여, 압력, 온도 및 배기속도를 조절하여 평균 입경 다른 세 종류(4, 8, 12 nm)의 금 나노 미립자를 제조하였다. 냉매로는 액체질소가 사용되었고, 4 nm의 나노 미립자는 증발 온도 1200°C, 증발실 내부 압력 0.4 Pa

(배기속도 400 l/min.)의 조건에서 제조되었다. 8 nm의 나노 미립자는 증발 온도 1200°C, 증발실 내부 압력 1.2 Pa (배기속도 200 l/min.)의 조건에서 제조되었으며, 12 nm의 나노 미립자는 증발 온도 1300°C, 증발실 내부 압력 1.2 Pa (배기속도 200 l/min.)의 조건에서 제조되었다. 얻어진 금 나노 미립자의 내부 결정구조 변화는 격자상수, 내부 변형 및 Debye-Waller 인자를 측정하여 평가하였고, X선 산란강도의 모델 계산을 통하여 나노 미립자의 표면 구조에 대한 변화 유무를 간접적으로 관찰하였다.

2.2. X선 회절 분석

금속증기응축법에 의해 제조된 나노 금속 미립자의 미세구조를 평가하기 위하여 분말 X선 회절분석기(RIGAKU D-90)가 사용되었다. X선 회절분석은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하여 수행하였고, X선관 전압과 전류는 각각 35 kV와 20 mA로 하였다. 시료에 의해 산란된 빔은 그라파이트 모노크로메타로 단색화하였다.

1) 격자상수

격자상수는 회절각 2θ 를 구하여, Bragg의 반사 조건식 (1)로부터 d 를 구하고, 격자상수와 d 의 관계식 (2)로부터 얻었다.¹⁴⁾ 식 (1)과 식 (2)에서 λ 는 X선의 파장, d 는 격자 면간격, hkl 은 면지수, a 는 격자상수를 나타낸다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

2) 결정내부변형

결정의 내부변형은 X선 회절선의 피크폭 변화로부터 얻을 수 있다. 즉, 결정격자가 내부에 변형을 갖게 되는 경우 면간격이 일정하지 않기 때문에, Bragg 각 θ 의 폭이 넓어진다. 이러한 경우, 다음의 Hall 식^{15,16)}에 따라, $\sin\theta/\lambda$ 에 대하여 $\beta \cos\theta/\lambda$ 를 plot하면, 이 직선의 기울기로부터 결정 내부의 변형(η)을 구할 수 있다. 여기서, Hall 식의 이론에 따라 $\sin\theta/\lambda = 0$ 일 때 절편은 평균 결정입경(ϵ)을 나타낸다.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\epsilon} \quad (3)$$

여기서, β 는 시료에 의한 X선 회절선의 반값폭이고, 결정내부변형에 의한 피크폭 $\beta_2 = \beta_0^2 - \beta_1^2$ 에 의해 구할 수 있다. β_0 는 시료와 장치에 의한 발생한 피크폭을 나타내고, β_1 은 장치에 의해 발생한 피크폭을 나타내는 것으로 결정입경이 충분히 큰 분말시료의 측정으로 얻어질 수 있다.

3) Debye-Waller 인자의 측정

Debye-Waller 인자는 결정에서 발생한 X선 회절강도의 온도 의존성을 나타낸다. 단일 원자로 되어있는 결정의 경우, 절대온도 T에서의 강도 I_T 와 격자진동이 없는 경우의 강도 I_0 의 비는 운동학적 회절이론에 의하면 I_T

$= I_0 \exp(-2M)$ 의 형태로 나타낼 수 있다. 즉, 회절선의 강도가 원자의 격자진동에 의해 $\exp(-2M)$ 정도 감소함을 의미한다. 이 $\exp(-2M)$ 또는 $\exp(-M)$ 을 Debye-Waller 인자 또는 Debye의 온도인자라고 하며, 간단하게 $2M$ 또는 M 으로 표기하기도 한다.^{17,18)}

$$I_{obs.} = \left(\frac{I_a e^{-4}}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi r v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (4)$$

