

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0055309 (43) 공개일자 2013년05월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호	10-2011-0120991	(72) 발명자
(22) 출원일자	2011년11월18일	김웅
심사청구일자	2011년11월18일	서울특별시 동대문구 약령시로 25, 벽산아파트 106-1105 (제기동)
		김승욱
		대구광역시 동구 경안로107길 2-1 (동호동)
		(74) 대리인
		특허법인충현

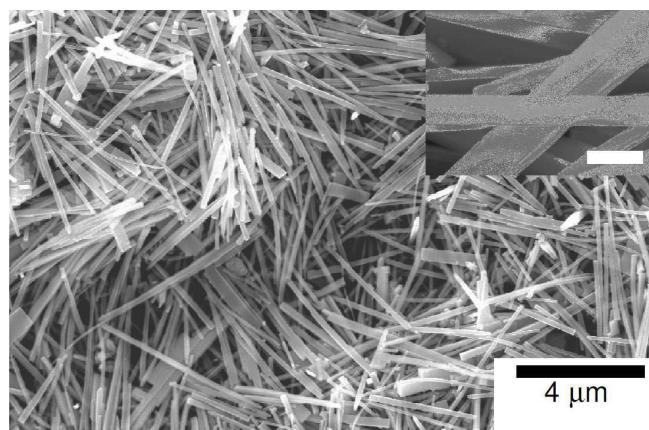
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 수열합성법을 이용한 단결정 KNbO_3 나노선의 합성방법 및 이에 의해서 제조된 KNbO_3 나노선

(57) 요약

본 발명은 수열합성법을 이용한 단결정 KNbO_3 나노선의 합성방법에 관한 것으로서, 니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액을 140-160 °C에서 10-14 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명은 반응성이 좋은 Nb 금속분말을 이용하여 짧은 시간 내에 수열 합성법을 통하여 고수율의 KNbO_3 나노선의 제조가 가능하고, 특히 압전체로서의 특성이 우수한 단사정계상을 가지는 KNbO_3 나노선을 상온에서 제조가 가능하여 에너지하베스팅 분야에 활용이 가능할 뿐만 아니라 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선은 비선형 광학특성을 가지고 있어 나노 사이즈의 전기광학 소자에 활용이 가능하다. 또한, 기판 위에서 동일한 방향으로 성장하는 KNbO_3 나노선을 기판에서 직접 제조할 수 있어 나노바이오소자 및 압전소자 등에 직접 활용이 가능하다.

대표도 - 도1b



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0000010

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기반형 녹색기술융합 연구사업

연구과제명 에너지 하비스팅용 나노 압전 신소재 공정 기술 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0002128

부처명 한국연구재단

연구사업명 (원천)미래유망파이오니아사업

연구과제명 자성천이제어와 영속발광이 가능한 복합기능 마그네틱-포토닉 나노결정 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.08

특허청구의 범위

청구항 1

니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액을 130-170 °C에서 6-36 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 KNbO_3 나노선의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수득한 KNbO_3 나노선을 증류수에 넣은 후, 원심분리시켜 세척하고, 건조시키는 단계를 더 포함하고,

상기 세척시에는 pH를 측정하여 pH 7이 될 때까지 반복하여 세척하는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수득한 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 KNbO_3 나노선의 결정상을 사방정계로 변화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 따른 제조방법으로 제조된 KNbO_3 나노선으로서, 두께는 60-90 nm이고, 길이는 3.5-6.5 μm 이며, 결정상은 상온에서 단사정계인 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리시 결정상이 사방정계로 변화되는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 KNbO_3 나노선에 단일 파장의 레이저로 여기시 상기 단일 파장 대비 진동수가 2 배로 바뀐 파장의 빛을 방출하는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선.

청구항 7

니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액과 SrTiO_3 기판을 반응기에 넣고, 140-160 °C에서 10-14 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 SrTiO_3 기판위에서 KNbO_3 나노선이 동일한 방향으로 형성되어 성장되어 있는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 수득한 KNbO_3 나노선을 증류수에 넣은 후, 원심분리시켜 세척하고, 건조시키는 단계를 더 포함하고,

상기 세척시에는 pH를 측정하여 pH 7이 될 때까지 반복하여 세척하는 것을 특징으로 하는 KNbO₃ 나노선의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 수득한 KNbO₃ 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 KNbO₃ 나노선의 결정상을 사방정계로 변화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 KNbO₃ 나노선의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 수열합성법을 이용하여 나노바이오기술 및 에너지하베스팅 기술에서 다양하게 활용할 수 있는 단결정 KNbO₃ 나노선의 합성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1차원적인 구조와 표면적이 넓은 이유에서 나노선은 벌크(bulk) 물질이 가지고 있는 특성과는 다른 특별한 특성을 가지고 있어서 매우 중요하고, 특히 전기적, 열적, 자기적, 화학적, 기계적, 그리고 광학적으로 특별한 특성을 연구하고 활용하기 위하여 다양한 물질들을 나노선 형태로 합성하여 연구가 진행되고 있다.

