



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0053146
(43) 공개일자 2013년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/00 (2006.01) C09K 11/65 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0118741

(22) 출원일자 2011년11월15일

심사청구일자 2011년11월15일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

최석호

경기도 수원시 영통구 영통동 989-2 현대아파트 726동1103호

김 성

서울특별시 동작구 노량진2동 24-16

(74) 대리인

이덕록

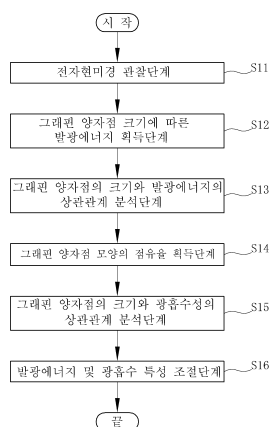
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법

(57) 요 약

본 발명은 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 관한 것으로, Hummers 방법을 이용하여 그래파이트(graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고 다양한 화합물에서 반복적인 산화 및 환원 그리고 열처리에 의하여 다양한 크기의 양자점(graphene quantum dots; GQDs)을 제작하고, 나노 구조의 멤브레인을 이용하여 필터링함으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 양자점을 제작하여 그래핀 양자점의 크기와 모양에 따른 발광에너지 및 광흡수 특성의 상관관계를 분석하여 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 있어서; 전자현미경 관찰단계(S11단계)와; 양자점 크기에 따른 발광에너지 획득단계(S12단계)와; 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계 분석단계(S13단계)와; 양자점 모양의 점유율 획득단계(S14단계)와; 그래핀 양자점의 크기와 광흡수성의 상관관계 분석단계(S15단계) 및; 발광에너지 및 광흡수 특성 조절단계(S16단계)로 이루어져 간단한 물리 화학적인 방법을 이용하여 그래핀 양자점을 제작하고, 그래핀 양자점의 크기 및 형태에 따른 발광 및 흡수 특성평가를 기반으로 그래핀양자점의 발광 및 흡수 특성들의 조절 가능성을 제시하며, 이는 아날로그 소자뿐만 아니라 다양한 디지털 광전자소자의 응용 가능성을 높일 수 있는 각별한 장점이 있는 유용한 발명이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0017373
부처명	교육과학기술부
연구사업명	도전연구
연구과제명	그래핀 기반 융복합 나노구조의 특성 및 소자 응용 연구
주관기관	경희대학교
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0014681
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	그래핀 양자점의 제작 및 특성 연구
주관기관	경희대학교
연구기간	2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

Hummers 방법을 이용하여 그래파이트(graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고 다양한 화합물에서 반복적인 산화 및 환원 그리고 열처리에 의하여 다양한 크기의 양자점(graphene quantum dots; GQDs)을 제작하고, 나노 구조의 멤브레인을 이용하여 필터링함으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 양자점을 제작하여 그래핀 양자점의 크기와 모양에 따른 발광에너지 및 광흡수 특성의 상관관계를 분석하여 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 있어서;

제작된 그래핀 양자점의 크기와 형태를 전자현미경(high voltage transmission electron microscope; HVEM)으로 관찰하는 전자현미경 관찰단계(S11단계)와;

그래핀 양자점의 크기를 변화시키면서 그래핀 양자점의 크기에 따른 발광에너지를 구하는 그래핀 양자점 크기에 따른 발광에너지 획득단계(S12단계)와;

획득된 발광에너지로부터 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계를 분석하는 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계 분석단계(S13단계)와;

그래핀 양자점의 크기에 따른 모양의 점유율을 구하는 그래핀 양자점 모양의 점유율 획득단계(S14단계)와;

그래핀 양자점의 크기를 변화시키면서 그래핀 양자점의 크기에 따른 광흡수특성을 분석하는 그래핀 양자점의 크기와 광흡수성의 상관관계 분석단계(S15단계)와;