한편, 단일상 시료에 의한 회절강도의 정확한 표현은 식 (4)와 같다. 여기서, I_{obs} 는 (hkl) 회절선의 단위 길이 당의 적분강도이고, I_a 는 입사빔의 강도, e 와 m 은 전자의 전하와 질량, c 는 광속, λ 는 입사 X선의 파장, r 은 diffractometer의 원반경, A 는 입사빔의 단면적, F 는 구조인자, p 는 다중도 인자, e^{-2M} 은 온도인자, μ 는 선풍수계수이다. 그리고, 구조인자, 다중도 인자 및 Lorentz의 기울기 인자로 되어 있는 제 3항은 상대적분강도($I_{calc.}$)의 근사식으로서 알려져 있다. 위 (4)식은 정수항을 비례인자 S 로 나타내고 상대적분강도 $I_{calc.}$ 와 Debye의 온도인자를 이용하여 다음과 같이 간단히 표현할 수 있다.

$$I_{obs.} = S I_{calc.} \exp(-2M) \quad (5)$$

여기서, M 은 산란벡터의 제곱에 비례하므로 식 (6)으로부터 얻어진다.

$$M = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (6)$$

B 는 온도인자로 격자 진동에 의한 원자 변위의 반사면에 수직인 성분의 제곱 평균 $\langle \mu^2 \rangle$ 의 항으로 나타내고, 고온도에서 $\langle \mu^2 \rangle$ 은 절대온도 T 에 비례해서 증가한다. 따라서, 온도 인자 B 는 식 (5)와 식 (6)의 조합으로부터, 임의의 온도에서 $(\sin \theta / \lambda)^2$ 과 $(I_{obs.} / I_{calc.})$ 의 대수관계식에서 얻어질 수 있다.

$$B = 8\pi^2 \langle \mu^2 \rangle \quad (7)$$

$$\ln \left(\frac{I_{obs.}}{I_{calc.}} \right) = -2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 + const. \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 냉매의 종류에 따른 결정구조 변화

Fig. 1은 증발온도 1400°C, 압력 1.2 Pa의 조건에서 냉매의 종류를 바꾸어 제조한 은 나노 미립자의 TEM 사진이다. 사진 (a)와 (b)는 액체 상태의 질소와 아르곤을 냉매로 하여 얻은 은 미립자이고, 사진 (c)는 상온의 질소를 냉매로 하여 얻은 미립자이다. 냉매의 종류에 관계없이 평균입경이 20 nm 정도로 크게 다르지는 않았으

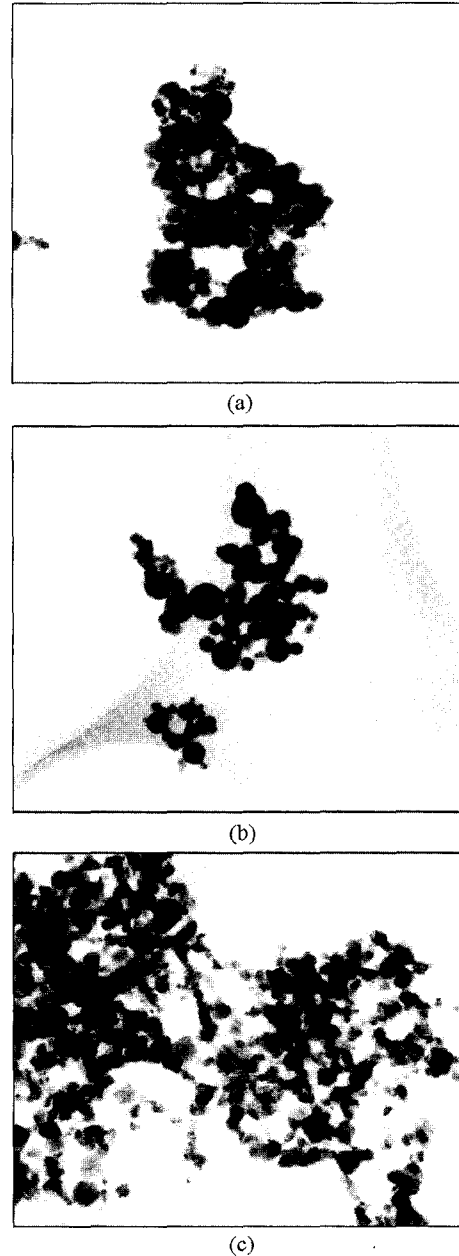


Fig. 1. TEM photographs of Ag nano-particles obtained using various coolants. (a) Liquid N₂ (b) Liquid Ar (c) Gas N₂