[0003] 이러한 다양한 물질 중에서, KNbO₃와 같은 알칼리성 나이오베이트 물질은 뛰어난 비선형 광학 특성, 압전 특성, 강유전성, 그리고 광촉매 특성 때문에 관심이 집중되고 있으며, 이를 나노선 형상으로 합성할 경우 알칼리성 나이오베이트 물질의 실질적인 적용으로의 확대가 기대될 수 있어 더욱 관심을 받고 있다.

[0004] KNbO₃는 광도파로(optical wave guide), 진동수 더블링, 홀로그래픽 저장 장치와 같이 광학적으로 적용이 기대되는 물질이고, 게다가 알칼리성 나이오베이트 물질은 현재 압전체로 가장 널리 사용되는 납-지르코늄-타이타네이트(Pb(Zr,Ti)O₃)를 대체할수 있는 비납압전체 재료이기도 하다. 또한 나노선 형태이기 때문에 알칼리성 나이오베이트의 이용은 최근 나노기술분야와 에너지하베스팅 분야에서 매우 빠르게 확대되고 있다.

[0005] Nakayama 그룹에서는 물리학과 생물과학 분야에서 사용되는 주사식현미경의 가변적 비선형 광학 탐침으로 KNbO₃ 나노선을 이용하였으며, Suyal 그룹에서는 KNbO₃ 기반의 나노선을 이용하여 압전반응(압전체에 전기를 가했을 때, 나타나는 물리적 변화)과 편광스위칭 현상을 측정함으로써, 나노사이즈의 전기기계 소자에 유용하게 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0006] 그러나, 현재 KNbO₃ 나노선의 합성법에 대해서는 잘 알려지지 않고 있는 실정이며, 몇몇 논문에서 수열합성을 이용한 KNbO₃ 나노선이 보고되었지만, 6 일 이상의 오랜 합성기간이 필요하고, 수율이 매우 낮은 문제점이 있다. 따라서, 높은 수율과 짧은 합성 시간을 가진 KNbO₃ 나노선의 합성법의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

