



- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/008181
- (22) 국제출원일: 2013년 9월 10일 (10.09.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0101089 2012년 9월 12일 (12.09.2012) KR
- (71) 출원인: 부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 609-735 부산시 금정구 부산대학교 63번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).
- (72) 발명자: 이재범 (LEE, Jae-Beom); 455-799 경기도 화성시 동탄공원로 21-40, 929 동 202호 (능동, 동탄푸른마을두산위브아파트), Gyeonggi-do (KR). 마오상 (MAO, Xiang); 627-706 경상남도 밀양시 삼랑진읍 삼랑진로 1268-50, 나노과학기술대학 나노응용공학과(부산대학교밀양캠퍼스), Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 김성현 (KIM, Sung-Hyun); 611-803 부산시 연제구 중앙대로 1255, 2층 (거제동) 아너스특허법률사무소, Busan (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

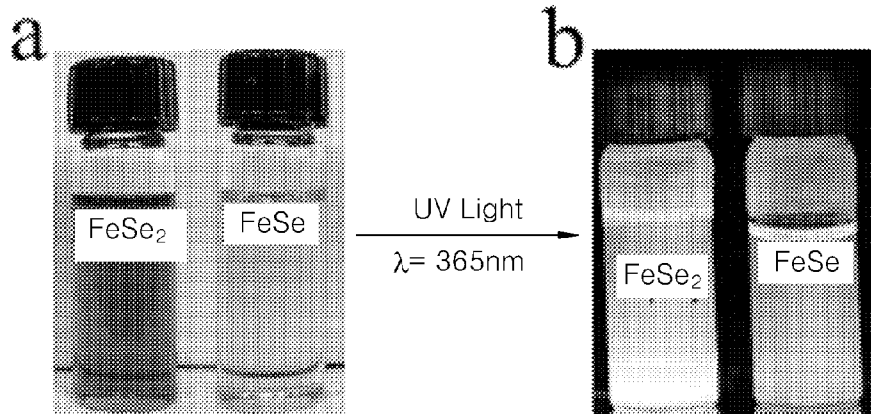
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: IRON CHALCOGENIDE NANOCOMPOSITE AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 철 칼코게나이드 나노복합체 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an iron chalcogenide nanocomposite and a method for preparing the same, and more specifically, to an iron chalcogenide nanocomposite having photoluminescence characteristics and a method for preparing an iron chalcogenide nanocomposite, comprising the steps of: (a) forming a Fe solution by dissolving a Fe precursor in an organic solvent; (b) forming a chalcogen solution by dissolving a chalcogen powder or a chalcogen precursor in an organic solvent; (c) dropping the Fe solution into the chalcogen solution so as to prepare a mixture solution in which an iron chalcogenide is formed; and (d) purifying the iron chalcogenide from the mixture solution.

(57) 요약서: 본 발명은 철 칼코게나이드 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 광루미네선스 특성을 가지는 철 칼코게나이드 나노복합체와, (a) 유기용매에 Fe 전구체를 용해시켜 Fe 용액을 형성하는 단계; (b) 유기용매에, 칼코젠 분말 또는 칼코젠 전구체를 용해시켜 칼코젠 용액을 형성하는 단계; (c) 상기 Fe 용액을 상기 칼코젠 용액에 적상주입하여 철 칼코게나이드가 형성된 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 혼합용액으로부터 철 칼코게나이드를 정제하는 단계;를 포함하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 철 칼코게나이드 나노복합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 광루미네선스 특성을 갖는 철 칼코게나이드 나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전이금속 칼코겐화물(칼코게나이드)은 열전, 자성반도체, 초전도체, 양자점, 센서와 광전변환소자를 포함하는 다양한 응용에 쓰이는 독특한 구조와 전기적 특성 때문에 주목되고 있다. 상당한 수의 고품질 금속 칼코겐화 나노구조는 콜로이드 합성법으로 제조되어왔고, 종래 대부분 연구는 CdSe, CdS, ZnS, ZnSe, CdTe, CdSe, ZnS, Ag₂Se, NiSe, Ag₂S와 같은 2-4 반도체 나노구조에 중점을 두었고 그들의 광학적 특성을 조사하였다.
- [3] 그러나 다른 잠재적인 반도체 금속 칼코겐화 나노구조에 관해 특히 합성단계에서 상-선택성 문제를 가지는 물질에 대해서는 최근에야 연구가 이루어지고 있다. 그 예로서 철 셀렌화물은 FeSe와 FeSe₂의 두 가지 화학량론적 상을 가진다. FeSe는 사각형 또는 육각형으로 결정체를 이루는 반면 FeSe₂는 정육면체나 사방정계(백철석 모양) 구조로 결정체를 이룬다. 두 가지 상 모두 Fe²⁺ 이온을 포함하는 상-선택적 합성이 시도되고 있다. 이러한 철 셀렌화물은 직접적인 밴드갭(1.23eV)을 가지며 우수한 전도성, 광학적, 전기적, 자기적 성질을 가지고 있고, 반도체 또는 심지어 강자성/페리자성 금속의 특성을 가진 초전도체가 될 수도 있다. 예를 들어 PbO형의 FeSe는 오로지 50.6~51.0%의 좁은 합성구간에서 존재한다. 철 요소는 매우 정확한 구성과 특정 구조특징을 가질 때 초전도체가 된다고 알려져 있다. NiAs형의 FeSe는 또한 아주 혼치않은 1:1 Fe-Se 화합물로 42.0~50.5%의 합성구간에서 존재하며 이는 초전도체가 아니다. 그러나 현재까지는 몇 안 되는 종류의 철 셀렌화물이 알려져 있을 뿐이고, PbO형의 FeSe 나노입자 합성을 위한 많은 노력들이 있었음에도 불구하고 반도체 철 칼코겐화 나노구조의 광학 특성에 대한 다른 잠재성에 대한 연구는 부족한 실정이며, 더욱이 높은 광루미네선스 특성을 가지는 철 칼코겐화 나노복합체의 합성은 이루어진 바 없는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 이에 본 발명에서는, 광루미네선스 특성을 가지는 철 칼코게나이드 나노복합체를 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.
- [5] 또한, 본 발명은 철 칼코게나이드 나노복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 해결과제로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은
- [7] 일 양태로서, 광루미네선스 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체에 관한 것이다.
- [8] 다른 양태로서, 본 발명은
- [9] (a) 유기용매에 Fe 전구체를 용해시켜 Fe 용액을 형성하는 단계;
- [10] (b) 유기용매에, 칼코젠 분말 또는 칼코젠 전구체를 용해시켜 칼코젠 용액을 형성하는 단계;
- [11] (c) 상기 Fe 용액을 상기 칼코젠 용액에 적상주입하여 철 칼코게나이드가 형성된 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- [12] (d) 상기 혼합용액으로부터 철 칼코게나이드를 정제하는 단계;를 포함하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [13] 상술한 바와 같이 본 발명의 철 칼코게나이드 나노복합체는 중금속이 포함되지 않아도 높은 광루미네선스 특성을 가짐으로써 광루미네선스 물질에 대해 환경친화적인 대체물로서 고려될 수 있는 것으로 판단되며, 반도체를 비롯한 다양한 분야에 응용될 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명에 따른 철 칼코게나이드 제조방법은 다른 금속 칼코게나이드 합성방법에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{FeSe}_x(x=1,2)$ 의 합성방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [15] 도 2는 (a) FeSe 와 FeSe_2 나노입자 용액; (b) 나노입자의 광루미네선스 사진을 나타낸 것이다.
- [16] 도 3은 (위) FeSe 와 FeSe_2 의 TEM-EDX 분석결과; (아래) FeSe (검정 곡선, 아래)와 FeSe_2 (빨강 곡선, 위)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- [17] 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 합성된 FeSe 의 크기분포 히스토그램을 나타낸 것이다.
- [18] 도 5는 본 발명의 일 실시예에서 합성된 FeSe_2 의 크기분포 히스토그램을 나타낸 것이다.
- [19] 도 6은 FeSe 와 FeSe_2 의 TEM사진((a) FeSe (b) FeSe_2 (삽입도는 STEM사진, 스케일바는 200nm)); HRTEM 사진((c) FeSe (d) FeSe_2)을 나타낸 것이다.
- [20] 도 7은 a, b, c) FeSe 나노복합체의 TEM 사진 (각각 $+60^\circ, 0^\circ, -51^\circ$ 에서 X 축 참조); (d, e, f) FeSe_2 나노복합체의 TEM 사진 (각각 $+57^\circ, 0^\circ, -54^\circ$); 1)~6) FeSe 나노복합체의 다른 시야 각에서의 3D TEM 형태학적 이미지; 7)~12) FeSe_2 나노복합체의 다른 시야 각에서의 3D TEM 형태학적 이미지를 나타낸 것이다.
- [21] 도 8 내지 도 11은 가열시간(합성 공정)에 따른 FeSe (좌), FeSe_2 (우) 나노복합체의 TEM 사진을 나타낸 것으로, 각각 0h, 0.5h, 1h, 1.5h일 때의 TEM

사진을 나타낸 것이다.

- [22] 도 12는 FeSe의 질소가스 내에서 열중량분석(TGA) 특성을 나타낸 것이다.
- [23] 도 13은 FeSe₂의 질소가스 내에서 열중량분석(TGA) 특성을 나타낸 것이다.
- [24] 도 14는 FeSe, FeSe₂의 UV 와 PL 세기를 나타낸 것이다.
- [25] 도 15는 병에 담긴 FeSe(우), FeSe₂(좌)의 형광사진을 나타낸 것이다.
- [26] 도 16은 FeSe, FeSe₂의 형광수명 분광기 스펙트라를 나타낸 것이다.
- [27] 도 17은 합성된 FeSe, FeSe₂ 나노복합체의 $h\nu$ 에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의존성을 나타낸 것이다.
- [28] 도 18은 반응 시간을 다르게 하여(0.5, 2시간) 측정한 FeSe의 흡광도와 형광 스펙트라를 나타낸 것이다.
- [29] 도 19는 반응 시간을 다르게 하여(0.5, 2시간) 측정한 FeSe₂의 흡광도와 형광 스펙트라를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 본 발명은 일 양태로서 광루미네선스 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체에 관한 것이다.
- [31] 바람직하게는 상기 나노복합체는 NiAs형 상 결정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [32] 또한 바람직하게는 상기 칼코젠은 S, Se 또는 Te인 것으로, 더욱 바람직하게는 상기 철 칼코게나이드는 FeSe 또는 FeSe₂이다.
- [33] 다른 양태로서 본 발명은, 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법에 관한 것으로서, (a) 유기용매에 Fe 전구체를 용해시켜 Fe 용액을 형성하는 단계; (b) 유기용매에, 칼코젠 분말 또는 칼코젠 전구체를 용해시켜 칼코젠 용액을 형성하는 단계; (c) 상기 Fe 용액을 상기 칼코젠 용액에 적상주입하여 철 칼코게나이드가 형성된 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 혼합용액으로부터 철 칼코게나이드를 정제하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 본원발명은 두 개의 다른 용액인 철 용액과 칼코젠 용액을 각각 준비한 다음 열상주입방법을 적용하여 혼합용액을 제조함으로써 철 칼코게나이드를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [34] 따라서 바람직하게는 상기 (a)단계 또는 (b)단계의 상기 유기용매가 100~140°C로 가열되는 것을 특징으로 한다.
- [35] 이 때, 유기 용매는, 에테르계 화합물(C_nOC_n, C_n:탄화수소, 4≤n≤30), 탄화수소류(C_nH_{2n+2}, 7≤n≤30), 불포화 탄화수소류(C_nH_{2n}, 7≤n≤30) 및 유기산(C_nCOOH, C_n:탄화수소, 5≤n≤30)으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [36] 더욱 바람직하게는, 상기 에테르계 화합물은, 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 알킬포스핀(alkylphosphine), 옥틸 에테르(octyl ether), 벤질 에테르(benzyl ether) 및 페닐 에테르(phenyl ether)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택될 수 있다. 또한 상기 탄화수소류는, 헥사 데칸, 헵타 데칸 및 옥타 데칸으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것이

바람직하다. 또한 상기 불포화 탄화수소류는, 옥테인, 헵타데세인 및 옥타데세인으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것이 바람직하다. 또한 상기 유기산은, 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(mysteric acid) 및 헥사데카노익산(hexadecanoic acid)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것이 바람직하다.