나, 액체 상태의 냉매를 사용한 (a)와 (b)의 경우에는 구형의 독립적인 미립자가 얻어졌다. 일반적으로 가스 증발법에서 생성되는 미립자의 크기는 분위기 가스의 분자량이 무거울수록 또는 기체의 밀도가 높을수록 입경이 증가한다고 보고되고 있다.¹⁹⁾ 냉매의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 액체 아르곤의 원자량과 기체 밀도가 액체 질소에 비교하여 약간 큰 값을 보이고 있다. 그러나, 증기급속응축법에서는 발생하는 금속 증기가 냉매에 의해 강제 흡인되기 때문에, 분위기 가스의 물리적 특성에 대한 영향을 적게 받는다. 이러한 금속 증기의 흡인 효과 때문에, 액체 질소와 액체 아르곤의 물리적 특성이 어느 정도 차이를 갖고 있음에도 불구하고, 미립자의 평균 입경에는 거의 차이를 나타내지 않았다. 단지, 상온의 질

소가스를 사용한 (c)의 경우에는 냉매의 냉각 효과가 저하되어 미립자 상호간의 응집 현상을 보였다.

Table 2는 위에서 얻은 세 종류의 은 나노 미립자에 대하여 X선 회절분석을 수행하여 측정된 격자상수를 나타내고 있으며, 비교를 위하여 bulk 상태의 은 시료(두께 1 mm 판)로부터 얻어진 격자상수도 나타내었다. 판상의 bulk 시료는 가공 중 발생된 결정 내부변형(strain) 응력을 제거하기 위하여 600°C 수소 분위기 하에서 6 시간 동안 어닐링 처리되었다. 표에서 알 수 있듯이, 냉매의 종류가 바뀌어도 얻어지는 나노 금속의 평균 격자상수 값은 거의 변화하지 않았으며, 고체 시료의 격자상수와도 매우 잘 일치하였다.

각 냉매에서 얻어진 나노 미립자의 내부변형을 Hall 방법으로 조사하였다. Fig. 2는 각 냉매에서 얻어진 은 나노 미립자의 X선 회절피크로부터 111, 200, 220, 311, 222 면에 대한 반값폭(β)과 회절각(2θ)을 구하여 $\sin\beta/\lambda$ 과 $\beta\cos\theta/\lambda$ 의 함수로 도시한 것이다. 그림 중의 각 점을 잇는 직선은 최소자승법에 의하여 도시되었다. 이 직선은 결정내부의 변형 정도를 나타내고 있는데, 직선의 기울기가 클수록 결정 내부의 변형이 증가함을 의미한다. 그림 중 질소가스를 냉매로 사용하였을 때의 직선의 기울기와 비교하여, 온도가 낮은 액체 질소와 액체 아르곤을 냉매로 사용해도 직선의 기울기는 거의 동일하였다. 결과적으로, 증기급속응축법에 의해 생성되는 나노 미립자는 어느 정도 결정 내부에 변형을 갖고 있기는 하지만, 사용되는 냉매의 종류가 결정 내부의 변형에 미치는 영향은 없다고 할 수 있다.

Table 1. Physical properties of coolants.

	N ₂	Ar
Atomic Weight	28	40
Melting Point (°C)	-209.9	-189.2
Boiling Point (°C)	-196.8	-185.9
Thermal Conductivity (W/m · K)	260 × 10 ⁻⁴	177 × 10 ⁻⁴
Heat of Vaporization (kJ/mol)	5.58	6.52
Heat of Fusion (kJ/mol)	0.72	1.88
Gas Density (g/dm ³)	1.25	1.78

Table 2. The lattice parameters of Ag nano-particles obtained using various coolants and bulky Ag.

hkl	Lattice Parameter (Å) according to the kind of coolant			
	(Bulk Ag)	Liquid N ₂	Gas N ₂	Liquid Ar
111	4.084	4.079	4.085	4.085
200	4.086	4.084	4.084	4.090
220	4.087	4.081	4.084	4.081
311	4.083	4.083	4.080	4.083
222	4.081	4.084	4.084	4.084
Average	4.084	4.082	4.083	4.085

3.2. 입경 감소에 따른 결정구조 변화

분체의 입경이 작아지면, 표면에 존재하는 원자 수의 비율이 증가하고, 표면원자의 진폭은 내부원자의 진폭보다 크다. 이것은 내부원자가 주위의 원자에 의해 구속되어 있는데 반하여 표면원자는 비교적 자유스러워서 움직이기 쉬운 상태라고 생각할 수 있다. 이러한 현상은 입경이 10 nm 이하에서 현저하게 나타난다. 이렇게 에너지적으로 불안정한 미립자를 그 생성과정에서 저온의 냉매로 급랭하게 되면, 물리 화학적으로 안정한 금속이라고 할지라도 미립자의 내부 및 표면 구조에 변화를 가져올 가능성이 있다. 따라서, 본 절에서는, 저온 냉매인 액체 질소를 사용하여 평균입경이 4, 8, 12 nm인 금 나노 미립자를 제조하였고, 금속 나노 미립자의 내부 및 표면의 결정구조에 미치는 저온 냉매의 영향을 조사하기 위하여, 격자상수, 결정 내부 및 표면의 결정학적 특성을 조사하였다.