그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광에너지 및 광흡수 특성을 조절하는 발광에너지 및 광흡수 특성 조절단계(S16단계)로 이루어지는 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계 분석단계(S13단계)에서의 상관관계는 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가할 때 5nm로부터 17nm까지 광루미네센스(PL) 띠가 적색천이하고, 17nm보다 커지면, 광루미네센스(PL) 띠가 청색천이 하는 관계를 갖는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점 모양의 점유율 획득단계(S14단계)에서 획득되는 최고의 점유율은 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가함에 따라 원형으로부터 시작하여 타원형, 변형된 타원형, 육각형, 변형된 육각형, 사변형으로 순차적으로 모양이 변하고, 5nm로부터 17nm까지 그래핀 양자점 모양이 원형을 유지하다가 17nm 이상에서는 다각형 형태로 변하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 크기와 광흡수성의 상관관계 분석단계(S15단계)에서 상관관계는 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가함에 따라 광흡수 피크에너지가 6.2eV ~ 4.6eV로 변하여 적색천이 하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 그래핀 양자점의 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 크기 및 형태가 균일한 그래핀 양자점 들을 제작하고 발광 및 흡수 특성에 기반을 둔 물리적 특성을 규명함으로써 그래핀 양자점의 크기 및 형태를 조절하여 그래핀 양자점의 발광 및 흡수 특성을 조절하는 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 2차원 탄소 결정인 그래핀이 실험적으로 처음 분리되면서 2차원 결정은 유효한 온도에서 열역학적으로 불안정하다는 기존의 가설에 의문이 제기되었다. 이후 상온에서 양자홀효과(Quantum hall effect)가 나타나는 등 새로운 물리적 발견들이 이어졌고, 200,000cm²/Vs 이 넘는 높은 전자 이동도(실리콘의 100배 이상)를 가지며 상온에서 단위면적당 구리보다 약 100배 많은 전류를 전달할 수 있어서 미래 전자회로 소재로서의 가능성을 높이고 있다.
- [0003] 또한, 그래핀의 열전도성은 현재까지 최고로 알려진 다이아몬드보다 2배 이상 높고, 기계적인 강도는 강철보다 200배 이상 강하며, 자기면적의 20%까지 늘어날 정도로 신축성이 좋아서 늘리거나 접어도 전기전도성을 잃지 않는다.
- [0004] 또한 높은 전기 전도도와 더불어 그래핀이 가지고 있는 광학적 투명성(투과율 ~98%)은 미래 투명전극 재료로서의 잠재력을 가지고 있다.
- [0005] 이러한 그래핀은 차세대 반도체 트랜지스터부터 투명하면서 구부러지는 터치스크린, 태양전지판까지 무한한 소자응용 가능성이 예언되고 있다. 이와 함께 그래핀은 다양한 물질과 혼합하거나 복합구조가 됨으로써 새로운 특성이나 향상된 특성을 나타낼 것으로 기대된다. 예로서 전기가 통하지 않는 플라스틱에 1%의 그래핀만 섞어도 전기가 잘 통하게 되며, 플라스틱에 단지 0.1%의 극소량의 그래핀만 첨가해도 열에 대한 저항이 30%나 향상된다.
- [0006] 또한, 이례적으로 새롭게 발견된 기술이 본격 상용화되기도 전인 2010년에 노벨물리학상은 그래핀을 최초로 분리한 영국 맨체스터대학의 안드레 가임 교수와 콘스탄틴 노보셀로프 박사에게 돌아갔다.
- [0007] 이와 같이 그래핀과 관련된 노벨상 수상은 전자소재·소자분야 패러다임을 바꾸는 중요한 전환점을 제시할 것으로 기대된다.
- [0008] 그러나 지금까지 이러한 우수한 특성에도 불구하고 그래핀은 밴드갭이 없기 때문에 0.4eV 이상의 밴드갭이 요구되는 디지털 소자 분야보다는 낮은 밴드갭에서 구동가능한 RF 아날로그 소자쪽에서의 응용성에만 한정되어져 왔다. 실제적으로 그래핀이 밴드갭 엔지니어링을 통하여 반도체 특성을 확보할 경우, 광전소자 및 센서, 검출기, 메모리 소자 등 다양한 응용성을 확보할 것으로 기대되는 데, 밴드갭 조절을 위한 하나의 방법으로서 그래핀 양자점 제작 및 특성 확보는 현재의 기술 중에서 가장 중요한 기술 중의 하나라고 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 그래핀 양자점의 특성을 평가하는 것으로서, 그 목적은 크기 및 형태가 균일한 양질의 그래핀 양자점들을 제작하고, 발광 및 흡수 특성에 기반을 둔 그래핀 양자점의 물리적 특성을 규명함으로써 그래핀 양자점의 크기 및 형태 조절에 의하여 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법은 Hummers 방법을 이용하여 그래파이트(graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고 다양한 화합물에서 반복적인 산화 및 환원 그리고 열처리에 의하여 다양한 크기의 양자점(graphene quantum dots; GQDs)을 제작하고, 나노 구조의 멤브레인을 이용하여 필터링함으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 양자점을 제작하여 그래핀 양자점의 크기와 모양에 따른 발광에너지 및 광흡수 특성의 상관관계를 분석하여 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 있어서; 제작된 그래핀 양자점의 크기와 형태를 전자현미경(high voltage transmission electron microscope; HVEM)으로 관찰하는 전자현미경 관찰단계(S11단계)와; 그래핀 양자점의 크기를 변화시키면서 그래핀 양자점의 크기에 따른 발광에너지를 구하는 그래핀 양자점 크기에 따른 발광에너지 획득단계(S12단계)와; 획득된 발광에너지로부터 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계를 분석하는 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계 분석단계(S13단계)와; 그래핀 양자점의 크기에 따른 모양의 점유율을 구하는 그래핀 양자점 모양의 점유율 획득단계(S14단계)와; 그래핀 양자점의 크기를 변화시키면서 그래핀 양자점의 크기에 따른 광흡수특성을 분석하는 그래핀 양자점의 크기와 광흡수특성의 상관관계 분석단계(S15단계)및; 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광에너지 및 광흡수 특성을 조절하는 발광에너지 및 광흡수 특성 조절단계(S16단계)로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명은 간단한 물리 화학적인 방법을 이용하여 그래핀 양자점을 제작하고, 그래핀 양자점의 크기 및 형태에 따른 발광 및 흡수 특성평가를 기반으로 그래핀양자점의 발광 및 흡수 특성들의 조절 가능성을 제시하며, 이는 아날로그 소자뿐만 아니라 다양한 디지털 광전자소자의 응용 가능성을 높일 수 있는 각별한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1a 내지 도 1g는 그래핀 양자점을 제작하는 공정도,
 도 2는 본 발명 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법을 실행하는 순서도,
 도 3은 그래핀 양자점의 전자현미경 사진,
 도 4는 그래핀 양자점의 크기에 따른 전자현미경 사진,
 도 5는 그래핀 양자점 모서리의 전자현미경 사진,
 도 6은 그래핀 양자점 들의 크기에 따른 파장별 광흡수 피크를 나타낸 그래프,
 도 7은 그래핀 양자점 들의 크기에 따른 광흡수 피크에너지를 나타낸 그래프,
 도 8은 그래핀 양자점 들의 크기에 따른 파장별 광루미네선스(PL) 스펙트럼의 피크 에너지와 모양을 나타낸 그래프,
 도 9a는 그래핀 양자점 들의 파장에 따른 광루미네선스 세기(PL intensity)를 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합되지 않은 증류수(DI water)에서 측정한 결과를 나타낸 그래프,
 도 9b는 그래핀 양자점 들의 파장에 따른 광루미네선스 세기(PL intensity)를 17nm의 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합된 증류수(DI water)에서 측정한 결과를 나타낸 그래프,
 도 10은 그래핀 양자점(GQDs)의 크기에 따른 광루미네선스 피크 에너지(PL-peak energy)와 파장의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.
- [0014] 도 1a 내지 도 1g는 그래핀 양자점을 제작하는 공정도, 도 2는 본 발명 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법을 실행하는 순서도, 도 3은 그래핀 양자점의 전자현미경 사진, 도 4는 그래핀 양자점의 크기에 따른 전자현미경 사진, 도 5는 그래핀 양자점 모서리의 전자현미경 사진, 도 6은 그래핀 양자점 들의 크기에 따른 파장별 광흡수 피크를 나타낸 그래프, 도 7은 그래핀 양자점 들의 크기에 따른 광흡수 피크에너지를 나타낸 그래프, 도 8은 그래핀 양자점 들의 크기에 따른 파장별 광루미네선스(PL) 스펙트럼의 피크 에너지와 모양을 나타낸 그래프, 도 9a는 그래핀 양자점 들의 파장에 따른 광루미네선스 세기(PL intensity)를 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합되지 않은 증류수(DI water)에서 측정한 결과를 나타낸 그래프, 도 9b는 그래핀 양자점 들의 파장에 따른 광루미네선스 세기(PL intensity)를 17nm의 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합된 증류수(DI water)에서 측정한 결과를 나타낸 그래프, 도 10은 그래핀 양자점(GQDs)의 크기에 따른 광루미네선스 피크 에너지(PL-peak energy)와 파장의 상관관계를 나타낸 그래프로써, 본 발명 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법은 Hummers 방법을 이용하여 그래파이트(graphite)로부터 그래핀 산화물 시트(sheet)를 제조하고 다양한 화합물에서 반복적인 산화 및 환원 그리고 열처리에 의하여 다양한 크기의 양자점(graphene quantum dots; GQDs)을 제작하고, 나노 구조의 멤브레인을 이용하여 필터링함으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 양자점을 제작하여 그래핀 양자점의 크기와 모양에 따른 발광에너지 및 광흡수 특성의 상관관계를 분석하여 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광 및 흡수 특성을 조절하는 방법에 있어서; 제작된 그래핀 양자점의 크기와 형태를 전자현미경(high voltage transmission electron microscope; HVEM)으로 관찰하는 전자현미 경 관찰단계(S11단계)와; 그래핀 양자점의 크기를 변화시키면서 그래핀 양자점의 크기에 따른 발광에너지를 구하는 그래핀 양자점 크기에 따른 발광에너지 획득단계(S12단계)와; 획득된 발광에너지로부터 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계를 분석하는 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계 분