[0007] 이와 관련된 종래 기술로서, 한국공개특허 특2000-0001143호에 K₂CO₃와 Nb₂O₅를 혼합하고 가열하여 용융액을 제조하고, 이를 이용하여 KNbO₃ 단결정을 제조하는 방법에 관한 것이 개시되어 있고, 미국등록특허 5051280호에 리간드로 착화된 1가의 니오븀을 함유한 착물과 알칼리 금속의 염을 만든 후, 상기 염을 열분해시켜 알칼리 금속 나이오베이트를 제조하는 방법에 관한 것이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 짧은 합성 시간에도 높은 수율로 수열 합성법을 통하여 KNbO₃ 나노선을 합성하는 방법을 제공하는 것이다. 또한, KNbO₃ 나노선을 기판 위에서 직접 일정한 방향으로 성장시키는 것을 특징으로 하는 KNbO₃ 나노선을 합성방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 KNbO_3 나노선 합성방법에 따라 제조한 KNbO_3 나노선으로서 상온에서 단사정계상을 가지며, 이후 열처리를 통하여 그 결정상을 변화시킬 수 있는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,
- [0011] 니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액을 140-160 °C에서 10-14 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 KNbO_3 나노선의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 증류수에 넣은 후, 원심분리시켜 세척하고, 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 세척시에는 pH를 측정하여 pH 7이 될 때까지 반복하여 세척하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 KNbO_3 나노선의 결정상을 사방정계로 변화시킬 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은,
- [0015] 상기 제조방법으로 제조된 KNbO_3 나노선으로서, 두께는 60-90 nm이고, 길이는 3.5-6.5 μm 이며, 결정상은 상온에서 단사정계인 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리시 결정상이 사방정계로 변화시킬 수 있다.
- [0017] 그리고, 상기 KNbO_3 나노선에 단일 파장의 레이저로 여기시 상기 단일 파장 대비 진동수가 2 배로 바뀐 파장의 빛을 방출하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,
- [0019] 니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액과 SrTiO_3 기판을 반응기에 넣고, 140-160 °C에서 10-14 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하고,
- [0020] 상기 SrTiO_3 기판위에서 KNbO_3 나노선이 동일한 방향으로 형성되어 성장되어 있는 것을 특징으로 하는 KNbO_3 나노선의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 증류수에 넣은 후, 원심분리시켜 세척하고, 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 세척시에는 pH를 측정하여 pH 7이 될 때까지 반복하여 세척하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 KNbO_3 나노선의 결정상을 사방정계로 변화시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명은 반응성이 좋은 Nb 금속분말을 이용하여 짧은 시간 내에 수열 합성법을 통하여 고수율의 KNbO_3 나노선의 제조가 가능하고, 특히 압전체로서의 특성이 우수한 단사정계상을 가지는 KNbO_3 나노선을 상온에서 제조가 가능하여 에너지하베스팅 분야에 활용이 가능할 뿐만 아니라 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선은 비선형 광학특성을 가지고 있어 나노 사이즈의 전기광학 소자에도 활용이 가능하다. 또한, 기판 위에서 동일한 방향으로 성장하는 KNbO_3 나노선을 기판에서 직접 제조할 수 있어 나노바이오소자 및 압전소자 등에 직접 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1a는 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선 분말을 보여주는 이미지이다.
- 도 1b는 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선 분말에 대해서 전자주사현미경을 통하여 관찰한 이미지이고, 도 1b의 삽입 도면은 하나의 KNbO_3 나노선을 보여주는 이미지이다.
- 도 1c는 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선에 대한 엑스선회절(XRD) 분석 그래프이다.
- 도 1d는 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선에 대하여 라만분광법(Raman spectroscopy)을 통하여 분석한 그래프이다.
- 도 2a는 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선에 대하여 고분해능 전자투과현미경을 이용하여 측정한 격자사진이다.
- 도 2b는 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선에 대한 Selected area electron diffraction(SAED) 패턴을 나타낸 이미지이다.