Fig. 3은 입경이 서로 다른 금 나노 미립자의 X선 회절 분석 결과이다. 그림에 표기되어 있는 평균입경은 X선 회절선으로부터 Hall 식 (3)에 의해 얻어진 평균 결

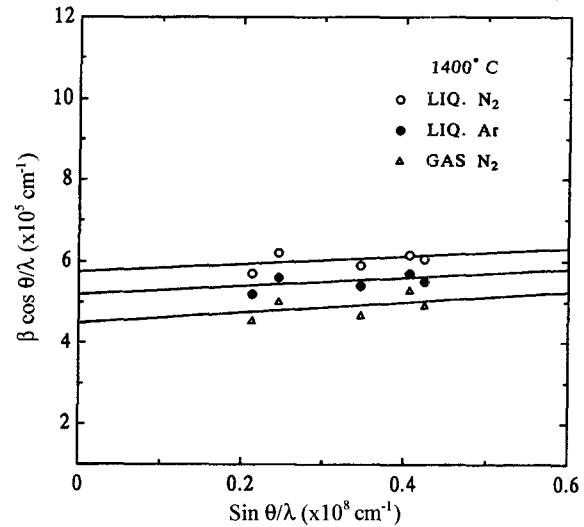


Fig. 2. Hall's plots for X-ray diffraction profiles from Ag nanoparticles obtained using various coolants.

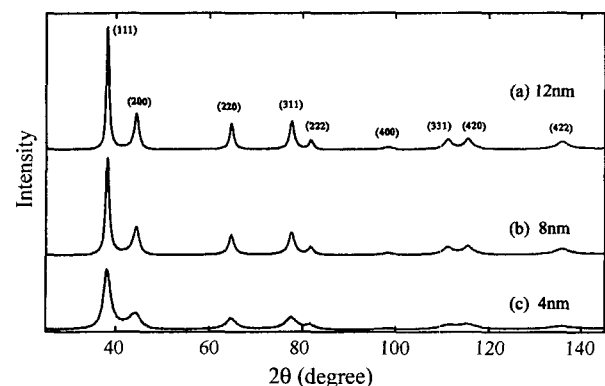


Fig. 3. X-ray diffraction profiles for Au nanoparticles with different size.

Table 3. The lattice parameters of Au nano-particles with various particle size and bulky Au.

hkl	Lattice Parameter (Å) according to particle size			
	(Bulk Au)	40Å	80Å	120Å
111	4.079	4.081	4.081	4.081
200	4.078	4.080	4.090	4.090
220	4.079	4.087	4.076	4.076
311	4.080	4.076	4.080	4.076
222	4.079	4.083	4.083	4.083
400	4.078	.080	4.080	4.079
331	4.079	4.075	4.083	4.075
420	4.079	4.088	4.079	4.078
422	4.078	4.076	4.079	4.076
Average	4.079	4.081	4.081	4.079