석단계(S13단계)와; 그래핀 양자점의 크기에 따른 모양의 점유율을 구하는 그래핀 양자점 모양의 점유율 획득단계(S14단계)와; 그래핀 양자점의 크기를 변화시키면서 그래핀 양자점의 크기에 따른 광흡수특성을 분석하는 그래핀 양자점의 크기와 광흡수성의 상관관계 분석단계(S15단계) 및; 그래핀 양자점의 크기와 모양을 변화시켜 발광에너지 및 광흡수 특성을 조절하는 발광에너지 및 광흡수 특성 조절단계(S16단계)로 이루어진다.

[0015] 상기 전자현미경 관찰단계(S11단계)에서의 관찰은 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가함에 따라 그래핀 양자점의 모양과 그 모서리의 모양을 관찰하는 것이고, 상기 그래핀 양자점 크기에 따른 발광에너지 획득단계(S12단계)는 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가시켜가면서 각각의 그래핀 양자점 크기에 따른 발광에너지를 측정하여 광루미네센스(PL) 스펙트럼으로부터 광루미네센스(PL) 띠의 변화를 구하는 것이며, 상기 그래핀 양자점의 크기와 발광에너지의 상관관계 분석단계(S13단계)에서 상관관계는 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가할 때 5nm로부터 17nm까지 광루미네센스(PL) 띠가 적색천이 하고, 17nm보다 커지면, 광루미네센스(PL) 띠가 청색천이 하는 관계를 갖는다.

[0016] 상기 그래핀 양자점 모양의 점유율 획득단계(S14단계)에서 획득되는 최고의 점유율은 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가함에 따라 원형으로부터 시작하여 타원형, 변형된 타원형, 육각형, 변형된 육각형, 사변형으로 순차적으로 모양이 변하고, 5nm로부터 17nm까지 그래핀 양자점 모양이 원형을 유지하다가 17nm 이상에서는 다각형 형태로 변하게 된다.

[0017] 상기 그래핀 양자점의 크기와 광흡수성의 상관관계 분석단계(S15단계)에서 상관관계는 그래핀 양자점의 크기가 5nm로부터 35nm까지 증가함에 따라 광흡수 피크에너지가 6.2eV ~ 4.6eV로 변하여 적색천이 하고, 35nm 그래핀 양자점에서 그래핀 시트와 유사한 광 흡수 피크에너지를 나타낸다.

[0018] 실시예 1

[0019] 아래에 나타난 바와 같은 통상적인 제조방법으로 그래핀 양자점을 제작하였다.

[0020] 즉, 먼저 도 1a에 도시한 바와 같이 1차 산화단계인 S1단계에서 흑연분말가루로 부터 변형된 Hummers 방법(Modified-Hummer's method)에 의하여 그래핀 산화시트(graphene oxide sheets)제조하고, 도 1b에 도시한 바와 같이 1차 환원단계인 S2단계에서 아르곤 분위기에서 200 ~ 300°C의 온도로 2시간 열처리에 의하여 산소가 제거된 수백 나노에서 수마이크로 크기의 그래핀 분말을 제조하였다.

[0021] 이어서 도 1c에 도시한 바와 같이 2차 산화단계인 S3단계에서 1차 산화와 환원에 의해 제작된 0.05g의 그래핀 분말을 강산과 산화제 화합물(H_2SO_4 및 HNO_3)과 혼합하여 15 ~ 20시간 동안 초음파 세척기 안에서 분산시켜 잘 정제된 그래핀 산화물(graphene oxide) 용액을 만들고, 도 1d에 도시한 바와 같이 회석 및 1차 필터링 단계인 S4단계에서 그래핀 산화물(graphene oxide)이 혼합되어 있는 용액을 회석시키기 위하여 250ml의 증류수를 첨가하고 이어서 용액을 제거하기 위하여 0.02 μ m의 구경을 가지는 나노 포러스(nanoporous) 멤브레인을 이용하여 필터링하였다.