- 도 3a 내지 도 3d는 각각 순서대로 비교예 1, 실시예 1, 비교예 2, 비교예 3으로 제조한 KNbO_3 나노선에 대한 전자주사현미경 사진이다.
- 도 4a는 본 발명에 따라 제조한 KNbO_3 나노선을 통하여 제2배음발생현상(SHG)을 관찰하기 위한 실험 장치의 개념도이다.
- 도 4b는 제2배음발생현상으로 인하여 1064 nm 파장의 레이저가 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선을 통과하면서 진동수가 2배가 되어 532 nm의 방출 스펙트럼을 확인한 결과 그래프이다.
- 도 4c 및 도 4d는 각각 1064 nm 파장의 레이저를 켜고 꺼는 때를 보여주는 이미지이다.
- 도 5a 및 도 5b는 각각 고배율과 저배율에서의 STO 기판 위에서 성장시킨 KNbO_3 나노선을 나타내는 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명은 수열합성을 이용하여 12 시간 내에 높은 수율로 단결정의 KNbO_3 나노선을 합성한 것을 특징으로 한다. 특히, 합성된 직후의 나노선은 단사정계(monoclinic)상을 가지며, 이에 대해서 이후 열처리를 통하여 사방정계(orthorhombic)상으로 전환이 가능하다. 또한, 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선을 통과한 빛에서 제2배음발생(Second harmonic generation) 현상(레이저의 진동수가 2배로 변화는 현상)을 관찰 할 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선의 제조방법은 니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액을 140-160 °C에서 10-14 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또한, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 증류수에 넣은 후, 원심분리시켜 세척하고, 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 세척시에는 pH를 측정하여 pH 7이 될 때까지 반복하여 세척하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 KNbO_3 나노선의 결정상을 사방정계로 변화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명에 따르면, 기존에 사용되는 Nb_2O_5 대신에 Nb 금속 분말을 사용하여 KNbO_3 나노선의 합성시간을 수일에서 12 시간 이내로 크게 줄인 것을 특징으로 하고, 양적으로도 결손된 부분 없이 그램 단위의 나노선을 합성할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 합성방법으로 제조된 KNbO_3 나노선의 두께는 60-90 nm이고, 길이는 3.5-6.5 μm 로서, 우수한 종횡비를

가져서 고직선성을 나타낸다. 또한, 합성된 KNbO_3 나노선은 벌크 KNbO_3 에서는 상온에서 관찰할 수 없었던 단사정 계상을 가지고 있으며, 이후 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 그 결정상을 사방정계로 변화시킬 수도 있다.

[0032] 본 발명의 합성방법에 따라 제조한 KNbO_3 나노선에 단일 파장의 레이저를 통과시킴으로써 제2배음발생현상을 관찰되고, 이에 의해서 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선이 비선형 광학 특성을 가짐을 할 수 있다.

[0033] 본 발명은 니오븀 금속 분말과 수산화칼륨 수용액의 혼합용액과 SrTiO_3 기판을 반응기에 넣고, 140-160 °C에서 10-14 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 SrTiO_3 기판위에서 KNbO_3 나노선이 동일한 방향으로 형성되어 성장되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0034] 또한, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 증류수에 넣은 후, 원심분리시켜 세척하고, 건조시키는 단계를 더 포함하고, 상기 세척시에는 pH를 측정하여 pH 7이 될 때까지 반복하여 세척하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한, 상기 수득한 KNbO_3 나노선을 공기 중에서 250-450 °C로 0.5-1 시간 동안 열처리하여 KNbO_3 나노선의 결정상을 사방정계로 변화시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0037] <실시예>

[0038] 실시예 1. KNbO_3 나노선의 합성

[0039] (1) 12.624 g의 KOH를 15 ml의 증류수에 넣은 후 초음파 처리를 하여 15 M의 KOH 수용액을 만들었다. 여기에 0.874 g의 Nb 금속 분말을 넣고 30 ml의 테플론 처리된 스텐리스강의 오토클레이브에 따라 넣었다. 이 오토클레이브를 150 °C의 전기로에 넣고 12 시간 동안 반응시킨 이후, 상온까지 천천히 식혀주었다. 상기 과정을 통하여 흰색 분말의 모양으로 나노선이 얻어지는데, 이를 증류수를 넣고 2000 rpm에서 5 분 동안 원심분리를 해주었다. 이러한 세척 과정은 pH가 7이 될 때까지 반복하였다. 마지막으로 분말을 하루 동안 80 °C에서 건조시켜 최종 산물로 약 1.2 g의 KNbO_3 나노선을 얻었다. 이는 약 70%의 Nb가 KNbO_3 나노선으로 바뀐 것이다.