정입경(ϵ)이다. 금 미립자의 입경이 작아질수록 피크의 강도는 감소하고 퍼짐성(broadening)은 증가하고 있다. 이러한 X선 회절 피크의 퍼짐 현상은, 1) 결정입의 크기, 2) 결정내의 불균일한 변형, 3) 광학계의 측정조건의 변화에 기인하는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 그런데, 본 실험에서 사용되는 세 종류의 시료에 대한 X선 회절선은 bulk 상태의 금 시료(두께 1 mm 플레이트 사용, 은과 동일한 어닐링 과정 거침)에서 얻어진 X선 회절선과 비교하여 퍼짐 현상이 현저히 크고, 모두 같은 광학계를 갖는 X선 회절 장치를 사용하였기 때문에, X선 회절피크의 퍼짐성에 미치는 세 가지 요인 중 세 번째 것은 배제시킬 수 있다. 따라서, X선 회절피크의 퍼짐성의 직접적인 원인을 알기 위해서는 나머지 두 원인 중 하나만 조사하여도 알 수 있다. 본 연구에서는 Hall 방법에 의한 두 번째의 원인인 결정의 내부변형을 조사하였다. Fig. 4는 입경이 서로 다른 금 나노 미립자에 대하여 내부변형을 조사한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 어느 시료의 경우에도 직선은 거의 X축에 평행하여 나노 미립자 결정의 내부 변형은 거의 존재하지 않았다. Fig. 2에서 약간의 내부변형을 나타낸 은 나노 미립자와는 달리, 금 나노 미립자에서 내부변형이 거의 나타나지 않는 것은 가공성이 우수한 금 재료의 물리적 특성 때문으로 생각된다. 또한, 각각의 시료에 대하여 격자상수를 구하여 보았지만, Table 3와 같이 bulk 시료의 격자상수와 비교하여 거의 차이를 보이지 않았다. 이들 결과로부터 입경이 감소해도 나노 미립자의 결정 내부 구조에 미치는 냉매의 영향은 관찰되지 않았고, 결과적으로 X선 회절 피크의 퍼짐현상은 대부분 입경의 감소에만 기인한다고 할 수 있다.

이러한 입경 감소에 따른 영향은 X선 회절피크의 퍼짐 현상 뿐만 아니라 Debye-Waller 인자에도 나타나고 있다. 앞서 기술한 바와 같이 나노 미립자의 가장 큰 특징은 표면에 노출되어 있는 원자의 비율이 높다는 것이다. 이 표면 원자의 열진동에 의한 진폭은 내부원자의 진폭보다도 크기 때문에, 나노 미립자의 표면 소프트화

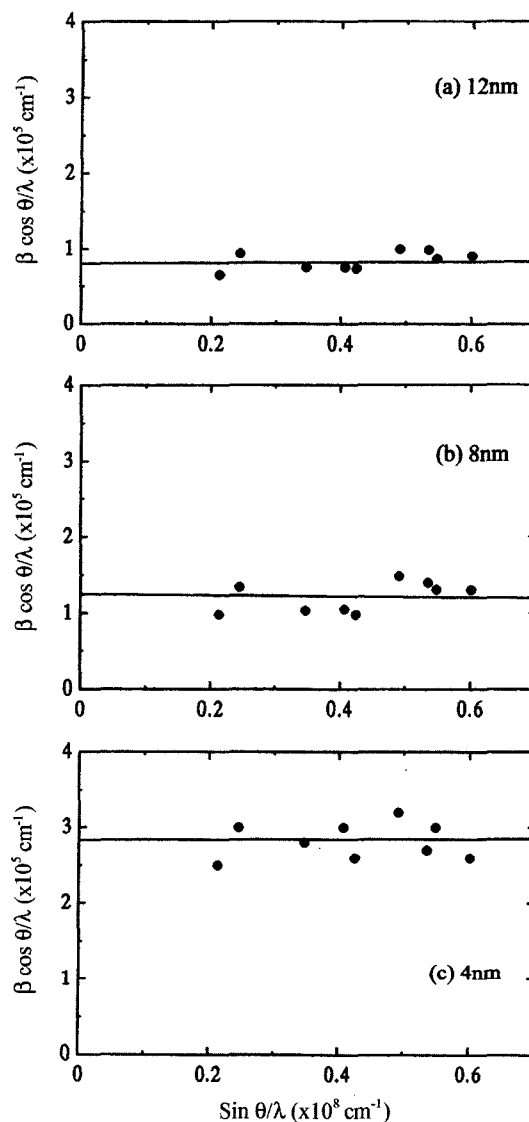


Fig. 4. Hall's plots for X-ray diffraction profiles from Au nanoparticles with different size.

현상은 Debye-Waller 인자의 측정에 의해 검증될 수 있다.^{21,22)} 사실, Debye-Waller 인자는 원자의 진폭 모드, 결정구조에는 그다지 관계하지 않고, 단지 이 인자가 profile에 미치는 영향은 고각도에서 강도의 변화로 나타난다. Fig. 5는 식 (8)을 이용하여 상온에서 입경 변화에 따른 온도인자 B값을 구한 결과를 나타내고 있다. 온도인자 B값은 식 (6)에 나타난 것처럼, Debye의 온도인자 M과 정비례 관계에 있다. 입경이 감소할수록 기울기(B)가 점점 증가하고 있는데, 이것은 미립자의 입경이 작아지면 입자 전체를 차지하는 표면원자의 수가 많아지고, 그 표면원자의 격자 진동이 영향을 미치고 있기 때문이다.