[0022] 계속하여 도 1e에 도시한 바와 같이 2차 환원단계인 S5단계에서 크기가 줄어들고 정제된 0.2g의 그래핀 산화 분말은 다시 40ml의 증류수에 분산하며, NaOH를 이용하여 pH를 8까지 조절하고, 제작된 부유물(suspension)은 질소 분위기에서 250°C에서 10시간 동안 열처리하여 그래핀 산화물(graphene oxide)이 환원된 그래핀 나노입자들을 얻었다.

[0023] 그 다음에 도 1f에 도시한 바와 같이 2차 필터링 단계인 S6단계에서 상온까지 온도를 내린 후 0.2 μ m의 구경을 가지는 나노 포러스(nanoporous) 멤브레인으로 필터링하여 갈색 필터 용액을 분리하였다. 이러한 필터링 과정 후에도 약간의 큰 그래핀(50 ~ 200nm)이 첨가되어 있어서 용액이 약한 청색 형광을 나타냈다.

[0024] 마지막으로 도 1g에 나타난 바와 같이 투석단계인 S7단계에서 다양한 크기의 그래핀 양자점들이 혼합되어 있는 용액에서 크기가 균일한 양자점을 분리하기 위하여 3,500 ~ 50,000 달톤 분자량(Da molecular weight)의 투석백(dialysis bag)과의 20nm의 구경을 가지는 나노 포러스(nanoporous) 멤브레인을 이용하여 투석시킴으로써 정제된 균일하고 균질한 그래핀 양자점들을 얻었다.

[0025] 실시예 2

[0026] 상기 실시예 1의 실시로 얻어진 양자점 들을 전자현미경(high voltage transmission electron microscope; HVEM)으로 관찰하고, 그 관찰 결과를 도 3에 나타냈다.

[0027] 도 3에서 A는 그래핀 양자점의 평균크기(d)가 12nm인 그래핀 양자점(GQDs)의 전형적인 분포이미지이고, B는 그래핀 양자점(GQDs)의 평균크기(d)가 (폭 + 길이)/2 로 정의되는 것을 나타내며, C는 고분해 전자현미경 이미지로서 그래핀 양자점(GQDs)에서 탄소간의 간격을 보여주고 측정결과 탄소와 탄소의 결합(C-C의 결합) 거리는 0.144nm로서 흑연에서의 탄소와 탄소의 결합(C-C의 결합) 거리와 유사하다. 또한, D는 고분해 전자현미경 측정결과 원형 그래핀 양자점(GQDs)의 모서리(edge)는 지그재그(zigzag) 타입이다.

[0028] 실시예3

[0029] 상기 실시예 2와 동일하게 상기 실시예 1의 실시로 얻어진 6종류의 평균크기(5nm, 12nm, 17nm, 22nm, 27nm, 35nm)를 가지는 양자점 들을 전자현미경(high voltage transmission electron microscope; HVEM)으로 관찰하고, 그래핀 양자점(GQDs)의 크기에 따른 모양의 점유율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

[0030] 양자점 크기에 따른 모양의 점유율

구 분	5nm	12nm	17nm	22nm	27nm	35nm
원형	63%	51%	-	-	-	-
타원형	21%	31%	61%	-	-	-
변형된 타원형	10%	12%	34%	-	-	-
육각형	-	-	-	60%	60%	-
변형된 육각형	-	-	-	20%	20%	15%
사변형	-	-	-	-	-	71%
기타	6%	6%	5%	20%	20%	14%

[0031] 또한, 실시예3에서 관찰한 그래핀 양자점(GQDs)의 형상을 점유율의 크기에 따라 1st(점유율 50% 이상), 2nd(점유율 15 ~ 40%), 3rd(점유율 10 ~ 14%) others(점유율 5 ~ 9%)로 분류하여 도 4에 나타냈다.

[0032] 그리고, 상기 실시예3에서 관찰한 그래핀 양자점(GQDs)의 모서리의 형상은 도 5에 나타냈다.

[0033] 표 1 및 도 4로부터 그래핀 양자점 크기가 변하면 양자점의 모양이 변함을 알 수 있었다. 즉, 그래핀 양자점 크기가 5nm에서 35nm로 증가함에 따라서 원형 → 타원형 → 변형된 타원형 → 육각형 → 변형된 육각형 → 사변형으로 그래핀 양자점의 모양이 변화는 것을 확인할 수 있었다. 좀 더 자세히는 그래핀 양자점 크기 약 17nm 까지는 양자점 모양이 원형을 유지하다가 17nm 이상에서는 다각형 형태로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

[0034] 도 5에서 파란선과 적색선은 각각 지그재그(zigzag) 타입의 모서리와 아암체어(armchair) 타입의 모서리를 나타낸다. 도 5로부터 지그재그(zigzag) 타입의 모서리는 곡선영역에서 우세하게 나타나고[원형 또는 타원형 그래핀 양자점(GQDs)에서 지그재그(zigzag) 타입의 모서리가 우세하게 나타남], 아암체어(armchair) 타입의 모서리는 선형영역에서 우세하게 나타남[육각형 또는 사변형 그래핀 양자점(GQDs)에서 아암체어(armchair) 타입의 모서리가 우세하게 나타남]을 알 수 있었다.

[0035] 실시예4

[0036] 상기 실시예 1의 실시로 얻어진 양자점 들의 크기에 따른 파장별 광흡수 피크를 측정하고, 그 결과를 도 6에 그래프로 나타냈다.

[0037] 본 실시예는 증류수(DI water)에 담겨있는 양자점과 그래핀 시트에 대해서 실시하였다.