[37] 또한 본 발명에 있어서 바람직하게는 상기 (c) 단계는, 상기 Fe 용액을 상기 칼코겐 용액에 적상주입한 후, 혼합된 용액을 250~400°C에서 가열하여 철 칼코게나이드가 형성된 혼합용액을 제조하는 것을 특징으로 한다. 이는 칼코겐 또는 칼코겐 전구체, 철 이온 등의 전구요소가 높은 휘발성을 가지므로 균일하게 조직화된 복합체 형성을 위해서는 상기 온도범위로 가열하는 것으로, 본 발명의 일 실시예에서는 330°C에서 가열하도록 하였다.

[38] 또한 바람직하게는, 상기 (c) 단계에서 계면활성제를 첨가·혼합하여 제조할 수 있는데, 원하지 않는 침전을 피하고 쉽게 최종 산물을 모으기 위해서는, 올레일아민, 옥타데실아민, 트리옥틸포스파인과 같은 다목적 계면활성제가 아니라, 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(mysteric acid) 및 헥사데카노익산(hexadecanoic acid)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 유기산인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 계면활성제를 이용할 경우 기존의 다목적 계면활성제를 사용하는 합성법과 달리 높은 온도에서 유리 플라스크의 내부 벽에서 최종산물을 쉽게 모을 수 있게 된다.

[39] 또한 바람직하게는, 상기 Fe 전구체와, 칼코겐 또는 칼코겐 전구체는 1:1~2의 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 바, 이러한 전구요소의 양을 조절함으로써 다른 형태의 광루미네선스 특성을 가지는 철 칼코게나이드를 형성할 수 있게 되는 것이다.

[40] 이 때, 상기 칼코겐은 S, Se 또는 Te이며, 더욱 바람직하게는 상기 철 칼코게나이드는 FeSe 또는 FeSe₂이다.

발명의 실시를 위한 형태

[41] 이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하려는 것이며, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되지는 않는다.

[42] <실시예>

[43] 재료:

[44] 아세트산 철(II) (Fe (acac)₂), 로다민B (RhB 98%), 셀레늄 분말(Se 평균직경, 100mesh), 옥타데센(ODE, 98%), 올레산(OA, 98%) 및 올레일아민 (OLA, technical grade 98%) (Sigma-Aldich)(용액에 OA와 OLA를 첨가하기 전에 O₂를 제거하기 위해서 상온에서 2시간 동안 진공에서 흡입하여 준비하였다.)

[45] 장치:

- [46] 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)사진과 에너지 분산 스펙트럼(EDS)은 200 kV 전압에서 가속되어 작동하는 JEOL (JEM-3010, Boston, USA)을 이용하였다.
- [47] TEM분석을 위한 시료는 헥산이나 톨루엔 안에서 나노구조 용액을 묽혀 초미세 카본 코팅된 구리 그리드 위에 드롭-캐스팅에 의해 준비되었다. 3차원 각도의 TEM (3D-TEM)은 TEM 필드 (EM912Ω, Carl zeiss, Germany) operating at 120kV)에서 전자 형태를 통해 특성을 나타냈다. 모든 BF(밝은 장)-TEM 사진은 제로손실로 여과된 사진으로 얻었다.
- [48] 주사전자현미경(SEM) 사진은 20 KV의 전압에서 Hitachi S-4700로 얻었다.
- [49] XRD 분석 시료는 Cu-K α 방사선 유리 기관 위에 FeSe_x(x=1,2) 나노구조 용액을 드롭-캐스팅 또는 딥 코팅으로 수집하였다.
- [50] 형광 현미경 사진은 콜로이드 용액의 한 방울을 유리 기관에 증착하여 커버슬립으로 덮어서 사용하였다(Leica, Heidelberg, Germany).
- [51] PL(photoluminescence) 세기는 형광분광기(Hitachi F-7000, Japan)로 측정하였다.
- [52] 나노복합체의 흡광도는 UV/Vis 분광기(Scinco, S310, Korea)로 측정되었다.
- [53] 각 시료의 형광 수명(τ)은 발광다이오드(TM-200 LED strobe Lifetime spectrophotometer 3113, PTI Inc., USA)를 사용하여 380nm 들뜸 파장에서 측정되었다.
- [54] FeSe_x(x=1,2)나노복합체의 제조:
- [55] 모든 합성은 스텝 라인 장치를 사용하였다. 목이 3개인 둥근플라스크를 히팅 맨틀(EMA 1000/CEB1, Barnstead/ Electrothermal, Britain)에 둔 후, 하나의 목은 응축기에 연결하고 다른 두 개는 막으로 봉하며, 온도는 맨틀 히팅 시스템으로 조절되도록 하였다.
- [56] FeSe_x(x=1)의 합성
- [57] 먼저, 0.04 mM의 Fe(acac)₃, 2mL OA 및 7mL ODE를 상온에서 혼합한 후 120°C에서 2시간동안 가열하여, 최종적으로 제조된 용액은 모두 잘 용해되었고 그 색은 짙은 적색이 되었다. 이 용액은 A용액으로 표시하였다.
- [58] 다음으로 1mL ODE와 0.04 mM의 Se 미세분말을 다른 분리되어있는 플라스크에 섞고 금속 이온이 용액에 완전히 용해되도록 진공-펌프에서 120°C를 유지하여 0.5시간동안 둔 후, 플라스크 내에서 원치 않는 산화를 방지하기 위해 합성반응의 나머지를 질소기체로 제거하였다. 이 용액은 B용액으로 표시하고 330°C에서 1시간 이상 가열하고, 온도를 내려 120°C에서 1시간 이상 유지하도록 하면, Se 분말이 ODE에 완전히 용해되기 때문에 색깔은 점차 무색으로 변하게 된다.
- [59] 이후, 주사기로 계산된 양의 상기 B용액을, 강하게 교반하면서 빠르게 A용액에 주입하여 혼합하면, 혼합된 용액(AB 혼합용액)은 다시 점진적으로 무색으로 변하게 된다(도 2a 참고). 0.5시간 경과 후 온도가 110°C로 감소하고, 다시 20분 동안 진공에 둔 후, 상기 AB 혼합용액을 다시 330°C에서 2시간 가열하였다. 그 다음, 반응 히팅 맨틀을 제거하고 상온에서 AB혼합용액을 식히기 위해 반응

관을 연결하고, 최종 AB혼합용액을 시험관에 옮긴 후, 여기에 5mL의 헥산과 15mL의 에탄올을 더한 후, 혼합물을 8500rpm에서 0.5시간동안 원심분리시켰다. 깨끗한 상청액을 버리고 침전물을 다시 헥산에 분산시킨 다음, 최종산물을 여러 번 정제하고 헥산에 분산시켜 FeSe를 얻었다.

[60] FeSe_x(x=2)의 합성

[61] AB혼합용액 제조시 2mL의 B용액을 더한 것을 제외하고는 상기 FeSe_x(x=1)와 동일한 방법으로 합성하였다.

[62] 결과

[63] 도 1에 상기 합성과정을 개략적으로 나타내었다. 이하, 도면을 참고하여 상기 합성된 나노복합체 FeSe_x(x=1, 2)에 대한 결과를 설명하기로 한다.

[64] 도 2는 상기 실시예에 의하여 합성된 나노복합체의 사진을 나타낸 것으로, B용액에 A용액을 적상주입한 후, 혼합용액을 가열하는 동안 최종적으로 FeSe_x(x=1, 2)가 형성됨을 용액의 색이 노르스름한 색 또는 황갈색이 되는 것으로 변화됨을 관찰할 수 있었고(a), 합성된 FeSe_x(x=1, 2)는 365nm파장의 자외선을 쬔었을 때 광루미네선스 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다(b).

[65] 도 3은 상기 실시예에 의하여 합성된 FeSe, FeSe₂의 TEM-EDX 분석결과(위)와 XRD패턴(아래)을 나타낸 것으로, 특히 TEM-EDX 분석결과 합성된 나노복합체의 원소비(Fe:Se)가 각각 1:1.05 와 1: 2.17임을 확인할 수 있었다. 이는, FeSe_x(x=1, 2)의 합성에 있어 전구체 요소의 몰비가 나노복합체의 구성을 결정함을 의미하는 것이다. 또한, 상기 XRD 패턴을 보면 FeSe (JCPDS 03-0533)와 FeSe₂(JCPDS21-0432) 각각에 대한 모든 회절 피크는 기준 결정구조 형태와 잘 연관이 되어있는 바, FeSe₂나노입자의 회절 피크가 FeSe 나노입자보다 강하고 더 구분 가능한 형태를 보임을 확인할 수 있다. 이는 나노복합체의 결정도에 기인한 것으로, 이러한 결정도는 Se 전구체 양이 증가하면서 매우 향상되므로, Se전구체의 양이 합성된 최종산물뿐만 아니라 결정도를 결정할 수 있는 것을 의미하는 것으로 판단된다.

[66] 도 4 및 도 5는 각각 합성된 FeSe, FeSe₂의 크기 분포를 나타낸 것으로, FeSe나노복합체의 평균크기는 FeSe₂나노복합체보다 약간 큰 것을 확인할 수 있었다. 나노복합체의 직경은 FeSe는 36±4.1 nm, FeSe₂는 32±5.3 nm이었다. 일반적으로 나노물질의 결정도는 반응에서 전구체의 상변화 또는 가열조건(온도, 가열 시간) 으로부터 결정되는데, 상기 결과로부터 균일한 크기분포를 가지며 두 나노복합체는 핵생성, 결정성장단계에 있어서 같은 조건에서 합성되었으므로, 이러한 크기 차이는 Se요소의 양과 합성과정 동안의 상 분리 기전으로부터 발생한 것으로 판단된다. 아울러, 상기 실시예에서 가열과정은 정확히 같은 조건에서 조절되었기 때문에 혼합에서 사용된 Se전구체의 양이 결정도를 향상하는 데 중요 요소인 것으로 판단된다.

[67] 도 6은 합성된 FeSe, FeSe₂의 결정구조를 투과전자현미경(TEM), 주사투과전자현미경 및 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)으로 확인한

결과를, 도 7은 3차원 투과 전자 현미경(3D-TEM)으로 확인한 결과를 나타낸 것으로, 육각형 구조의 상 결정을 나타냄을 확인할 수 있었다. 도 6의 c 와 d 내에 표기된 하얀 선은 나노입자 결정 성장에 따른 인접한 격자간의 간격을 나타내며 이를 통해 각각의 내부 평면이 FeSe (002), FeSe₂ (011) 거리에 해당한다는 것을 알 수 있다.