다음은 금 나노 미립자의 표면 구조를 X선 산란강도의 모델 계산에 의해 간접적으로 조사한 결과이다. 모델 계산은 세 시료 중 표면 효과가 가장 나타나기 쉬운 4 nm의 입자에 대하여 실시하였다. Fig. 6(a)와 같은 구형 입자의 산란강도 I_{c1} 은 식 (9)로 나타내어진다.²³⁾ 여기서 I_t 는 N개의 원자를 갖는 입자로부터 얻어지는 산

란강도이고, TDS는 온도산란산란(temperature diffuse scattering) 항이다.²⁴⁾ 온도산란산란이란 원자의 열진동에 기인하는 것으로, 원자의 열진동은 회절선의 강도를 감소시킬 뿐만아니라 모든 방향으로 막연한 간섭성 산란을 일으키고 회절선의 백그라운드로 나타난다. 이 TDS는 식 (11)로 근사적으로 얻어질 수 있다. 한편, Fig. 6(b)와 같이, (a)와 같은 크기의 입자에 내부 구조와 다른 표면층이 있는 경우에는 그 산란강도 I_{C2} 는 식 (10)으로부터 구할 수 있다. 여기서 I_{kB} 는 구형 입자의 내부의 원자로부터 생성된 산란강도이고, I_{kS} 는 입자 표면에 존재하는 원자로부터 얻어지는 산란강도이다. 결국 $I_{kS} \neq 0$ 이 아니라면 I_{C1} 과 I_{C2} 는 일치하지 않게 된다.

$$I_{C1} = I_k + (TDS) \tag{9}$$

$$I_{C2} = I_{kB} + I_{kS} + (TDS) \tag{10}$$

$$(TDS) = f^2(1 - \exp(-2M)) \tag{11}$$

본 연구에서는 일단 입자의 표면 구조에는 이상이 없다고 가정하고, 식 (9)의 I_{C1} 을 계산해서 실제의 산란강도와 비교해 보기로 했다.

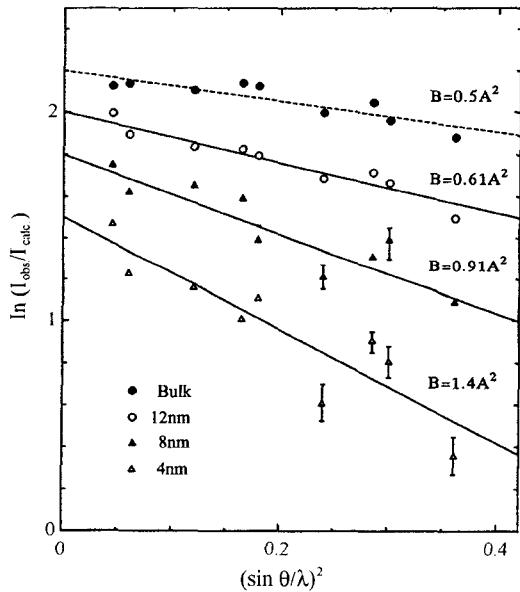


Fig. 5. Plots $\ln(I_{obs}/I_{calc.})$ against $(\sin\theta/\lambda)^2$ for Au nanoparticles with different size.

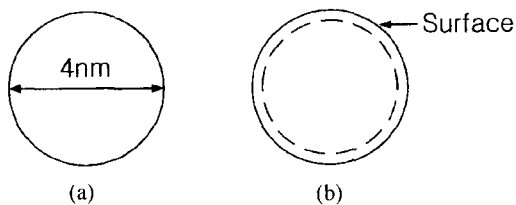


Fig. 6. Model for calculation of X-ray diffraction scattering intensity. (a) perfect crystal structure of gold particle (b) gold particle with unperfect crystal structure in surface

$$I_k = \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N f^2 \frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}} \exp(-2M) \tag{12}$$