[0040] (2) 하기 도 1a는 상기 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선 분말을 보여주고 있으며, 하기 도 1b는 상기 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선 분말에 대해서 전자주사현미경을 통하여 관찰한 이미지이고, 여기에서 KNbO_3 나노선 형태로 잘 합성되었음을 확인할 수 있다. 도 1b의 삽입 도면은 하나의 KNbO_3 나노선을 나타내는 것으로서, 사각형 모양의 단층을 확인할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따라 합성한 KNbO_3 나노선은 두께는 74.0 ± 11.7 nm이고, 그 길이는 5.1 ± 1.4 μm이며, 이에 의해서 우수한 종횡비를 가지는 고직선성의 나노선 형태로 잘 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0042] 실시예 2 내지 5.

[0043] 상기 실시예 1에 따라 제조한 KNbO_3 나노선에 대해서 공기 중에서 80 °C(실시예 2), 250 °C(실시예 3), 350 °C(실시예 4), 450 °C(실시예 5)에서 각각 30 분 동안 열처리한 후 천천히 상온으로 내려주었다.

- [0044] 실험예 1. 실시예 1 내지 5의 KNbO_3 나노선에 대한 결정상의 확인
- [0045] (1) 하기 도 1c 및 도 1d에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조한 KNbO_3 나노선이 엑스선회절(XRD)과 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 통하여 단결정의 구조를 가진다는 것을 알 수 있다.
- [0046] 일반적으로 벌크 KNbO_3 물질의 경우 온도에 따라서 상이 변화하고, 435 °C에서 입방계가 정방계로, 225 °C에서 정방계가 사방정계로, -10 °C에서 사방정계가 능면체로 변한다. 그러므로 KNbO_3 는 상온에서 사방정계가 가장 안정화된 상이다.
- [0047] 상기 실시예 1에 따라 제조한 본 발명의 KNbO_3 나노선의 경우 단사정계를 가지고 있으며, 본 발명과 같이, 상온에서 합성하여 단사정계상을 가지는 것에 대한 보고는 아직까지 없었다. 또한, 상기 실시예 2 내지 5와 같이 250 °C 이상의 온도에서 열처리를 하였을 경우에 단사정계상이 사방정계상으로 변화하였으며, 하기 도 1d의 라만 스펙트럼에서 보는 바와 같이 450 °C의 온도에서 열처리한 경우에는 290cm^{-1} 근처의 피크가 첨예하게 나타나지 않아 단사정계상이 모두 사방정계상으로 변화되었음을 알 수 있다. 또한, 250 °C 이상의 온도에서 열처리하고, 이후 상온으로 온도를 천천히 내려준 경우에도 KNbO_3 나노선의 변화된 사방정계상은 여전히 유지됨을 확인할 수 있었다. 이러한 XRD 패턴과 라만분광분석 결과는 ' KNbO_3 벌크 물질에서는 나타나지 않는 나노선만의 구별되는 특성'이라고 할 수 있을 것이다.
- [0048] 그리고, 단사정계상은 80 K와 같은 매우 낮은 온도에서만 나타나는 상으로 알려져 있는데, 본 발명에 의하면, 이러한 단사정계상을 상온에서 얻을 수 있고, 이후 열처리를 통하여 그 결정 구조를 변화시킬 수 있다.
- [0049] KNbO_3 나노선의 단사정계상은 높은 압전 특성과 관계가 있기 때문에 상온에서 압전체로서 유용하게 활용할 수 있는 KNbO_3 나노선의 합성이 가능함을 보여주는 것이다.
- [0050] (2) 하기 도 2a 및 도 2b는 상기 실시예 5에 따라 제조한 KNbO_3 나노선에 대하여 고분해능 전자투과현미경을 이용하여 측정한 격자사진과 Selected area electron diffraction(SAED)패턴을 나타낸 이미지로서, 이를 통하여 개개의 나노선이 단결정임을 확인하였다. 격자무늬는 개별 나노선에서 확실히 나타났다.
- [0051] 이러한 격자무늬의 간격과 회절분석을 통하여 [110]방향으로 성장하는 것을 보여준다. (110)면과 (001)면의 면간 거리는 4.032 Å와 3.996 Å으로 측정됐으며, 이는 하기 도 1c의 XRD 패턴 분석과도 거의 일치하였다. 도2a에서는 나노선 주변에 2 nm 정도 두께의 비정질층이 관찰되었다.
- [0052] 비교예 1 내지 4. 반응온도를 달리하여 KNbO_3 나노선의 합성.
- [0053] (1) 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하고, 다만 실시예 1의 오토클레이브를 각각 130 °C(비교예 1), 170 °C(비교예 2), 190 °C(비교예 3), 200 °C(비교예 4)의 전기로에 넣고 반응시켜서 KNbO_3 나노선을 합성하였다.
- [0054] (2) 하기 도 3a는 130 °C(비교예 1)에서 반응시킨 결과로서, Nb 분말이 Nb_2O_5 보다 반응성이 우수하기 때문에 KNbO_3 나노선이 합성되지만, 나노선이 아닌 형태로 만들어지는 양이 많고, KNbO_3 나노선의 수율이 상기 실시예 1(도 3b)에 비하여 현저히 떨어졌다. 또한, 3c는 170 °C(비교예 2)에서 반응시킨 결과로서, 간간히 나노선 형태가 관찰되지만, 실시예 1에 비하여 그 비율이 현저히 낮았다. 도 3d는 190 °C(비교예 3)에서 반응시킨 결과로서, 나노선 형태가 아닌 수 μm 크기의 입자 형태의 KNbO_3 나노선이 합성되었음을 알 수 있다.
- [0055] 이와 같이, 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선의 합성에 있어서 반응 온도가 최종 결과물의 수율과 형태를 결정하는데 큰 영향을 미침을 알 수 있다.
- [0056] 실험예 2. Second-harmonic generation(SHG) 현상 실험