[68] 도 8 내지 도 11은 각 합성단계에서 나노복합체가 성장하는 일련의 TEM 사진을 나타낸것으로, 이러한 복합과정을 통한 최종 생산물은 육각형 구조의 형태 육각형 NiAs형 상 결정에 해당하며, FeSe와 FeSe₂사이의 구조적 차이가 있는 것은, 다른 양의 요소와 연관되어있는 것으로 판단된다.

[69] 도 12 및 도 13은 FeSe, FeSe₂의 질소 가스 내에서 열 중량분석(TGA) 특성을 나타낸 것으로, 상온에서부터 600°C(FeSe)와 800°C(FeSe₂)까지 1분에 15°C씩 증가시키며 열 중량분석의 결과, 분해 시작 온도는 각각 대략 155°C와 247°C이고 분해 완료 온도는 대략 각각 605°C와 807°C였으며, 최종 분해 산물에서 80% 정도의 질량손실이 있었다. 이러한 분해과정을 비교하면, FeSe₂ 나노복합체는 FeSe나노복합체보다 더 안정하다는 것을 의미한다.

[70] 도 14 내지 도 17은 FeSe, FeSe₂ 나노복합체의 광학, 전기적 특성을 나타낸 것으로, 도 14를 참고하면, 흡수밴드(a)는 약 300nm 파장 피크에서 관찰되었으며 n-헥산 용액 내 상온에서 FeSe와 FeSe₂ 나노복합체의 강한 광루미네선스(PL)밴드는 각각 447nm와 462nm 파장 피크에서 측정되었다. 도 15에는 병에 든 나노입자용액의 형광 사진을 나타내었는 바, 이는 FeSe_x의 다른 종류와 상관없이 강한 루미네선스의 FeSe_x 나노복합체임을 보여주는 것이다. 도 16을 참고하면, 주로 나노복합체의 크기 분포에 기여하는 100nm의 반전치전폭을 가지며 대역폭은 상대적으로 날카로운 것을 확인할 수 있고, 표준물질로 로다민B를 사용했을 때 각 나노복합체의 양자 수율은 대략 20% (FeSe)와 16% (FeSe₂)이다. 또한 각 나노복합체의 형광 수명(τ)은 각각 3.07±0.023 ns (FeSe)와 2.54±0.018 ns (FeSe₂)이다. 나노입자의 광학적 관찰을 기본으로 하여 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 대 $h\nu$ 의 관계를 사용함으로써 나노입자의 대역폭을 추정하였다. α 는 흡광도, h 는 플랑크상수, ν 는 주파수이다(도 17). 이는 FeSe_x의 에너지 대역폭이 2.25~2.51 eV의 범위임을 의미하며 참조보다 약간 더 넓은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 나노크기효과와 결정 구조로부터 발생한 것일 것으로 사료된다.

[71] 도 18 및 도 19는 FeSe, FeSe₂의 나노입자 성장과정에서 PL특성을 조사한 결과를 나타낸 것으로, 반응시간에 따라 점진적인 PL스펙트라의 적색이동이 나타났는 바, 나노입자의 성장에 해당함을 의미한다.

[72] 상술한 바와 같이 본 발명에 의하여 제조된 FeSe_x(x=1,2) 나노 복합체는 각각 447nm, 462nm의 피크파장에서 높은 형광과 30nm정도의 직경을 가지는 새로운 결정 특성을 보였으며 이는 2.25~2.15 eV의 대역에 해당함을 확인할 수 있었는 바, 중금속(Cd, Pb) 없이도 높은 루미네선스를 나타내므로 광루미네선스 물질에 대해 환경친화적인 대체물질로서 고려될 수 있는 것으로 판단된다.

산업상 이용가능성

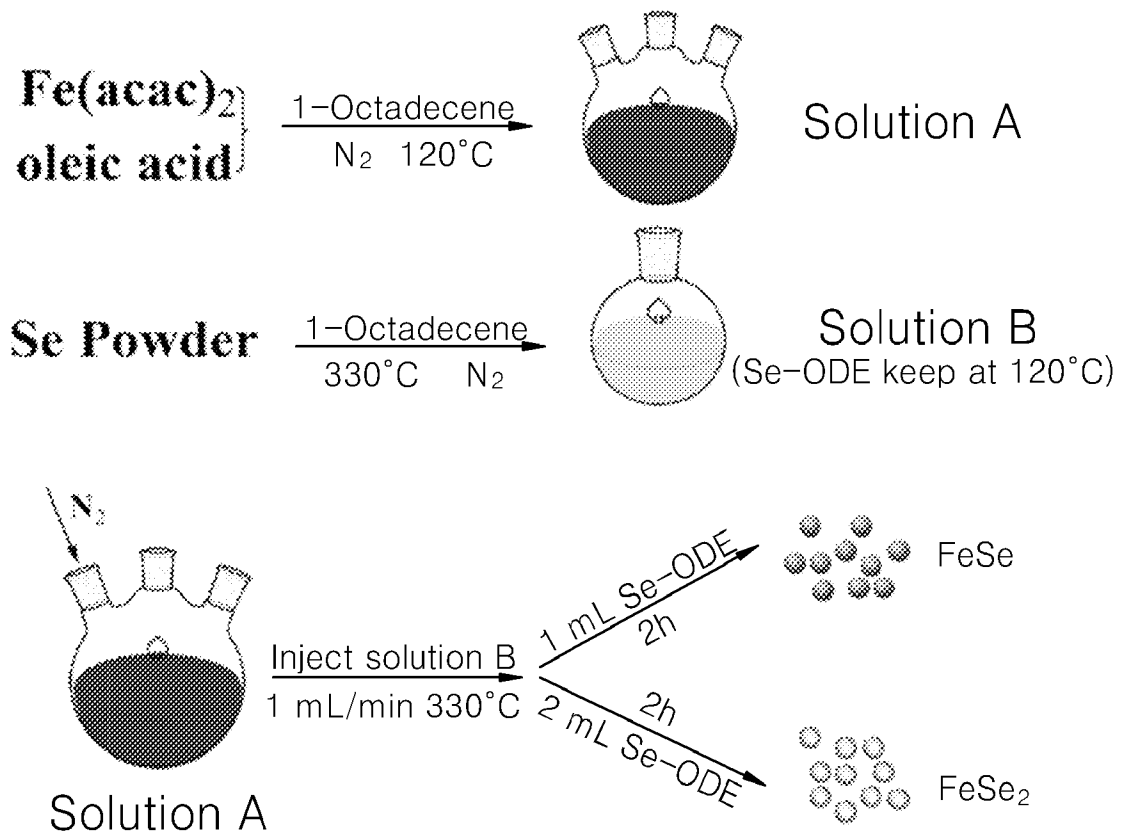
- [73] 본 발명에 의하여 제조되는 나노복합체는 중금속 없이도 높은 광루미네선스를 나타내는 바 환경친화적인 광루미네선스 물질로 대체될 수 있고, 합성된 나노복합체는 반도체 나노입자의 더 나은 밴드갭 공학에 유용할 것으로 사료된다. 더욱이 합성적 접근은 다른 금속 칼코겐화물의 합성을 조절하는 것에도 엄청난 잠재력을 가질 것으로 기대된다.

청구범위

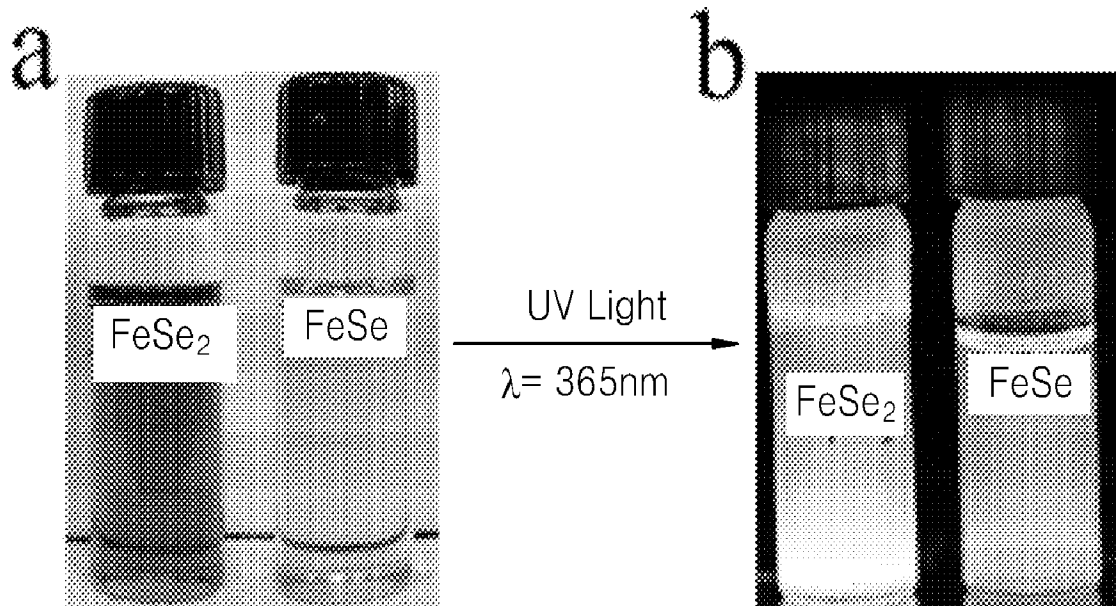
- [청구항 1] 광루미네선스 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 나노복합체는 NiAs형 상 결정을 갖는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 칼코젠은 S, Se 또는 Te인 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 철 칼코게나이드는 FeSe 또는 FeSe₂인 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체.
- [청구항 5] (a) 유기용매에 Fe 전구체를 용해시켜 Fe 용액을 형성하는 단계;
(b) 유기용매에, 칼코젠 분말 또는 칼코젠 전구체를 용해시켜 칼코젠 용액을 형성하는 단계;
(c) 상기 Fe 용액을 상기 칼코젠 용액에 적상주입하여 철 칼코게나이드가 형성된 혼합용액을 제조하는 단계; 및
(d) 상기 혼합용액으로부터 철 칼코게나이드를 정제하는 단계;를 포함하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 (a)단계 또는 (b)단계의 상기 유기용매가 100~140°C로 가열되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서,
상기 (a)단계 또는 (b)단계의 유기 용매는, 에테르계 화합물(C_nOC_n, C_n:탄화수소, 4≤n≤30), 탄화수소류(C_nH_{2n+2}, 7≤n≤30), 불포화 탄화수소류(C_nH_{2n}, 7≤n≤30) 및 유기산(C_nCOOH, C_n:탄화수소, 5≤n≤30)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 에테르계 화합물은, 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 알킬포스핀(alkylphosphine), 옥틸 에테르(octyl ether), 벤질 에테르(benzyl ether) 및 페닐 에테르(phenyl ether)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서,

- 상기 탄화수소류는, 헥사 데칸, 헵타 데칸 및 옥타 데칸으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 10] 제 7 항에 있어서,
상기 불포화 탄화수소류는, 옥테인, 헵타데세인 및 옥타데세인으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 11] 제 7 항에 있어서,
상기 유기산은, 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(myseric acid) 및 헥사데카노익산(hexadecanoic acid)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제 7 항에 있어서,
상기 (c) 단계는, 상기 Fe 용액을 상기 칼코젠 용액에 적상주입한 후, 혼합된 용액을 250~400°C에서 가열하여 철 칼코게나이드가 형성된 혼합용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 복합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제 7 항에 있어서,
상기 (c)단계에서 계면활성제를 첨가·혼합하는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 계면활성제는 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(myseric acid) 및 헥사데카노익산(hexadecanoic acid)으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 유기산인 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 15] 제 7 항에 있어서,
상기 Fe 전구체 및 칼코젠 전구체는 1 : 1~2의 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 16] 제 7 항에 있어서,
상기 칼코젠은 S, Se 또는 Te인 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.
- [청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 철 칼코게나이드는 FeSe 또는 FeSe₂인 것을 특징으로 하는 철 칼코게나이드 나노복합체의 제조방법.