I_k 의 계산은 Fig 7과 같은 모델을 가정하였다. 즉, 하나의 미립자 중의 어떤 원자를 원점으로 하여 fcc의 단위 구조를 원점으로부터 3차원적으로 병진 배열시키고, 미립자 중 전원자에 대하여 식 (12)을 계산하여 산란강도 I_k 를 구할 수 있다.^{25,26)} 여기서, k 는 $(4\pi\sin\theta)/\lambda$ 이고, r_{mn} 은 두 원자간 거리를 나타낸다. Debye-Waller 인자 M 은 실험값을 사용하였다. 이것은 나노 미립자의 표면 원자와 내부원자에 대한 각각의 Debye-Waller 인자를 구하는 것은 매우 어려운 일이기 때문에, 내부원자와 표면 원자의 평균값을 사용한 것이라고 할 수 있다. 직경이 4 nm인 Au 입자 중의 원자 수는 2052개(N)이므로 이 원자 들에 대해서 산란강도 I_k 를 계산하였다. Fig. 5에서 4 nm인 금 미립자의 온도 인자 B가 1.4이므로 식 (6)으로부터 Debye-Waller 인자는 구해진다. 그리고, 원자산란인자 f 는 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$f(\lambda^{-1} \sin\theta) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(b_i \lambda^{-2} \sin^2\theta) + C \tag{13}$$

여기서, a_i , b_i , C 는 원자산란인자의 근사값을 계산하기 위한 상수이며, international table을 참조하였다.²⁷⁾

이상의 계산으로부터 얻어진 산란강도의 실제 측정된 산란강도를 Fig. 8에 나타내었다. 실선이 실험값이고 점

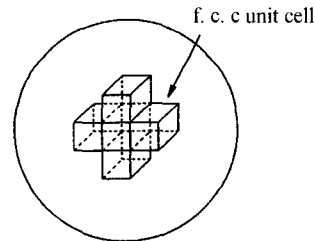


Fig. 7. Model of gold particle used for computation of scattering intensity.

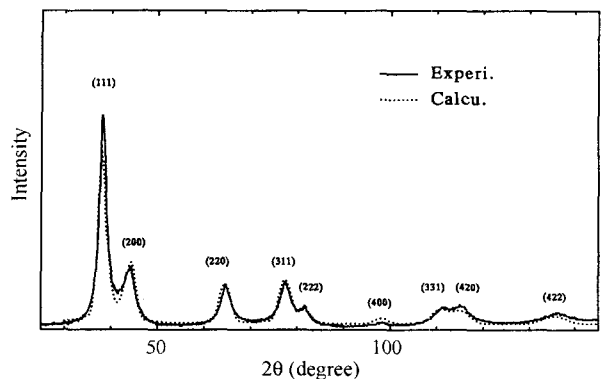


Fig. 8. Comparison of the observed and the calculated intensity of Au nano-particle with 4 nm size.

선은 계산에 의해 얻어진 산란강도이다. 그림에 표시한 두 개의 산란강도를 관찰하여 보면, 50°에서 110°까지의 범위에서는 두 개의 profile이 잘 일치하고 있지만, 저각측과 고각측에서는 두 개의 profile이 완전히 일치하지는 않는다. 이러한 불일치의 원인으로는, 저각의 경우 아마도 측정 X선의 빔폭이 넓어져 시료 표면의 충전 상태에 크게 영향을 받기 때문이라고 생각된다. 사실, 나노 미립자의 크기가 작아질수록 유리질 holder에 시료를 평활하게 충전시키기가 매우 어렵다. 고각에서의 불일치는 시료의 낮은 충전율에 기인되는 것으로 생각되어진다. 나노 미립자의 충전율은 bulk 시료에 비교하여 10% 이하에 지나지 않는다. 따라서, 이들 측정 상의 문제점을 고려한다면, 계산 산란강도와 측정 산란강도의 피크 위치, 높이, 반값폭, 백그라운드의 높이가 비교적 잘 일치하고 있다고 말할 수 있다. 즉, 이 결과는 증기급속응축법에 의해 제조된 4 nm의 금 나노 미립자의 표면 구조는 내부와 비교하여 거의 차이가 없다는 것을 의미하기도 한다.

이상의 실험결과로부터, 나노 미립자의 평균 입경이 감소함에 따라 미립자 표면의 소프트화 현상이 나타나기는 하지만, 본 제조 방법에서 사용되는 냉매가 나노 미립자의 내부 및 표면의 결정 구조에 영향을 미칠 정도로 큰 냉각 효과를 가지고 있지는 않다고 할 수 있다.