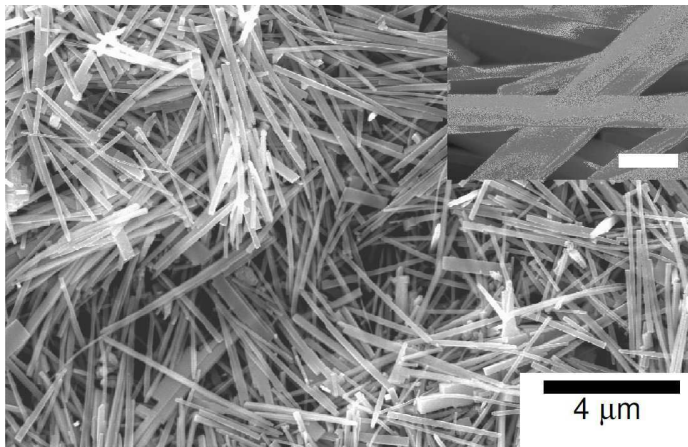
- [0057] (1) 본 발명에 따라 제조한 KNbO_3 나노선을 통하여 제2배음발생현상(SHG)을 관찰하였다. 하기 도 4a와 같이, KNbO_3 나노선 분말이 고르게 빛을 방출하게 하기 위하여 얇게 slide glass 위에 얹고 cover glass를 올려 샌드위치 방식으로 만든 이후에, 1064 nm의 단일 파장을 가진 Nd:YAG 레이저를 이용하여 측정하였고 도4a와 같이 방출되는 스펙트럼을 검출하였다.
- [0058] (2) 하기 도 4b에서 보는 바와 같이, 제2배음발생현상으로 인하여 1064 nm 파장의 레이저가 KNbO_3 나노선을 통과하면서 진동수가 2 배가 되어 532 nm의 방출 스펙트럼이 관찰되었다. 하기 도4c 및 도 4d는 각각 1064 nm 파장의 레이저를 켜를 때와 꺼를 때의 사진이다. 1064 nm 파장의 빛을 받은 KNbO_3 가 초록색으로 발광함을 확인하였다.
- [0059] 이에 의해서 본 발명에 따라 제조한 KNbO_3 나노선은 우수한 성능으로 비선형 광학 특성이 있음을 알 수 있다.
- [0060] 실시예 6. SrTiO_3 (STO) 기판상에서 KNbO_3 나노선의 성장
- [0061] (1) 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선에 대한 디바이스 적용을 확인하기 위하여 KNbO_3 나노선을 STO 기판 위에서 수직 성장시켰다.
- [0062] 상기 실시예 1과 동일한 방법과 조건으로 하고, 다만 STO 기판을 오토클레이브에 집어넣는 방식으로 진행하였다. (100)면의 STO 기판을 선택한 이유는 STO 기판의 격자 상수가 KNbO_3 의 격자상수와 거의 일치하기 때문이고, 이렇게 격자상수가 일치하기 때문에 STO 기판 위에서 일정한 방향성을 갖도록 KNbO_3 나노선을 성장시키고 배열시킬 수 있었다.
- [0063] (2) 하기 도 5a와 도 5b는 각각 고배율과 저배율에서의 STO 기판 위에서 성장시킨 KNbO_3 나노선의 SEM 사진이고, 이를 통하여 STO 기판 위에서 직접 고직선을 갖는 KNbO_3 나노선의 성장 및 배열이 가능함을 알 수 있다. 나노선의 길이가 충분히 긴 경우에는 끝부분이 다소 뭉쳐지는 현상이 발생할 수도 있으나, 이는 용매를 날려주는 과정에서 나노선의 끝부분이 서로 응집되었기 때문이다(하기 도 5a). 그리고, 나노선의 끝이 평평하고 사각형 모양인 것을 하기 도 5b에서 확인할 수 있다.
- [0064] 이와 같이, 기판 위에서 일정한 방향성으로 정렬되어 성장하는 KNbO_3 나노선의 제조가 가능하여 본 발명은 광학 디바이스 및 압전 디바이스 등에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.
- [0065] 상기와 같이, 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선의 제조방법에 의하면, 높은 수율로 양질의 단결정 KNbO_3 나노선을 수열합성법으로 합성할 수 있고, 반응성이 뛰어난 Nb 금속 분말을 사용함으로써 합성 시간을 종래 수일이 걸리던 것에서 12 시간 이내로 줄일 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명은 상온에서 단상정계상을 갖는 KNbO_3 나노선의 합성이 가능하여 압전체로 유용하게 활용할 수 있으며, 이후 350 °C 이상에서 열처리함으로써 사방정계상의 KNbO_3 나노선도 얻을 수 있다.
- [0067] 그리고, 본 발명에 따라 제조한 KNbO_3 나노선을 1064 nm의 파장을 지닌 Nd:YAG 레이저로 여기시켰을 때, 532 nm 파장의 녹색 빛을 방출함을 확인하여 본 발명에 따른 KNbO_3 나노선은 비선형 광학 특성을 가지고 있음을 확인하였다.
- [0068] KNbO_3 나노선과 STO의 격자상수가 거의 일치하기 때문에, 나노선을 STO 기판 위에서 일정한 방향으로 직접 성장시킬 수 있어서, 나노바이오기술 및 에너지하베스팅 기술에서의 다양한 응용이 가능할 것이다.