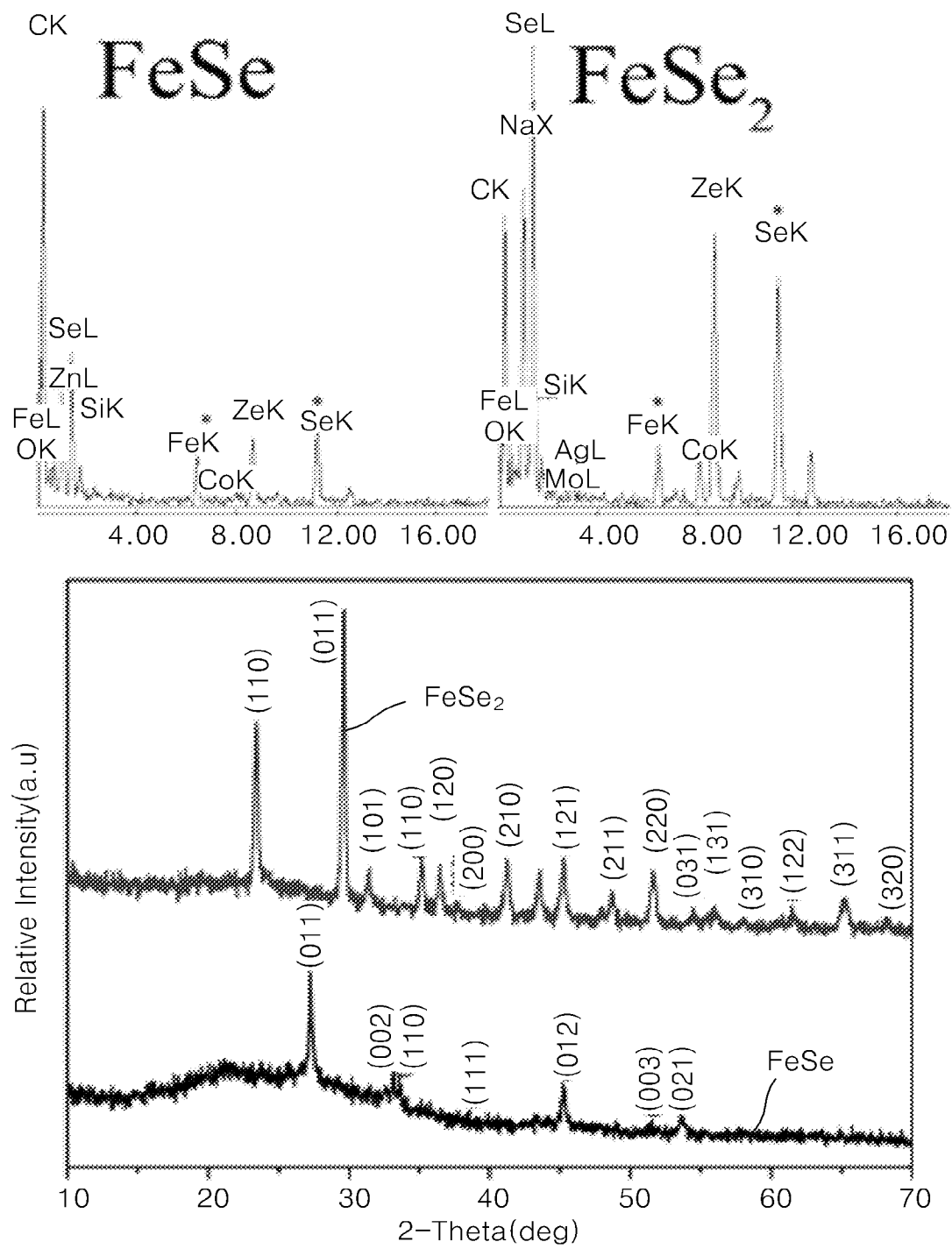
[Fig. 1]



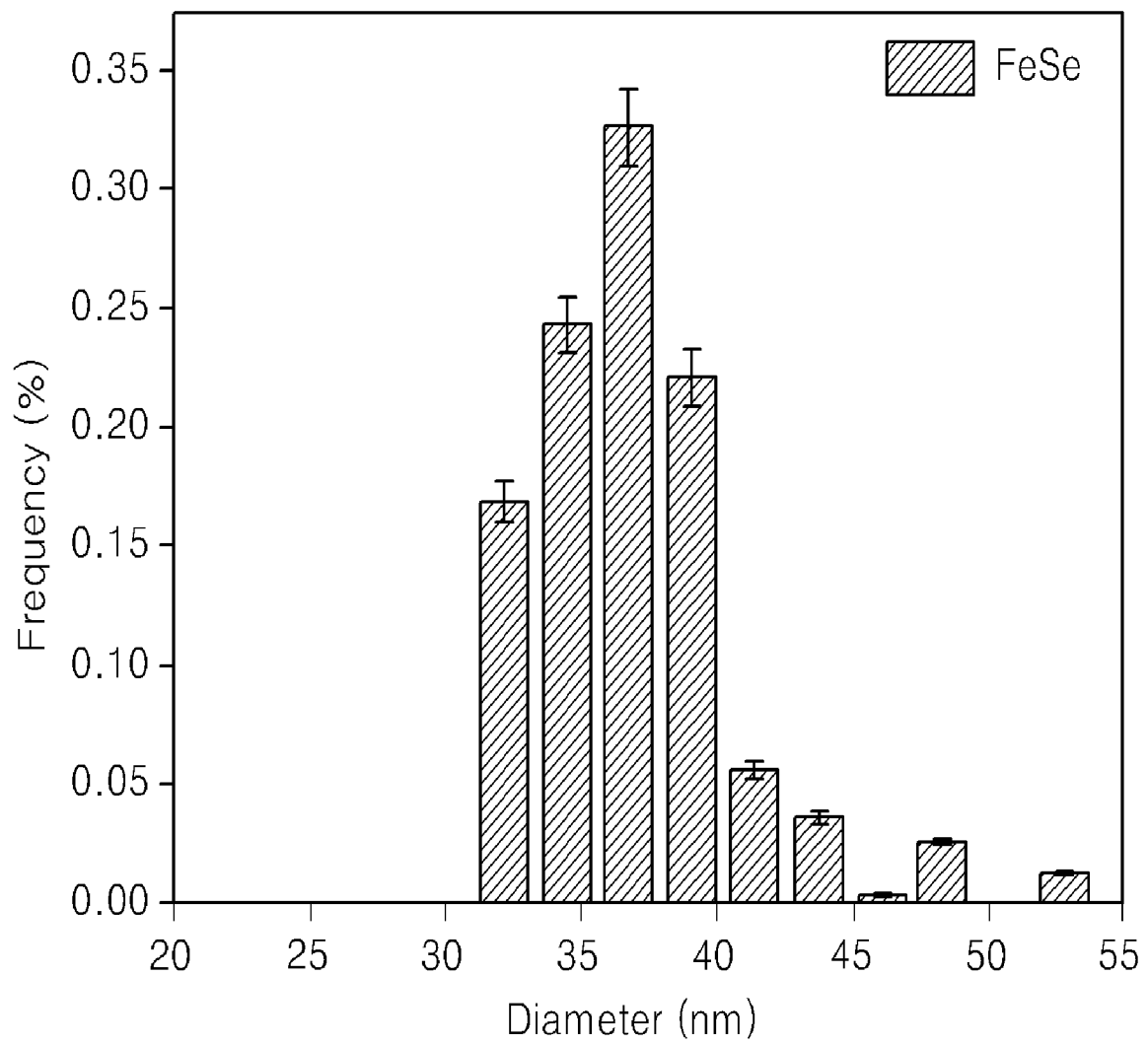
[Fig. 2]



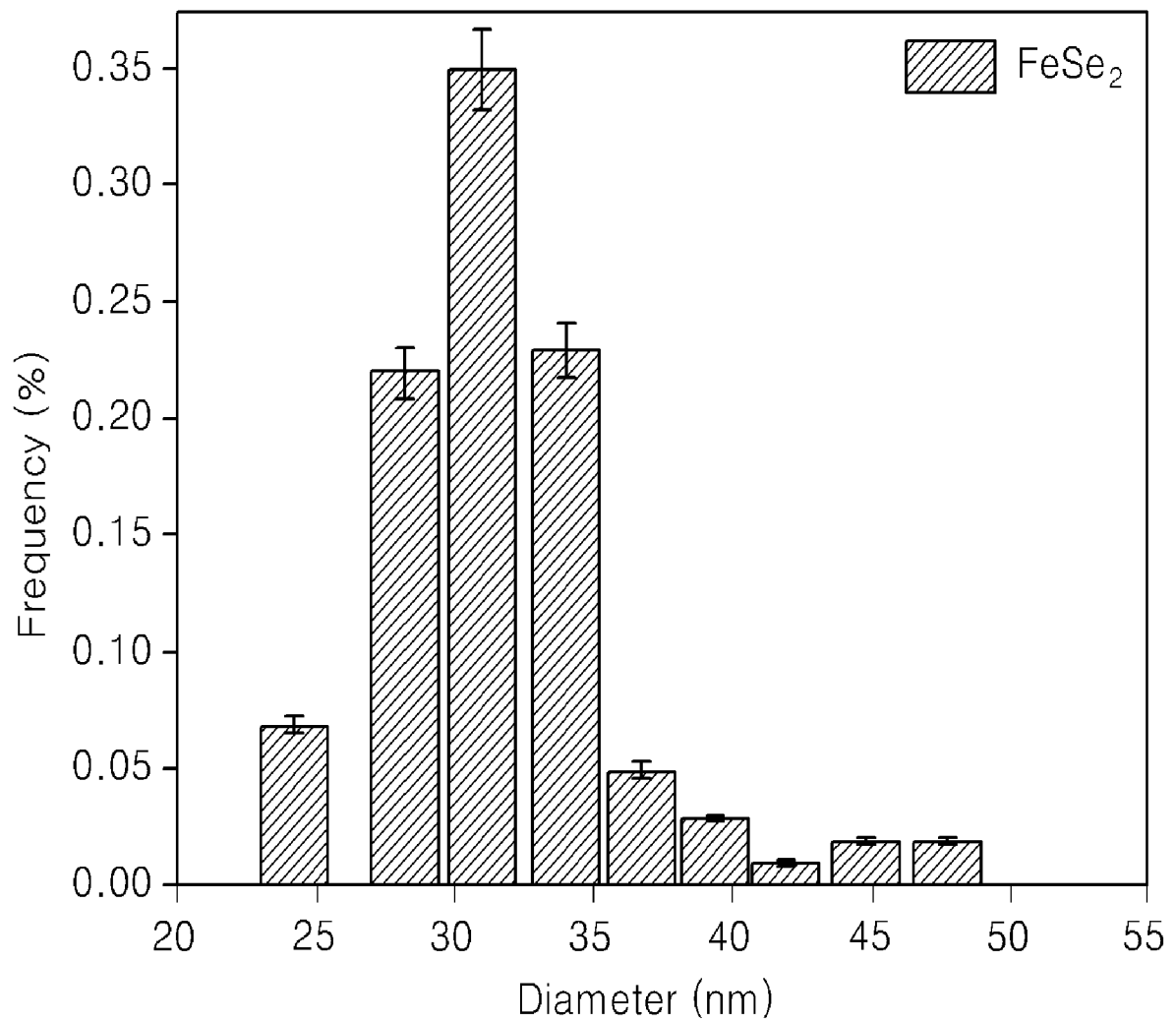
[Fig. 3]