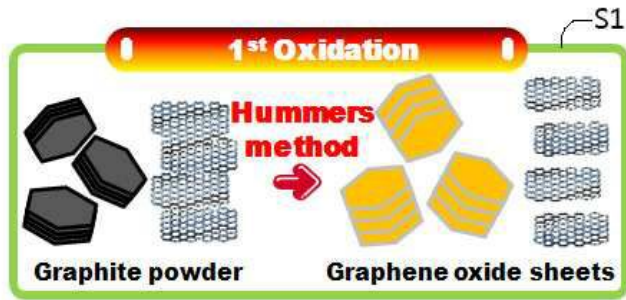
[0038] 도 6에 나타낸 바와 같이 모든 그래핀 양자점(GQDs)의 광흡수 피크는 그래핀 시트의 광흡수 피크와 비교하여 청색천이(blue shift) 한다. 또한, 그래핀 양자점(GQDs)의 크기가 감소함에 따라서 양자가둠 효과에 기인하여 광흡수 피크는 더 높은 에너지 쪽으로 이동함을 알 수 있었다.

- [0039] 실시예5
- [0040] 상기 실시예 1의 실시로 얻어진 그래핀 양자점(GQDs)들의 크기에 따른 광흡수 피크에너지를 측정하고, 그 결과를 도 7에 그래프로 나타냈다.
- [0041] 도 7로부터 확인할 수 있는 바와 같이 그래핀 양자점(GQDs) 크기가 5nm에서 35nm로 증가함에 따라서 광흡수 피크에너지는 6.2eV에서 4.6eV까지 적색 천이하며, 35nm의 그래핀 양자점(GQDs)에서는 그래핀 시트와 유사한 광흡수 피크에너지를 나타냈다.
- [0042] 실시예6
- [0043] 상기 실시예 1의 실시로 얻어진 그래핀 양자점(GQDs)들의 크기에 따른 파장별 광루미네센스(PL) 스펙트럼의 피크 에너지와 모양을 분석하여 그 결과를 도 8에 나타냈다.
- [0044] 본 실시예는 증류수(DI water)에 담겨있는 양자점과 그래핀 시트에 대해서 실시하였다.
- [0045] 도 8에 나타난 바와 같이 광루미네센스(PL) 스펙트럼의 피크 에너지와 모양은 그래핀 양자점(GQDs) 크기에 강하게 의존함을 알 수 있었다. 또한, 삽입된 사진에 보여지는 것과 같이 그래핀 양자점(GQDs)의 크기에 따라서 다른 색깔의 빛을 나타내는 것을 알 수 있었다. 특히 그래핀 양자점(GQDs)의 크기가 17nm와 22nm에서는 2개의 광루미네센스(PL) 띠가 관찰되며, 이는 여러 종류의 크기나 형태의 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합되어 있음을 의미한다.
- [0046] 실시예7
- [0047] 상기 실시예 1의 실시로 얻어진 그래핀 양자점(GQDs)들의 파장에 따른 광루미네센스 세기(PL Intensity)를 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합되지 않은 증류수(DI water)와 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합된 증류수(DI water)로 구별하여 측정하고, 그 결과를 도 9a와 도 9b에 각각 나타냈다.
- [0048] 도 9a는 그래핀 양자점(GQDs)들의 파장에 따른 광루미네센스 세기(PL intensity)를 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합되지 않은 증류수(DI water)에서 측정한 결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- [0049] 도 9a로부터 그래핀 양자점(GQDs)이 없는 증류수에서 관찰되는 한 피크는 일반적으로 증류수에서 관찰되는 띠임을 알 수 있었다.
- [0050] 도 9b는 그래핀 양자점(GQDs)들의 파장에 따른 광루미네센스 세기(PL intensity)를 17nm의 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합된 증류수(DI water)에서 측정한 결과를 그래프로 나타낸 것이다.
- [0051] 도 9b로부터 증류수 안에 17nm의 그래핀 양자점(GQDs)이 혼합되어 있는 용액에서는 증류수와 관련된 PL띠와 함께 그래핀 양자점(GQDs)과 관련된 PL띠가 관찰되며, 여기 파장이 증가함에 따라서 그래핀 양자점(GQDs)과 관련된 PL띠는 적색천이 함을 알 수 있었다.
- [0052] 다음에 상기한 실시예 들을 정리하여 그래핀 양자점(GQDs)의 크기에 따른 광루미네센스 피크 에너지(PL-peak energy)와 파장의 상관관계를 도 10에 그래프로 나타냈다.
- [0053] 도 10에 나타난 바와 같이 여기파장의 변화에도 불구하고 그래핀 양자점(GQDs)의 크기 변화에 따른 PL띠의 변화는 모두 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 그래핀 양자점(GQDs)의 크기가 5nm에서 17nm로 증가할 때는 적색천이하며(양자가둠효과), 그래핀 양자점(GQDs)의 크기가 17nm 보다 커지면 청색천이 함을 알 수 있었다. 그러나 본 결과에서는 17nm 이하의 그래핀 양자점(GQDs)에서 관찰된 광루미네센스 피크 에너지(PL-peak energy)의 변화는 양자가둠효과를 따르지만, 17nm 보다 큰 그래핀 양자점(GQDs)의 광루미네센스 피크 에너지(PL-peak energy)의 변화는 비정상적으로 정반대의 현상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 17nm 보다 큰 그래핀 양자점(GQDs)에서는 양자가둠효과와 더불어 다른 요인이 PL에 영향을 주는 것으로 판단되며, 이는 전자현미경(HVEM)분석에 의하여 관찰된 바와 같이 그래핀 양자점(GQDs)의 크기변화와 함께 약 17nm에서 원형에서 다각형으로의 모양변화[그에 따른 그래핀 양자점(GQDs)의 모서리변화 즉 지그재그(zigzag)에서 아암체어(armchair)]에 따른 영향으로 분석되고, 이러한 비정상적인 현상은 개조된(reconstructed) Si 양자점에서도 관찰된바 있다.
- [0054] 지금까지 본 발명을 바람직한 실시예로서 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고 발명의 요지를 이탈하지

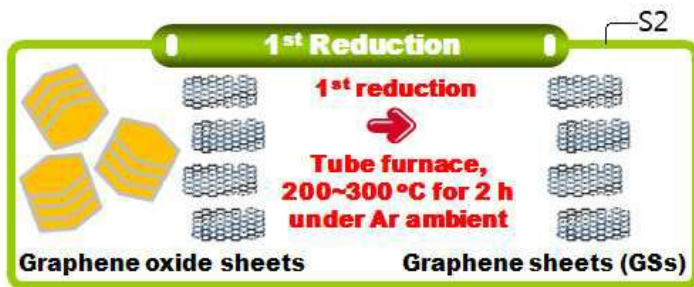
않는 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있음은 물론이다.