도면

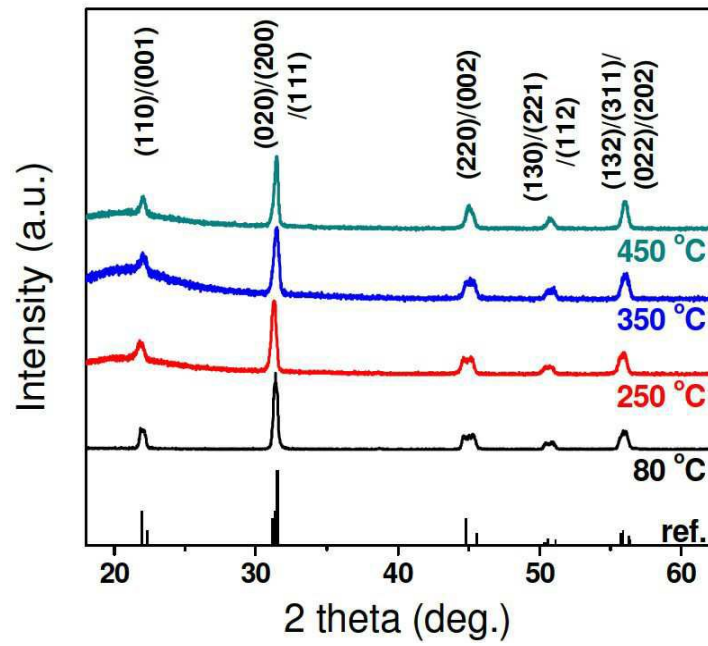
도면1a



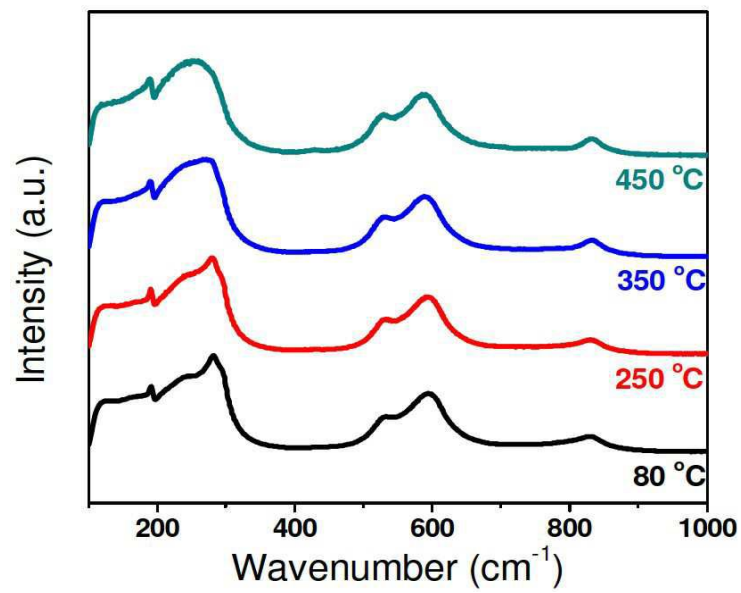
도면1b



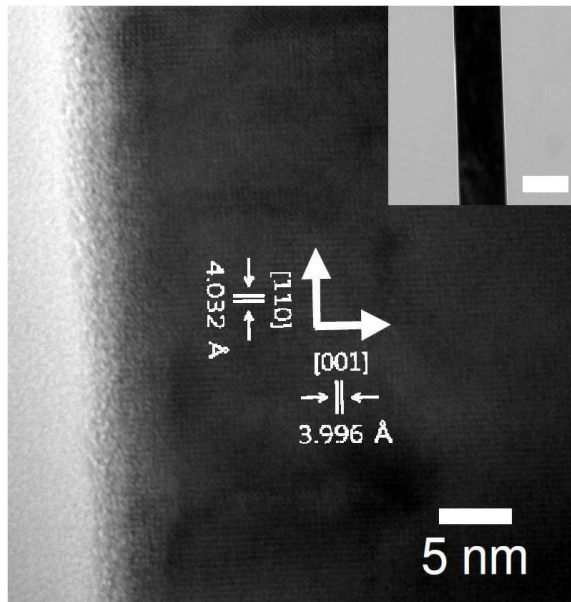
도면1c



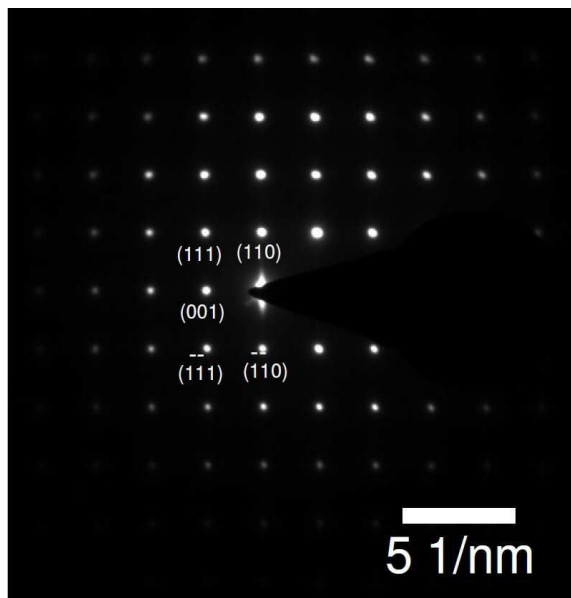
도면1d



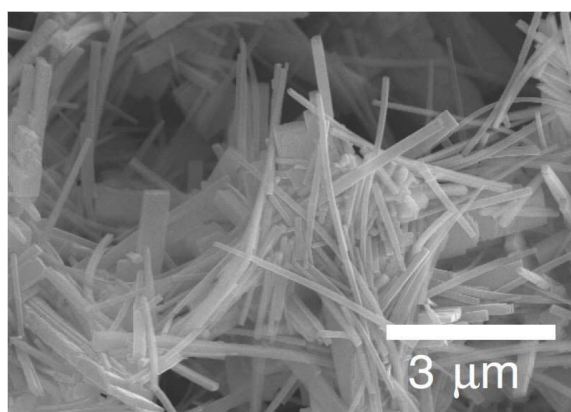
도면2a



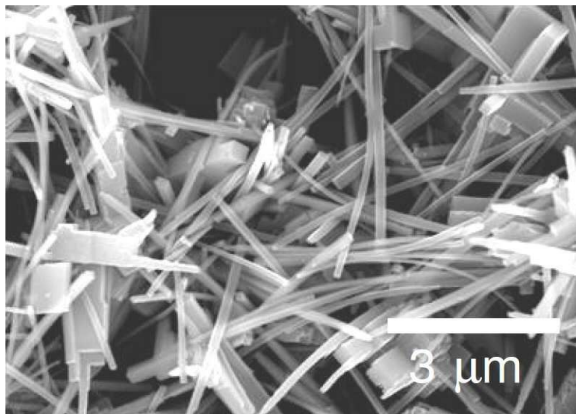
도면2b