4. 결 론

금속 나노 미립자의 제조방법인 증기급속응축법에서는 금속 증기의 냉각 및 운반을 위하여 냉매가 사용되는데, 본 연구에서는 저온의 냉매가 미립자의 결정구조에 미치는 영향이 조사되었고, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 냉매의 종류가 나노 미립자의 결정구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 평균입경이 20 nm인 은 나노 미립자를 제조하였다. 제조된 나노 미립자의 격자상수는 냉매의 종류에 관계없이 bulk 시료의 격자상수와 거의 일치하였다. 또한, 어떤 냉매를 사용하여 얻은 나노 미립자에서도 어느 정도의 결정 내부 변형을 갖고 있었지만, 냉매의 종류에 관계없이 변형량은 동일하여 나노 미립자의 결정구조에 미치는 냉매의 영향은 관찰되지 않았다. 단지, 액체 질소와 액체 아르곤을 냉매로 하여 제조된 나노 미립자는 질소가스를 냉매로 하여 제조된 나노 미립자는 보다 더 독립적으로 분산되어 있는 구형의 미립자가 얻어졌다.

2) 나노 미립자의 입경 감소에 따른 결정구조에 미치는 냉매의 영향을 조사하기 위하여, 평균입경이 4, 8, 12 nm인 금 나노 미립자를 제조하였다. 제조된 나노 미립자의 격자상수는 평균입경에 관계없이 bulk 시료의 격자상수와 거의 일치하였고, 어떤 입경의 미립자도 결정 내부 변형을 갖고 있지 않았다. 또한, 평균입경의 감소

에 따라 나노 미립자의 표면 소프트화 현상에 의해 온도인자 B값이 증가했지만, X선 산란강도의 모델 계산 결과로부터 냉매의 냉각효과는 나노 미립자의 내부 및 표면 결정구조에 변화를 가져올 정도로 크지 않음을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터, 증기급속응축법에서 사용된 저온 냉매는 생성 나노 미립자의 내부 및 표면의 결정학적 구조에 크게 영향을 미치지 않는다는 사실을 알 수 있었고, 증기급속응축법이 독립 분산된 구형의 금속 나노 분말을 제조하기 위한 유용한 수단이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. Hayashi, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 1376 (1987).
2. N. Wada, J. Surf. Sci. Soc. Japan, **8**, 9 (1987).
3. A. Kato and Suyama, J. Surf. Sci. Soc. Japan, **8**, 20 (1987).
4. 三好忠顔, 日本化學會誌, **10**, 831 (1984).
5. E. Fuchita, M. Oda, S. Kashu, Proc. 7th ICVM Tokyo Japan, 831 (1982).
6. C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, J. Appl. Phys., **47**, 2200 (1976).
7. K. S. Mazdiyaski, R. T. Dolloff and J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., **52**, 523 (1969).
8. J. R. Thomas, J. Appl. Phys., **37**, 2914 (1966).
9. T. Shiosaki and A. Kawabata, Japan J. Appl. Phys., **10**, 153 (1971).
10. E. Buckle, P. Takiropoulos and K. C. Pointon, Inter. Metals Rev., **31**, 258 (1986).
11. T. Ohno, J. Cryst. Growth, **70**, 541 (1984).
12. Y. T. Yu and Y. Tsu, Materials Transaction, JIM, **33**, 1178 (1992).
13. Y. T. Yu and Y. Tsu, Materials Transaction, JIM, **34**, 809 (1993).
14. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., 350 (1977).
15. W. H. Hall, J. Inst. Met., **75**, 1127 (1950).
16. W. H. Hall, Proc. Phys. Soc., **A62**, 741 (1949).
17. J. Harada, S. Yao and A. Ichimiya, J. Phys. Soc. Japan, **48**, 1625 (1980).
18. K. Ohshima, S. Yatsuya and J. Harada, J. Phys. Soc. Japan, **50**, 3071 (1981).
19. N. Wada, J. Surf. Sci. Soc. Japan, **8**, 305 (1987).
20. 早川宗八郎, 粉體物性測定法, 朝倉書店, 7 (1973).
21. J. Harada and K. Ohshima, Surf. Sci., **106**, 51 (1981).
22. Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kaihuma and K. Kimoto, J. Phys. Soc. Japan, **38**, 899 (1975).
23. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., 138 (1977).
24. B. E. Warren, X-ray Diffraction, Dover Pub. Inc., 199 (1968).
25. B. E. Warren, X-ray Diffraction, Dover Pub. Inc., 117 (1968).
26. E. Matsubara, K. Okuda, Y. Waseda and T. Saito, Proc. 5th Topical Meeting Cryst. Growth Mech., 361 (1992).
27. International Tables for X-ray Crystallography Vol. IV, 71 (1974).