도면

도면1a



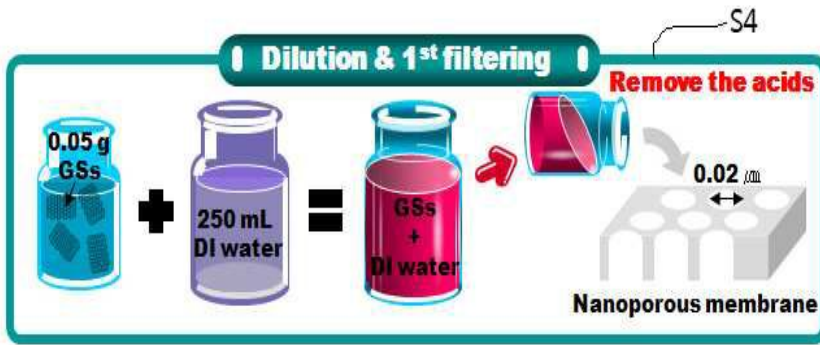
도면1b



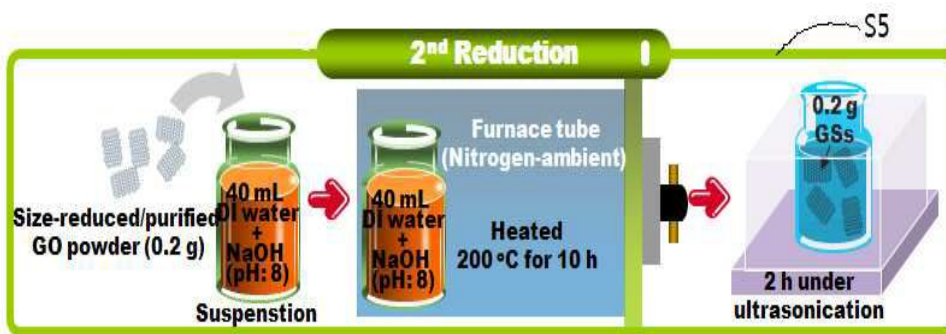
도면1c



도면1d



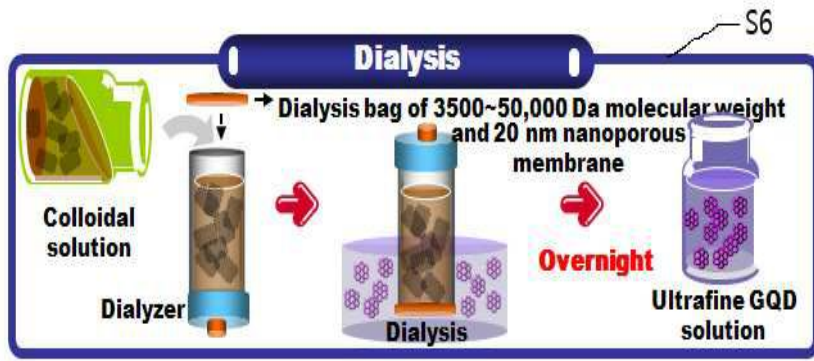
도면1e



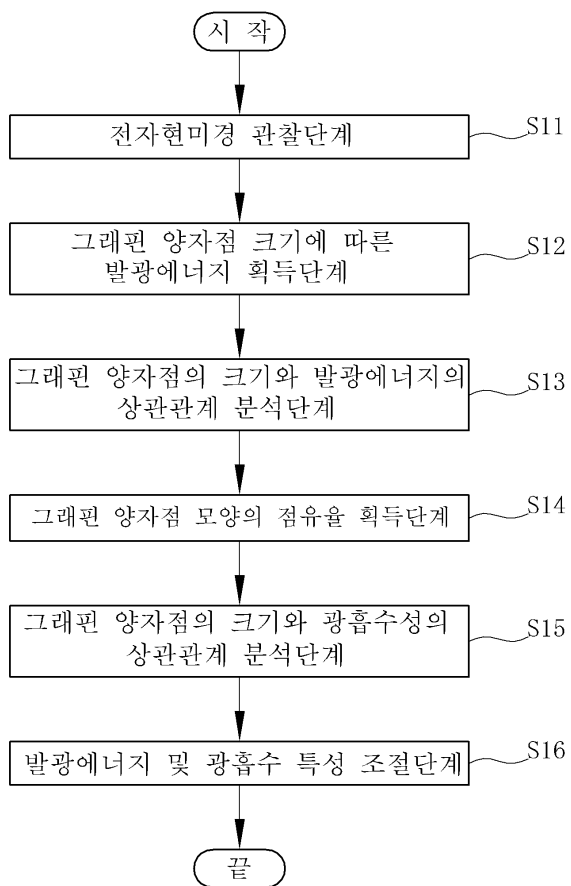
도면1f



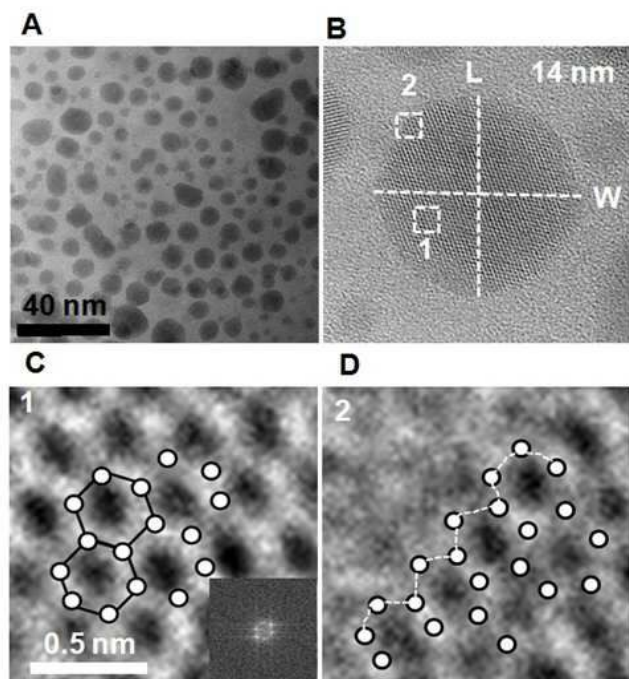
도면1g



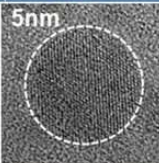
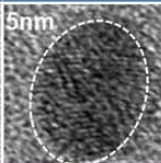
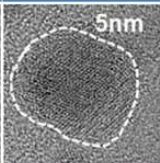
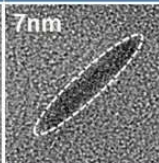
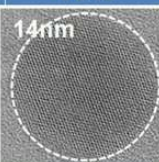
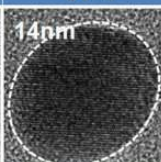
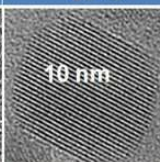
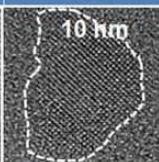
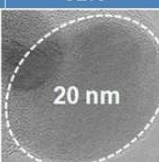
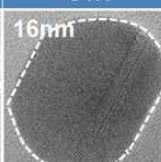
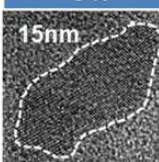
