

## 수용액에 분산된 ZnO 분말의 laser ablation에 의한 ZnO 나노입자의 생성

정영근 · 강위경\*  
숭실대학교 자연과학대학 화학과  
(2006. 8. 28 접수)

### Preparation of ZnO Nanoparticles by Laser Ablation of Dispersed ZnO Powder in Solution

Youngkeun Chung and Weekyung Kang\*

Department of Chemistry and Research Center for Basic Sciences, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea  
(Received August 28, 2006)

**요 약.** 액체상태에 분산된 ZnO 분말을 레이저 ablation 시켜 ZnO 나노입자를 생성하였고, 계면활성제에 따른 생성된 나노입자의 특성을 비교하였다. 생성된 나노 입자는 UV-VIS 흡광 스펙트럼과 X-ray 회절 스펙트럼으로 순수한 ZnO 결정 상태를 나타냄을 확인하였으며, 전자투과 현미경 사진으로 나노입자의 크기, 크기 분포 및 모양을 관찰하였다. 순수한 물에서 얻어진 ZnO 나노입자의 밴드 갭 에너지는 3.35 eV로 bulk ZnO와 비슷한 값을 나타내었으며, 평균 크기는 27 nm로 막대모양의 입자들이 주로 생성되었다. SDS 용액에서 얻어진 ZnO 나노입자는 입자 크기가 평균 28 nm인 주로 구형에 가까운 형태를 가졌으며 CTAB 용액에서 나노입자는 막대 모양의 형태가 많으며 평균 크기가 40 nm 이었다. CTAB 용액에서 만들어진 ZnO 나노입자는 SDS 용액에서 만들어진 ZnO 나노입자 보다 더 안정하였다. 이러한 계면활성제에 따른 ZnO 나노입자의 크기 및 모양, 그리고 안정성의 차이는 ZnO와 계면활성제 사이의 전하 극성 차이로 인한 정전기적 인력과 용매화 차이로 설명할 수 있었다.

**주제어:** 산화아연 나노입자, 레이저 어블레이션, 분말 분산 용액, 계면활성제

**ABSTRACT.** ZnO nanoparticles were prepared by laser ablation of the ZnO powder dispersed in deionized water and surfactant solutions, and characterized using UV-VIS absorption spectroscopy, X-ray diffractometer and Transmission electron microscopy(TEM). ZnO nanoparticles produced show the pure ZnO crystal state without mixed state with Zn(OH)<sub>2</sub> or Zn, and have the band gap energy of 3.35 eV, which is comparable to that of bulk ZnO. While ZnO nanoparticles prepared in SDS solution have the average diameter of 28nm with near spherical shape, those prepared in CTAB solution have the average size of 40 nm with mainly rod-like shape. ZnO colloidal solution of CTAB is more stable than that of SDS. These difference according to surfactants can be explained by difference of electrostatic interaction between surface charge of ZnO and surfactant molecules and by solvation effect in solution.

**Keywords:** ZnO Nanoparticle, Laser Ablation

#### 서 론

대표적인 화합물 반도체인 ZnO는 3.4 eV의 넓은 밴드 갭 에너지를 가지고, exciton 결합 에너지가 실

온에서 60 meV로 실온에서 열에너지 크기인 26 meV보다 넓어 안료 첨가제에서 부터 태양열 전지, 화학 센서, 레이저 및 발광 다이오드 등 광전자 소자에 이르기 까지 다양한 분야에서 응용이 연구되는 물질이

다.<sup>1</sup> 최근의 나노 과학에 대한 관심이 급증하게 됨에 따라 ZnO 나노 구조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, ZnO 나노입자의 생성을 위해 sol-gel 방법,<sup>2</sup> solvothermal process,<sup>3</sup> impregnation<sup>4</sup> 등 주로 습식 화학적 방법이 많이 이용된다. 이런 습식 화학적 방법은 대량 생산의 측면에서 장점을 가지나 반응 잔여물의 존재로 분리 공정이 필요할 뿐만 아니라 생성 반응 중 조절하기 힘든 격자 결함 및 결정 구조 내에 불순물이 존재하는 단점을 갖는다. 이러한 격자결함 및 불순물은 ZnO의 중요한 물리적/광학적 성질을 변화시키는 이유가 된다.