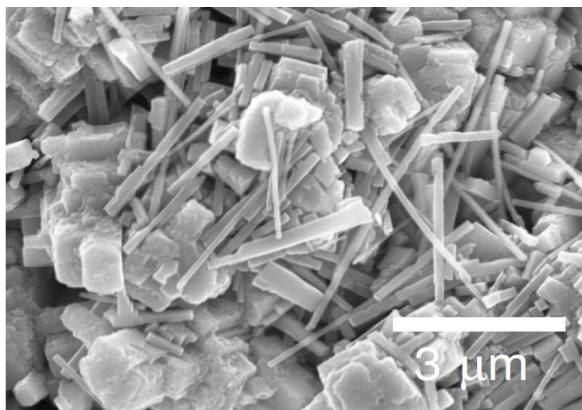
도면3a



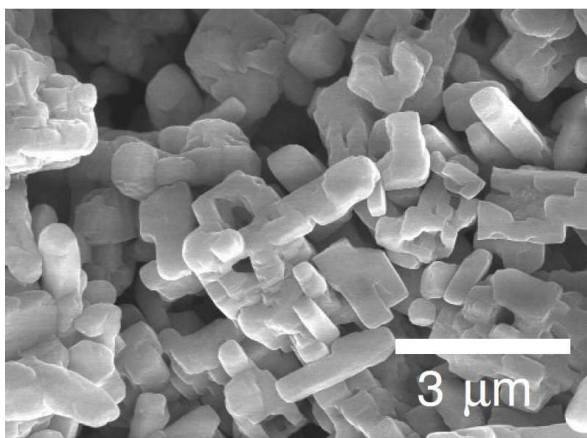
도면3b



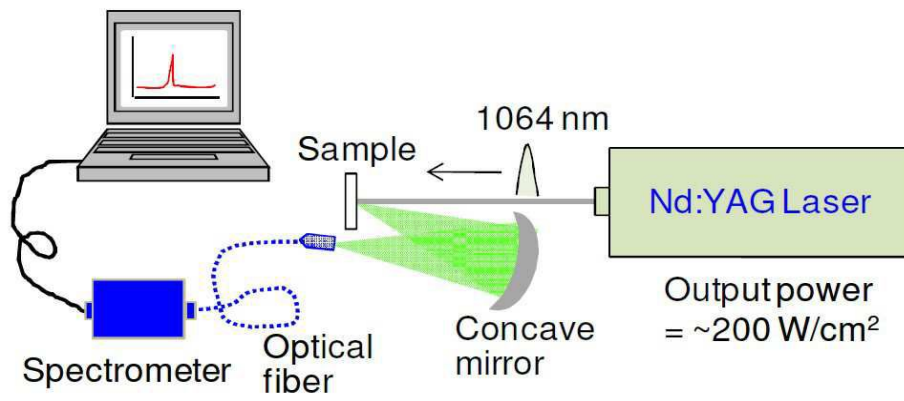
도면3c



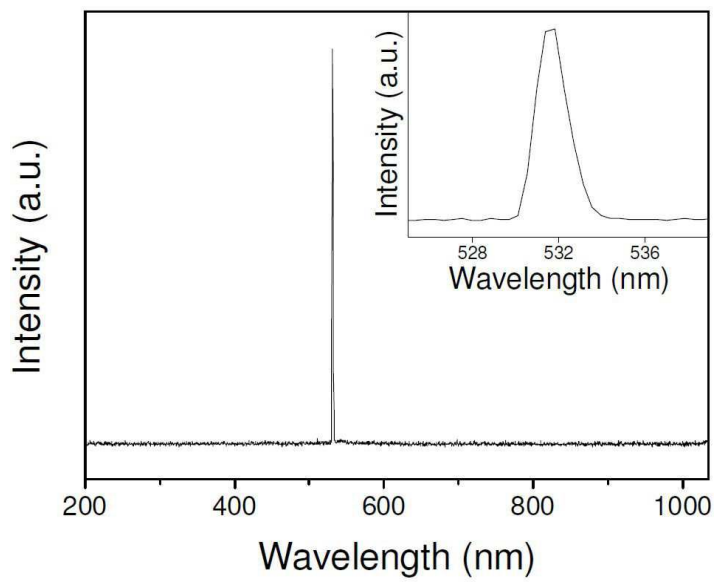
도면3d



도면4a



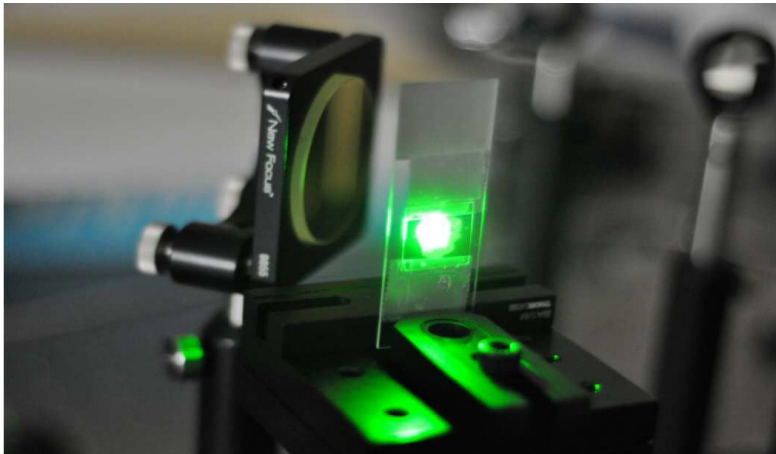
도면4b



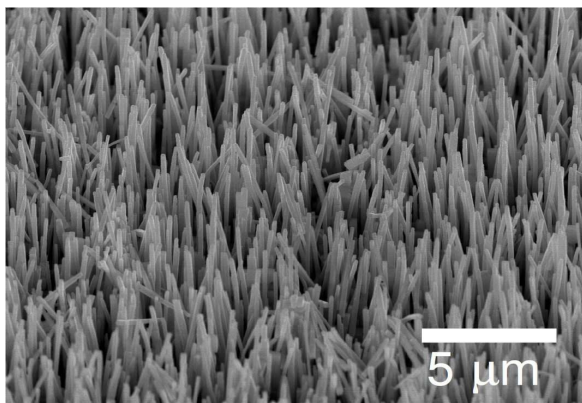
도면4c



도면4d



도면5a



도면5b