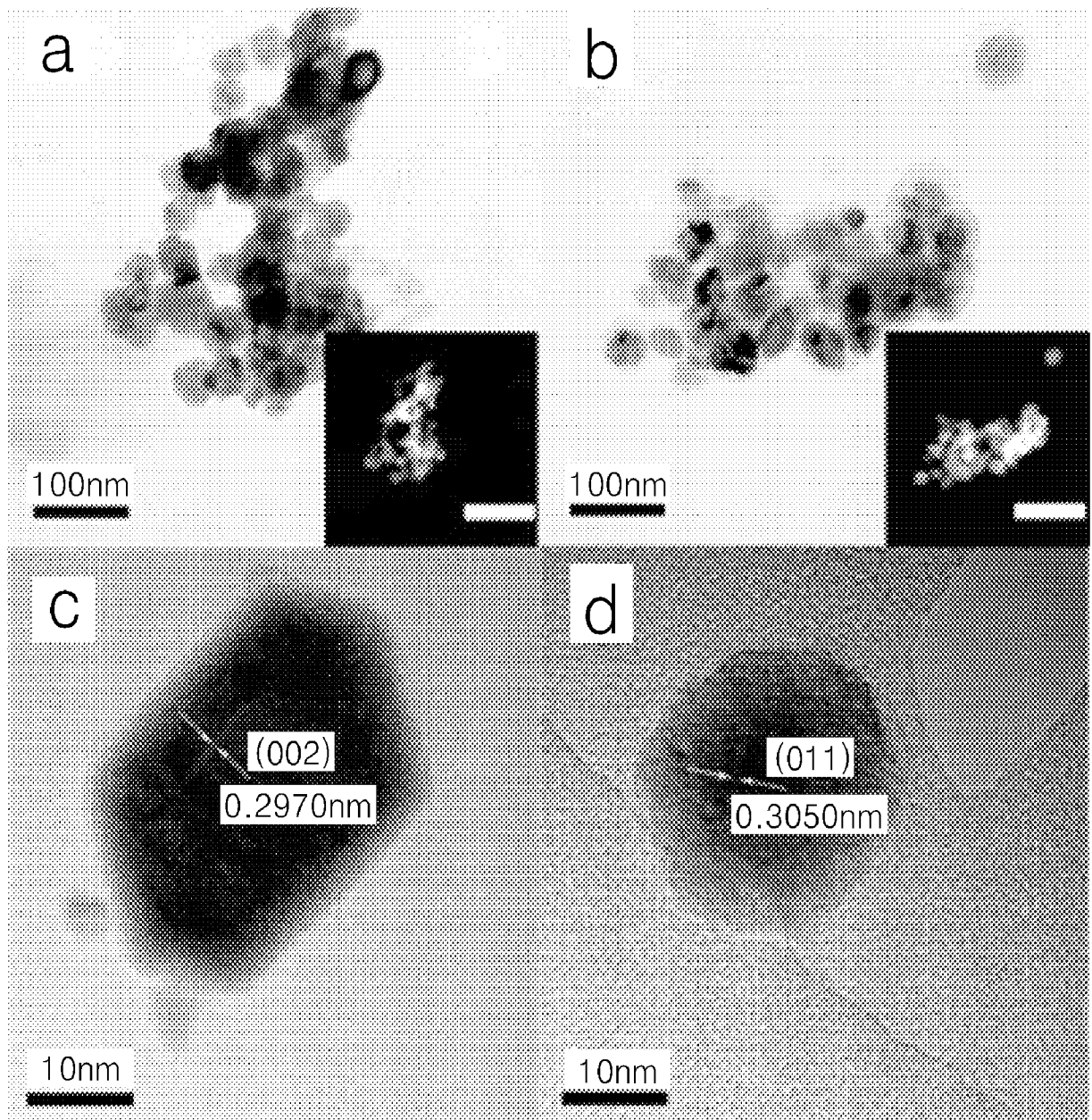
[Fig. 4]



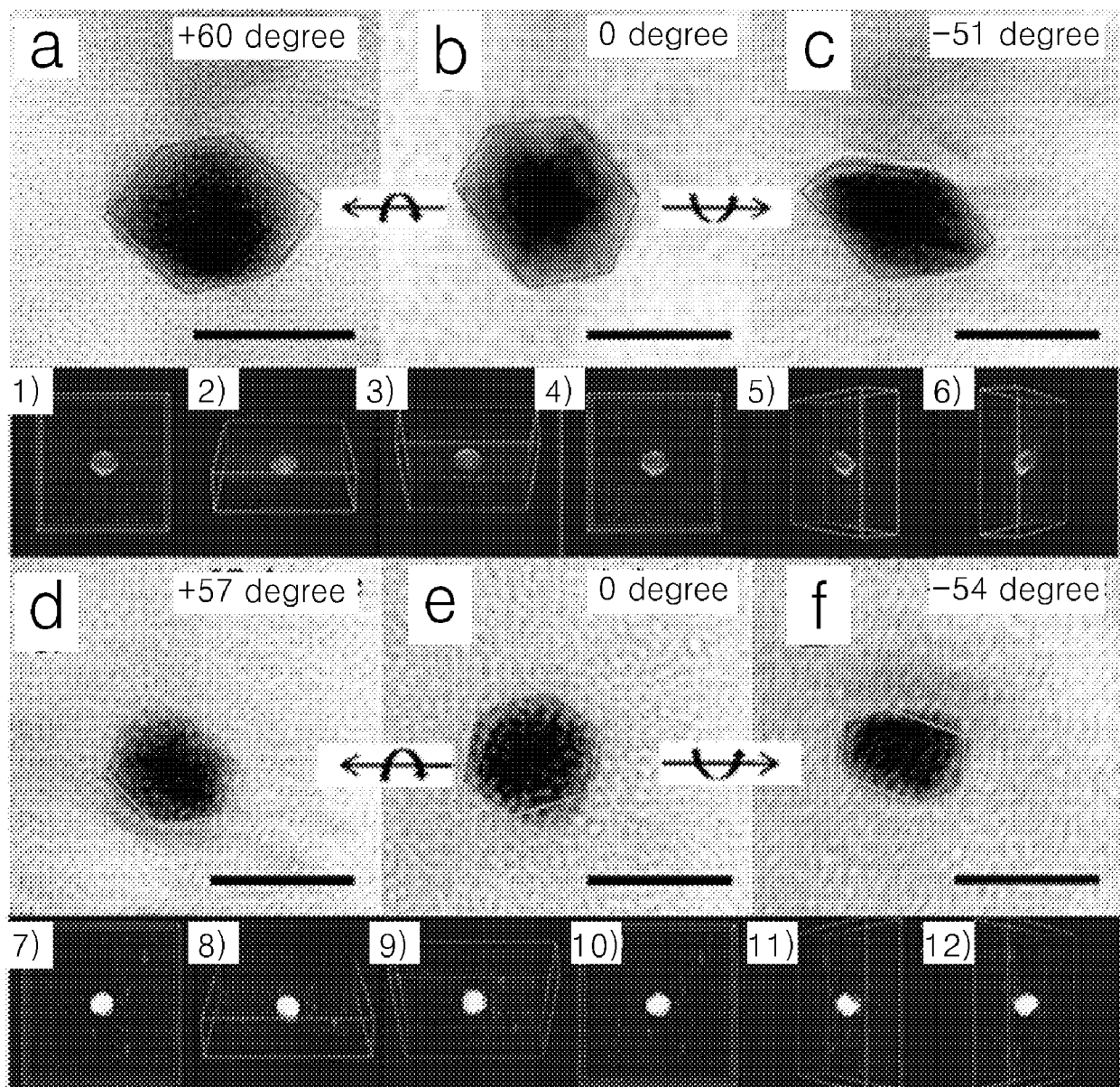
[Fig. 5]



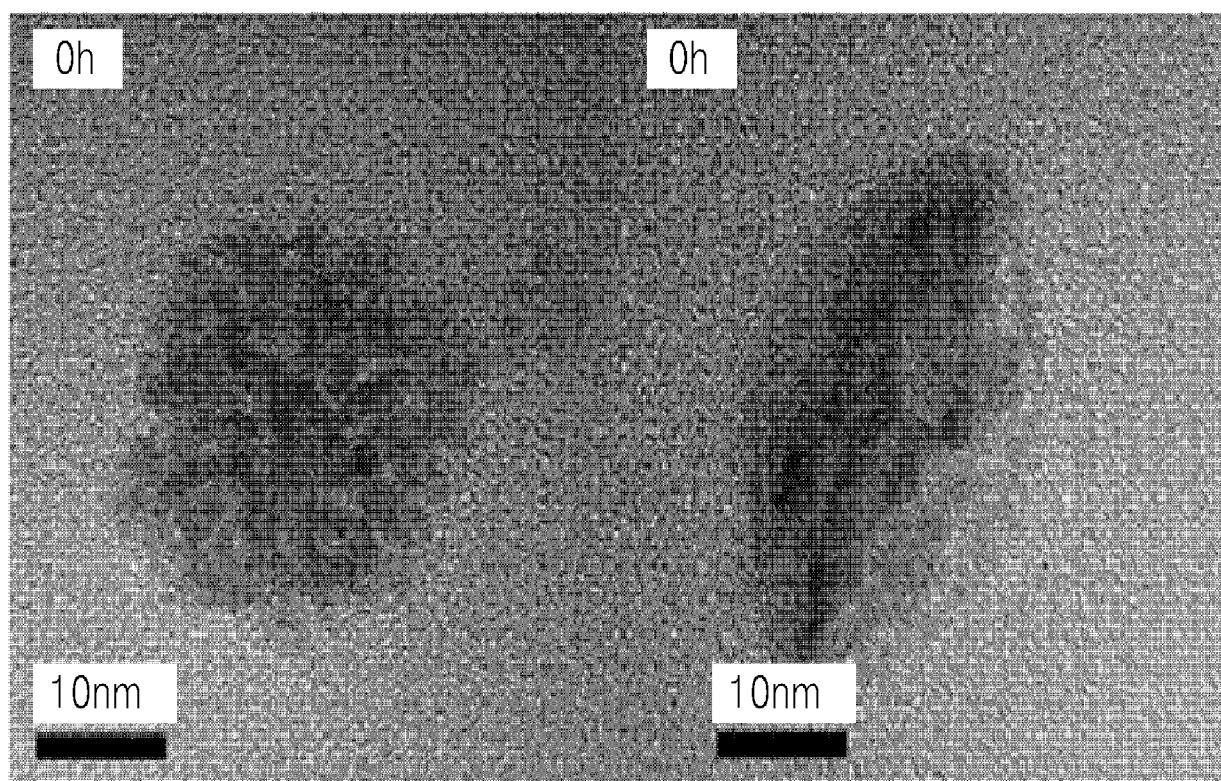
[Fig. 6]