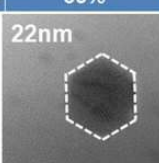
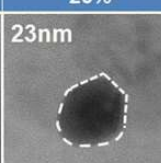
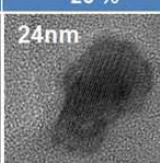
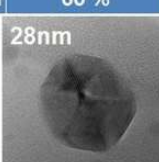
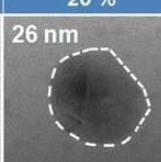
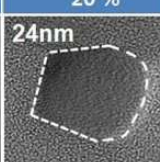
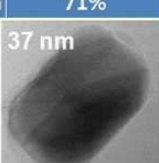
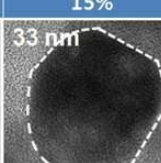
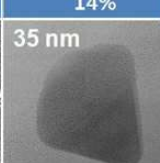
도면2



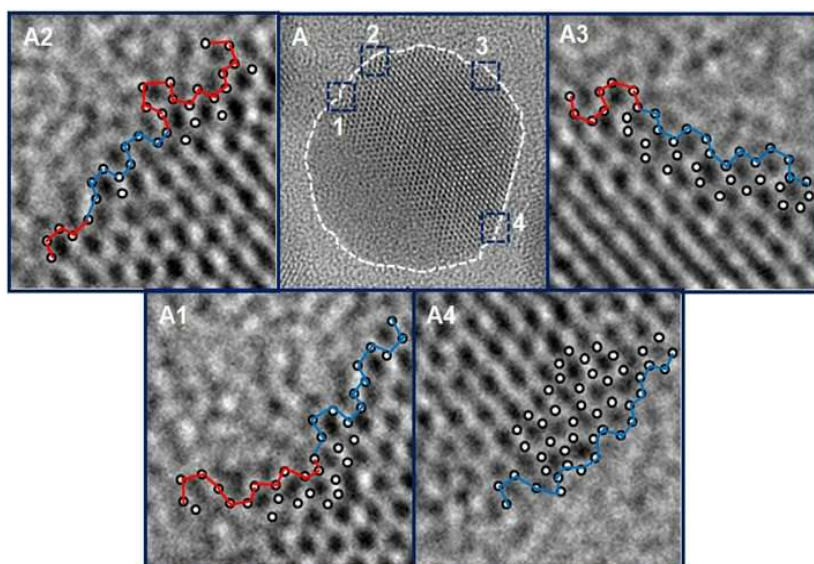
도면3



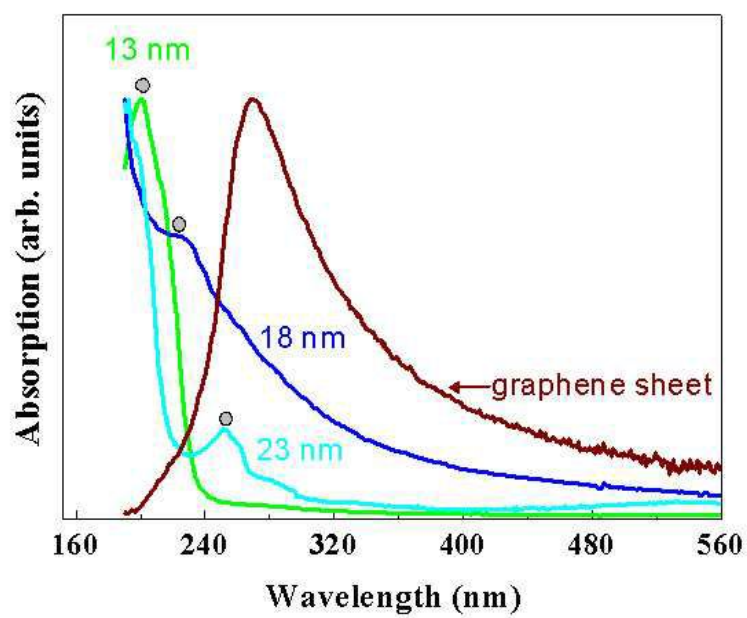
도면4

Ranking	1st	2nd	3rd	others
Population	63 %	21 %	10 %	6 %
5±1.9 nm				
Population	51 %	31 %	12 %	6 %
12±2.8 nm				
Population	61%	34%		5 %
17±2.2 nm				
Population	60%	20%	20 %	
22±3.3 nm				
Population	60 %	20 %	20 %	
27±2.9 nm				
Population	71%	15%	14%	
35±6.8 nm				