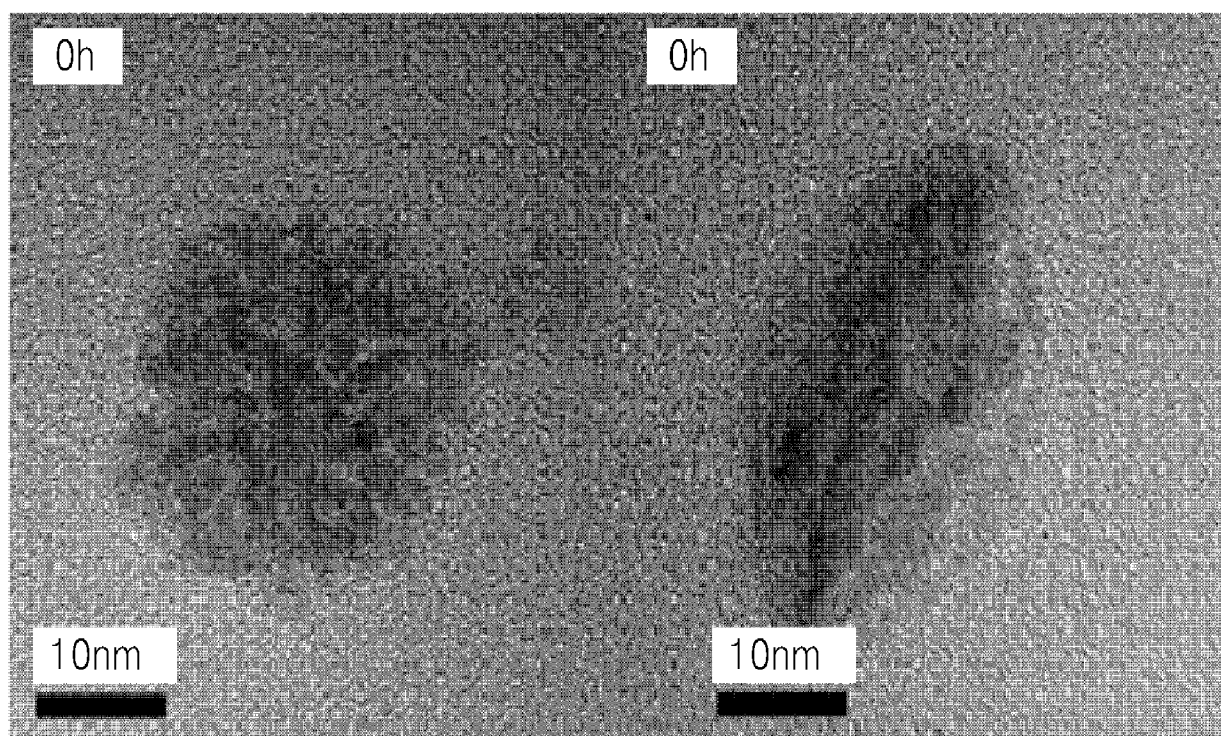
[Fig. 7]



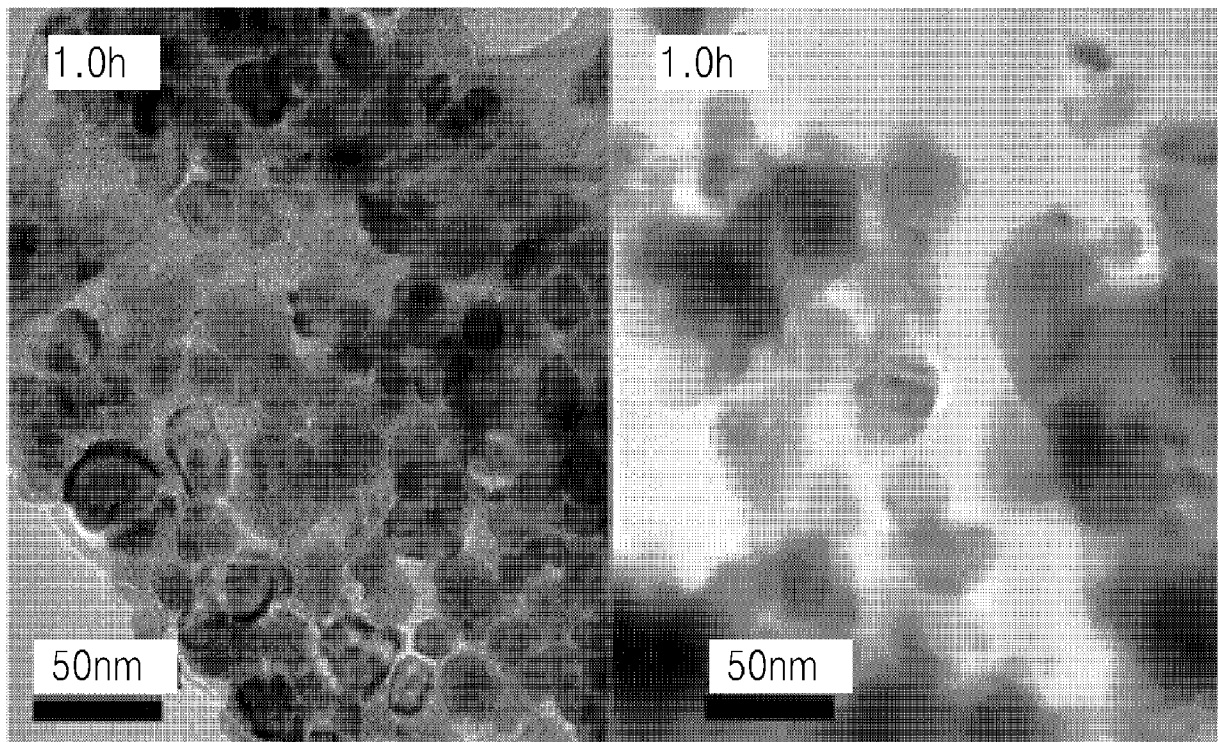
[Fig. 8]



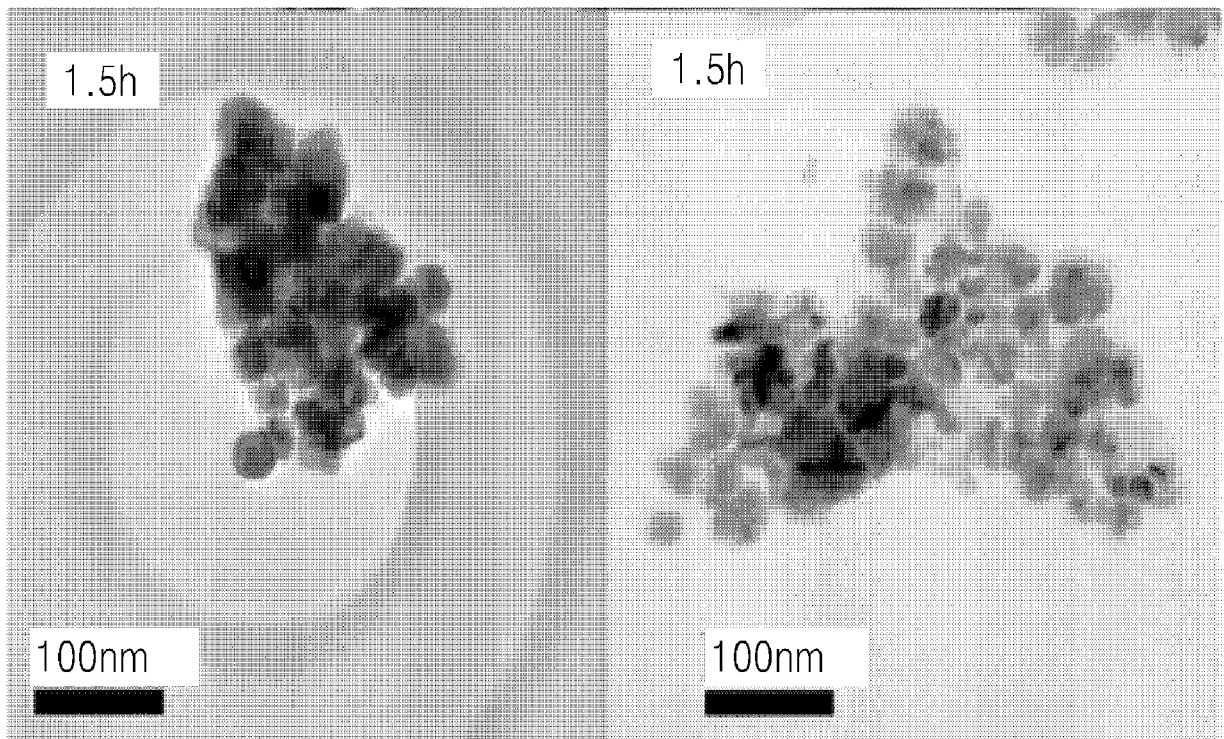
[Fig. 9]



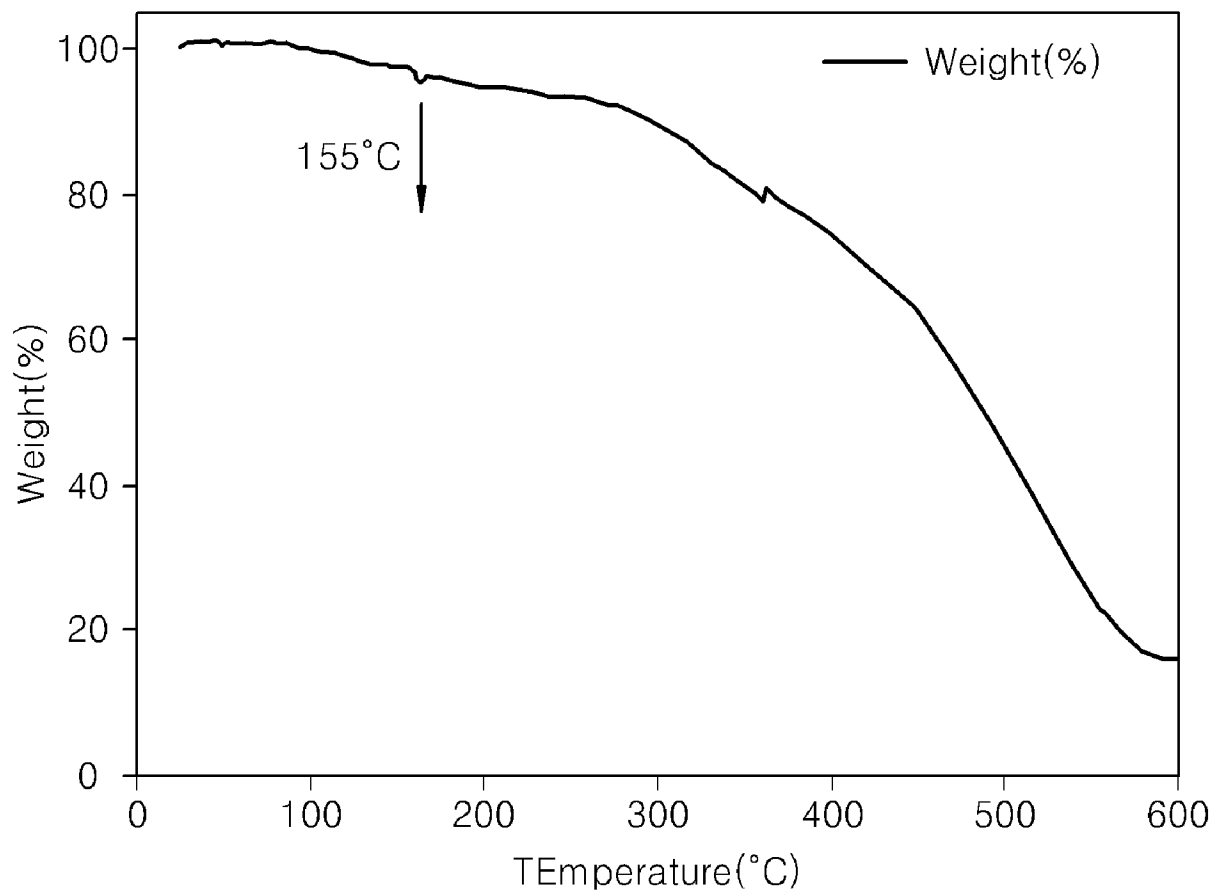
[Fig. 10]



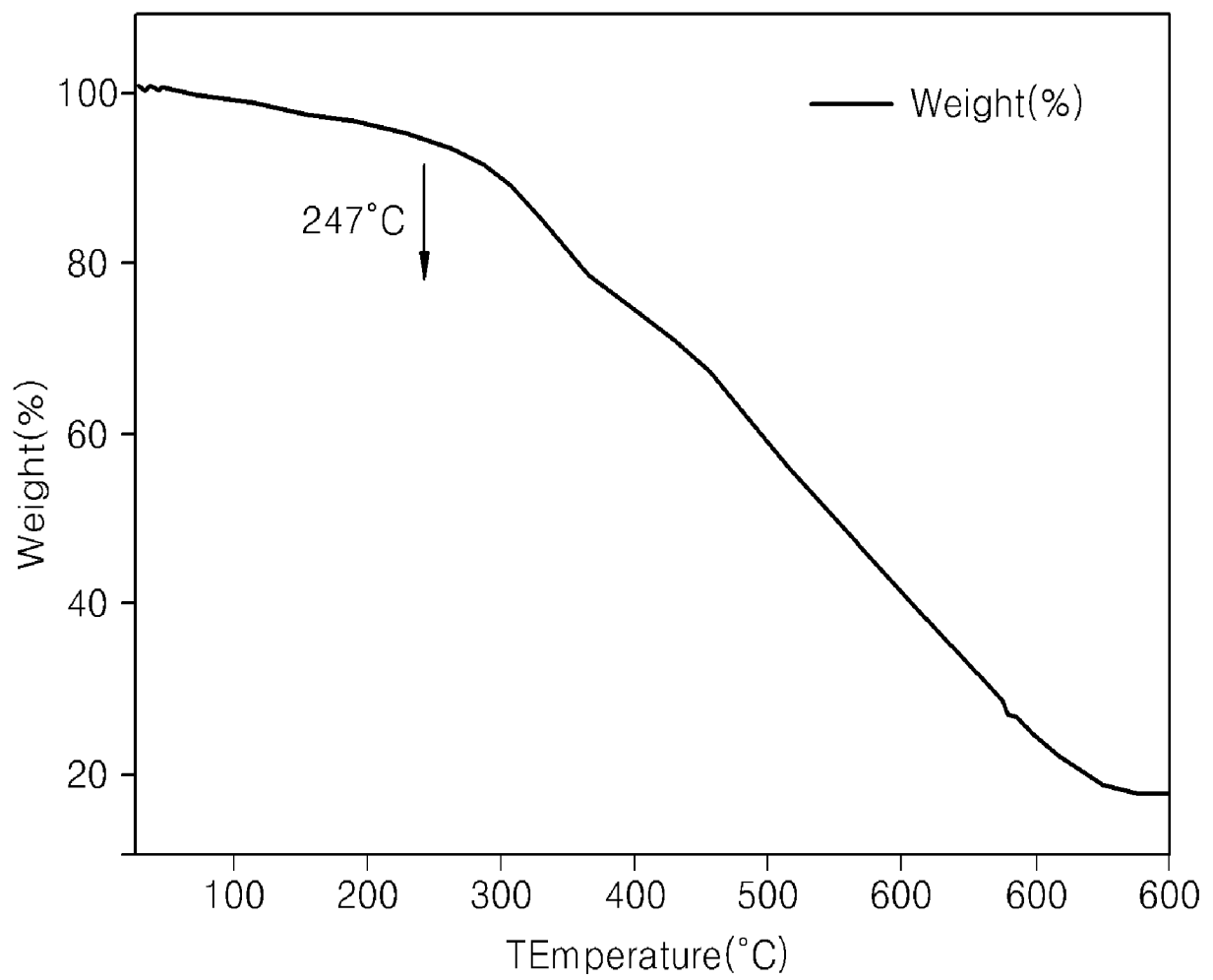
[Fig. 11]



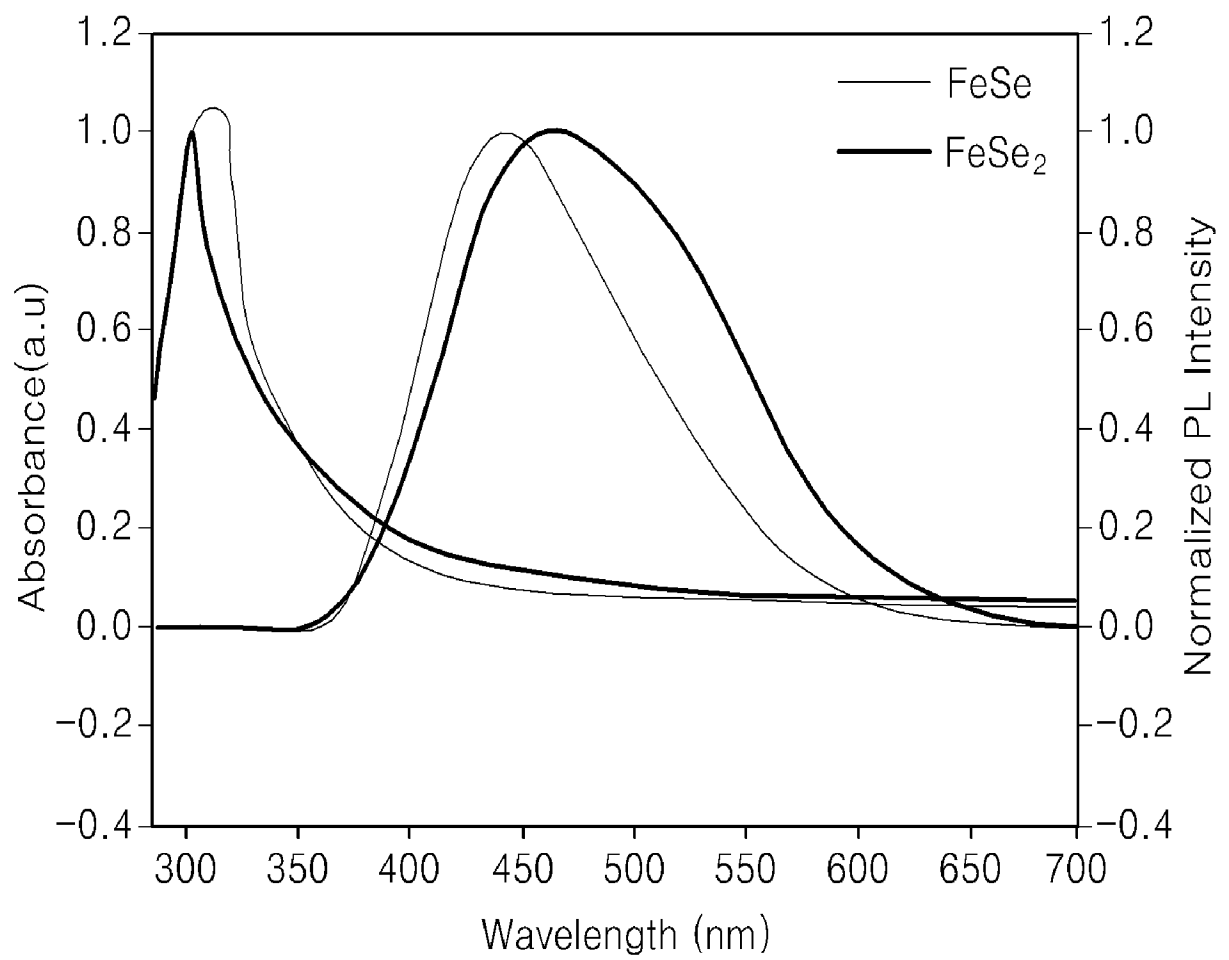
[Fig. 12]



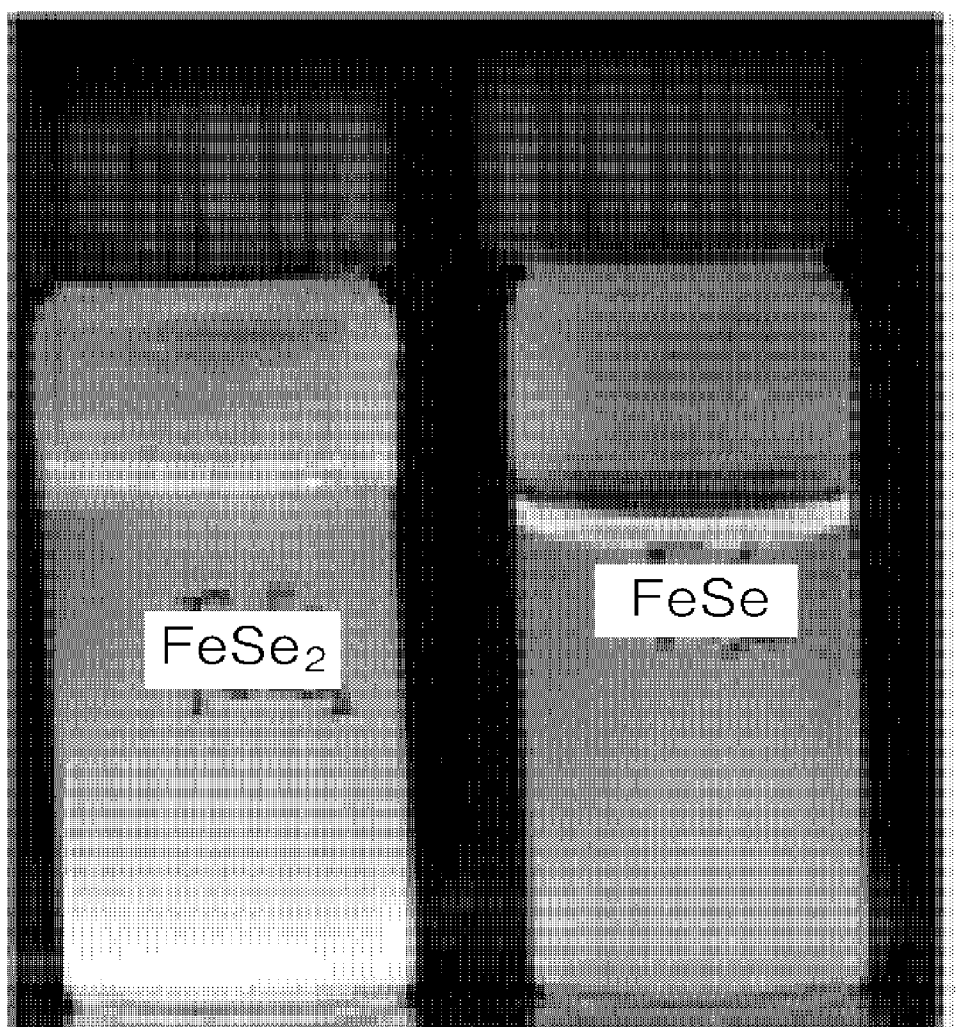
[Fig. 13]