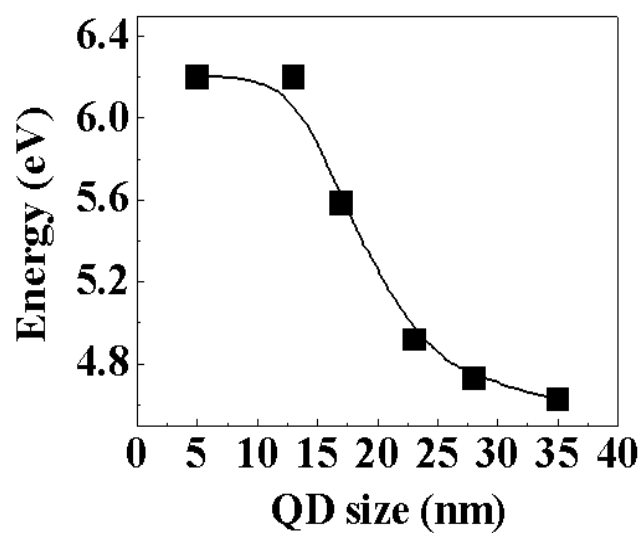
도면5



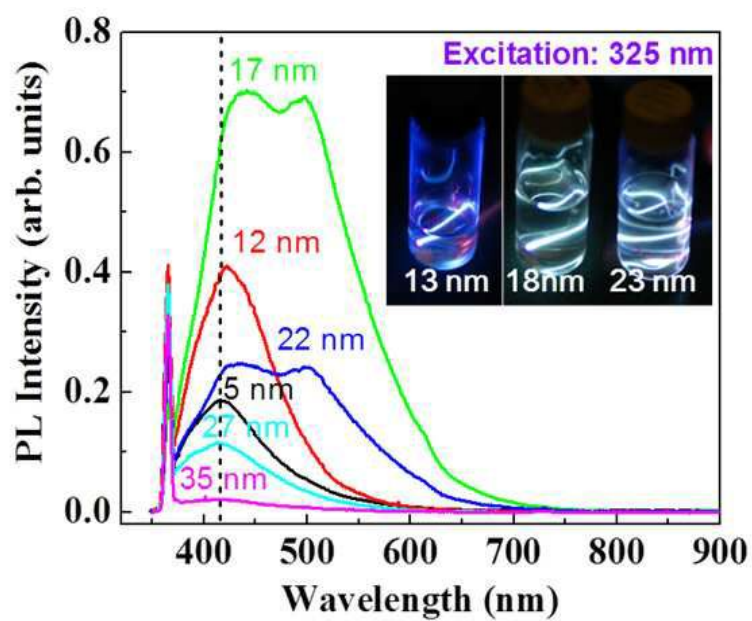
도면6



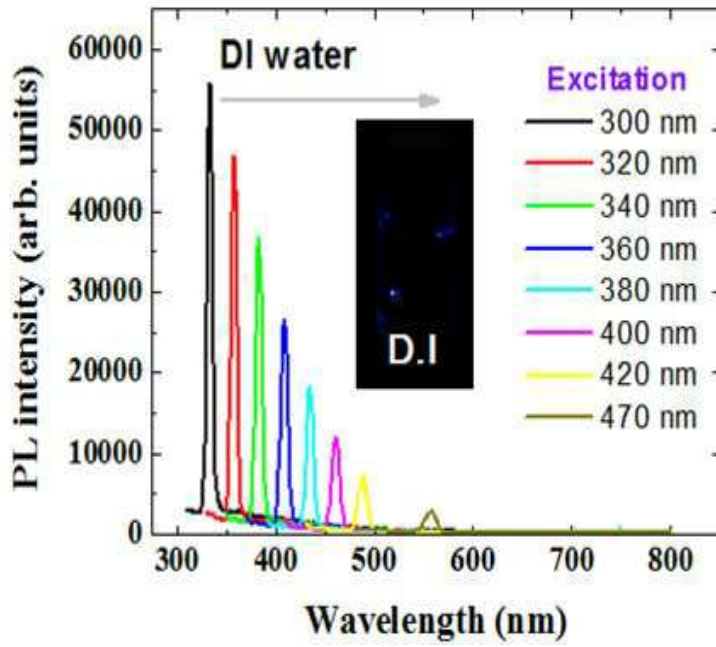
도면7



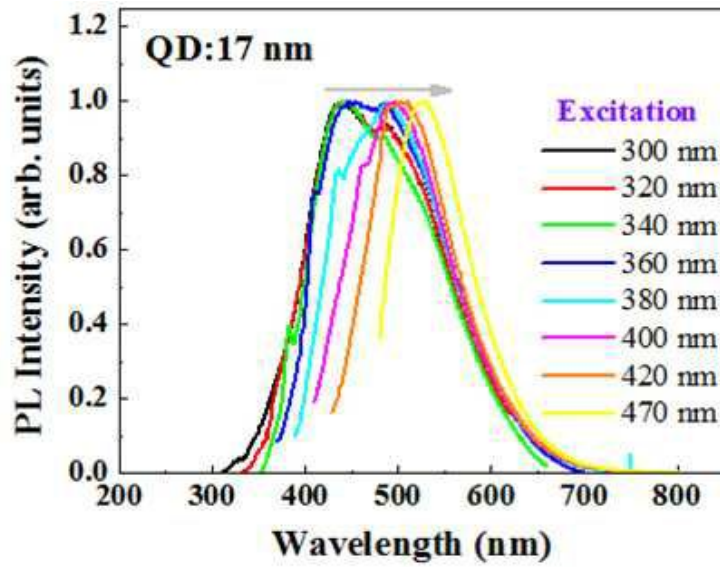
도면8



도면9a



도면9b



도면10