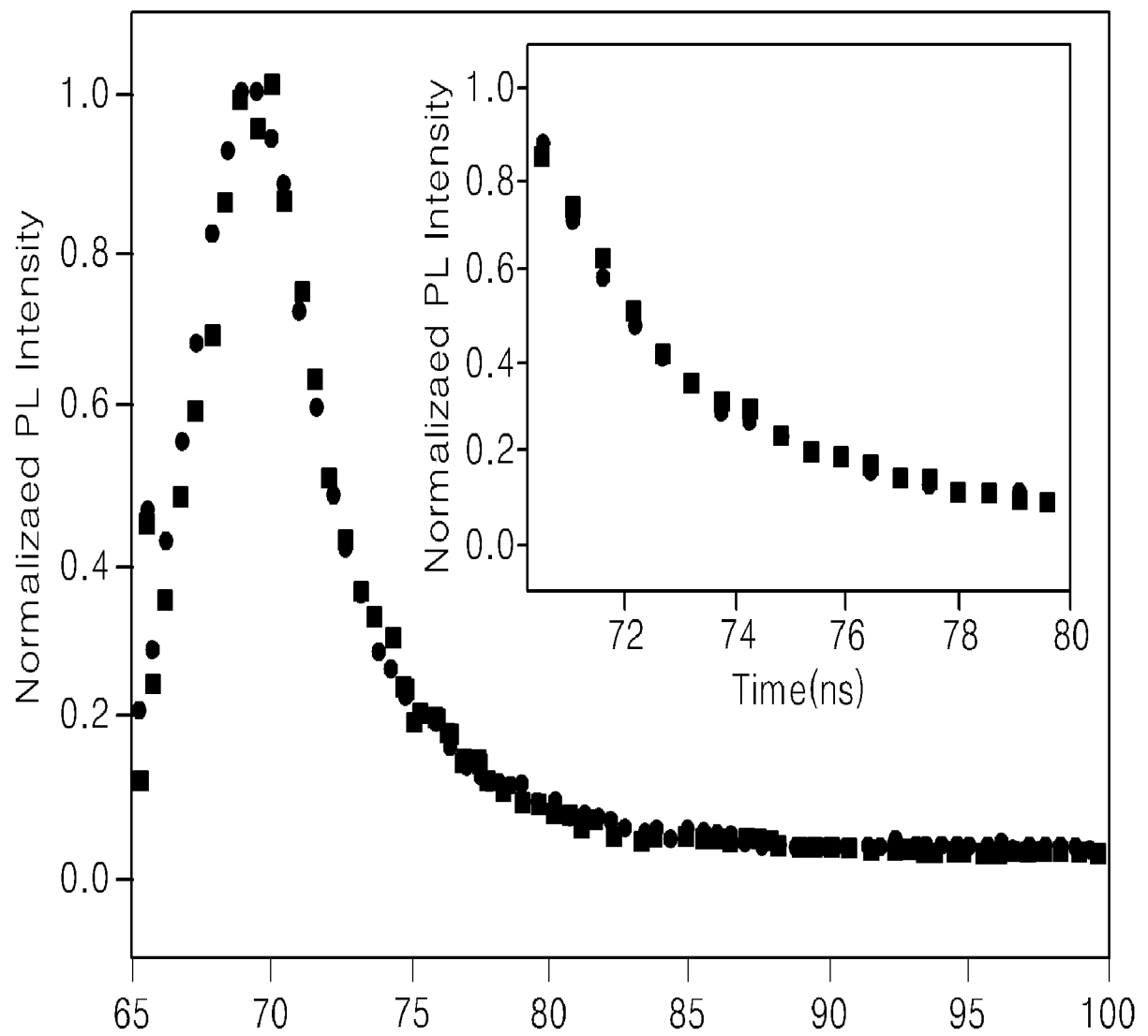
[Fig. 14]



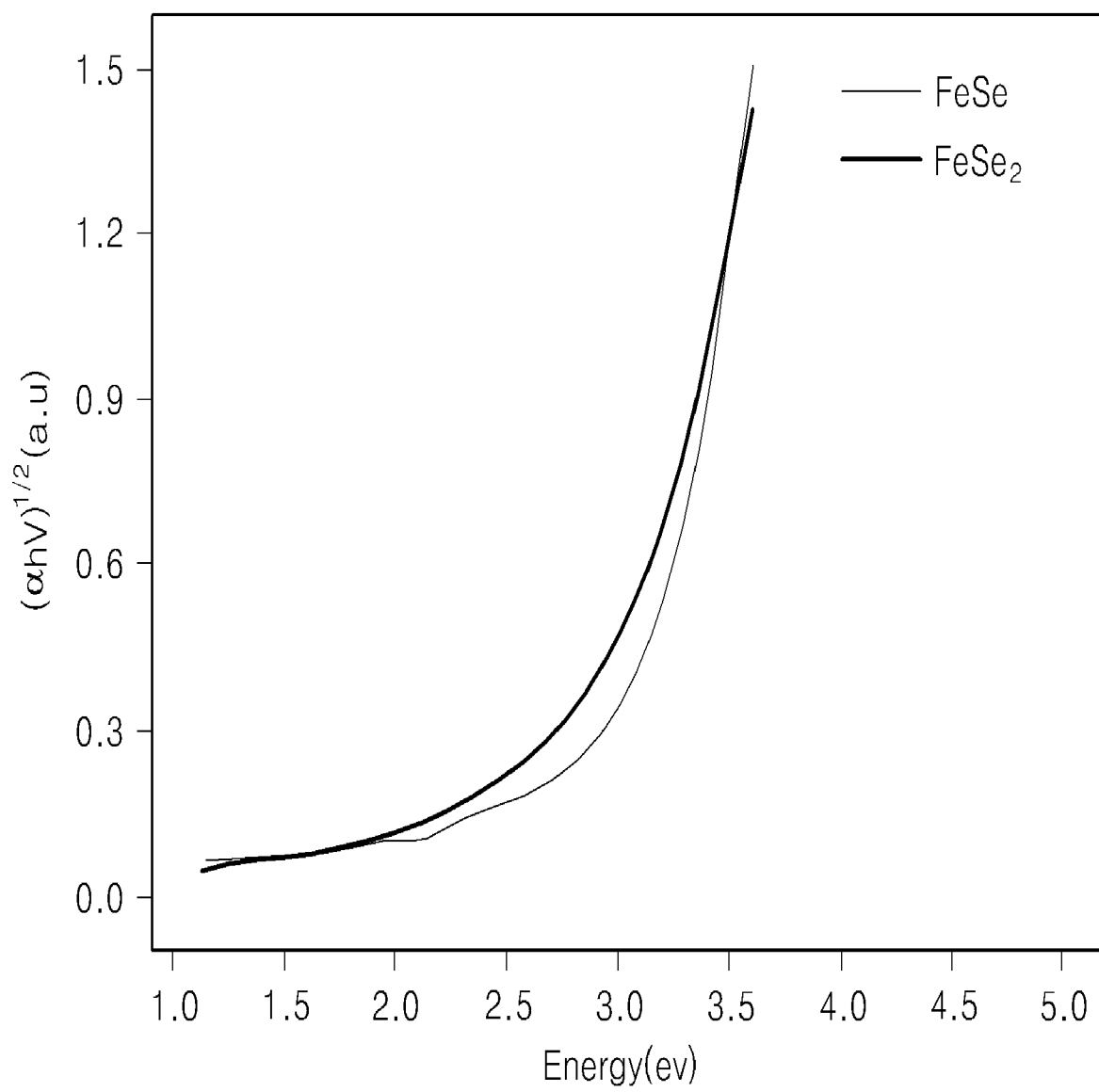
[Fig. 15]



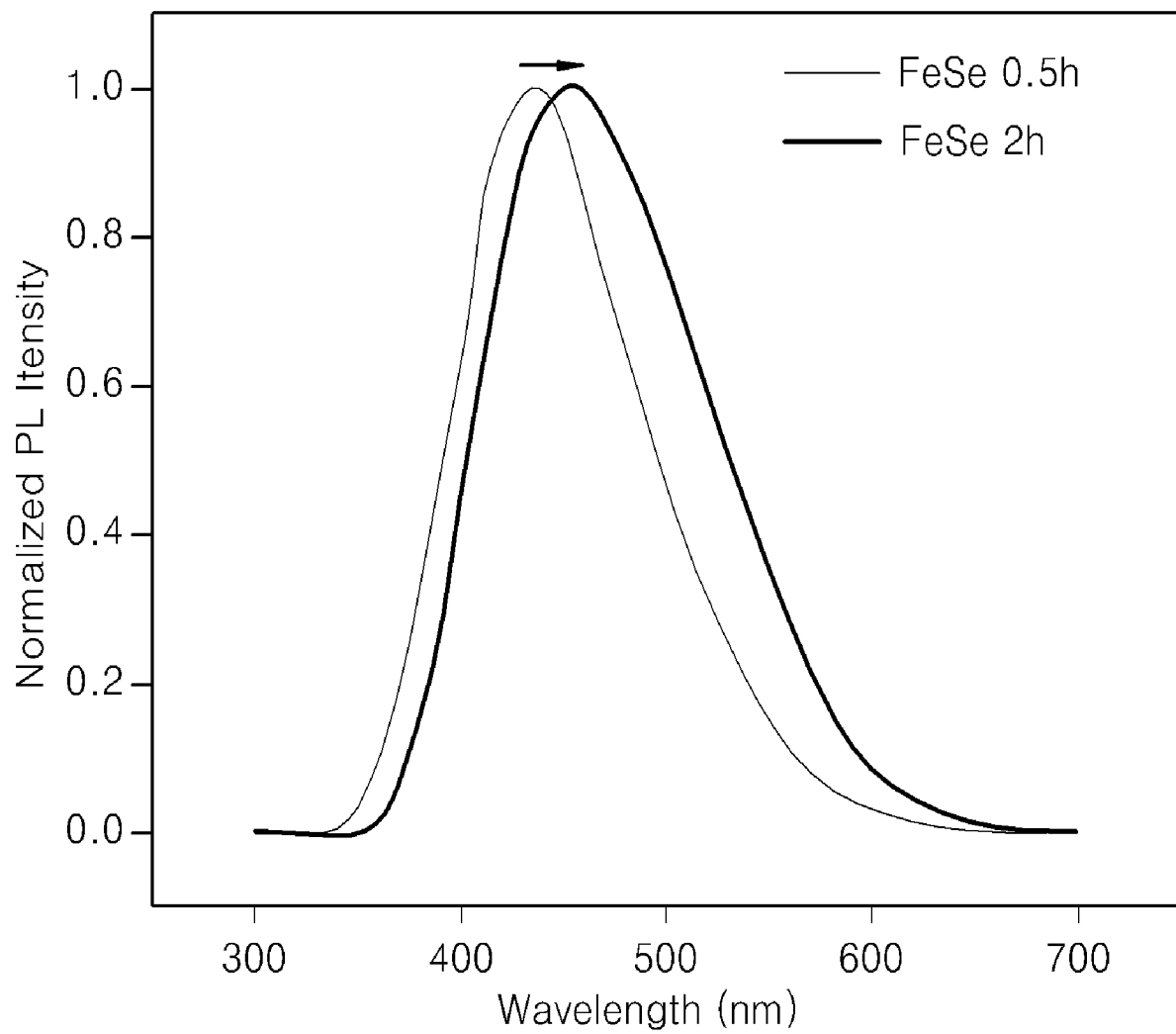
[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]



[Fig. 19]