최근에 액체 환경에서 레이저 ablation을 이용한 나노입자의 합성방법이 크게 관심을 주목받고 있다. 레이저 ablation은 고체 타겟에 레이저를 주사하여 기체 상태에서 금속 및 금속산화물의 나노 구조체를 만드는 방법으로 YBCO(Yttrium barium copper oxide) 등 초전도체를 비롯한 여러 광/전기/자기 소재 분야에서 널리 이용되고 있는 방법이다.<sup>5</sup> 그러나 Henglein과 Cotton은 레이저 ablation을 여러 다양한 용매 내에서 Ag, Au 그리고 Pt 등 주로 안정한 금속 시편에 레이저를 주사하여 금속 나노 입자를 포함하는 콜로이드 용액을 제조하였다고 보고하였다.<sup>6,7</sup> 액체 환경에서 고체의 레이저 ablation은 나노입자를 생성하는데 있어 아주 간단하고 응용이 자유로운 방법으로 평가되고 있다. 특히 레이저 ablation 방법은 기존의 화학적 방법에 비해 나노입자 합성 과정에서 화학 물질의 사용을 배제 할 수 있어 나노 결정 구조에 대한 격자결함 및 불순물의 영향을 최소화할 수 있다는 장점을 가진다.

Henglein과 Cotton 등이 금속의 나노 입자 생성을 보고한 후, 여러 많은 그룹들에 의해 레이저 ablation을 이용한 안정한 금속의 나노입자 생성 및 수용액에서 계면활성제를 이용한 금속 나노입자의 크기 및 모양 변화에 대한 결과가 보고되었으나, 활성이 큰 전형 원소 및 전이 금속에 대한 연구는 그리 많지 않은 실정이다. 최근에 활성이 큰 Zn 및 Sn을 이용한 ZnO 및 SnO<sub>2</sub> 나노입자의 생성이 보고되었을 뿐이다.<sup>8,9</sup> 그러나 활성이 큰 금속의 경우 ablation 되어 방출되는 입자의 반응성이 크기 때문에 수용액 중의 물 분자와 반응하기 쉽고, 산화물 나노입자가 생성되는 과정에서 금속의 산화 정도에 따라 여러 종류의 화학종이 생성될 수 있다. Liang 등은 수용액에서 Zn 금속을 레이저 ablation 시켰을 때 Zn(OH)<sub>2</sub>가 생성된다고 보고

하였고,<sup>10</sup> Zeng 등은 용액중의 계면활성제로 사용된 Sodium Dodecylsulfate(SDS)의 농도에 따라 ZnO-Zn 복합체 나노입자가 생성됨을 보고하였다.<sup>11</sup>

본 논문에서는 수용액 중에 분산된 ZnO 분말의 레이저 ablation을 이용한 ZnO 나노입자의 생성에 대하여 기술하고자 한다. 레이저 ablation을 이용한 금속 산화물 나노입자의 생성은 주로 금속 기판을 타겟으로 사용하였고, 수용액 중의 물 분자와의 산화반응으로 인한 나노입자 생성에 대한 연구가 주로 수행되었다. 금속산화물을 타겟으로 이용한 연구는 Yeh 등이 CuO를 타겟으로 이용하여 Cu 나노입자를 생성한 연구가 보고되어 있다.<sup>12</sup> 레이저 ablation에서 금속 기판을 사용할 경우, 용액에 잠긴 금속 표면에 레이저 광의 초점이 생길수록 조절하기가 힘들며, 레이저 펄스 주사로 생성된 스파크에 의해 용액에 난류가 발생하여 레이저 펄스가 금속 표면에 도달하기가 힘들며, 동일한 표면에 레이저 펄스가 계속 주사되는 것을 막기 위하여 금속 기판을 계속 움직여 주어야하는 단점이 있다.<sup>7</sup> 특히 ablation이 진행됨에 따라 생성된 나노입자의 농도가 진해지면 나노입자의 자기 흡수(scif-absorption)에 의해 레이저 빛이 금속 표면에 도달하기가 점점 더 힘들어지게 된다. 본 연구에서는 타겟으로 ZnO 분말을 용액 중에 분산시켜 ablation 과정 중 동일한 실험 조건이 유지될 수 있도록 조절하였다. ZnO 분말을 용액 중 분산시켜 생성된 ZnO 나노입자는 UV-VIS 흡광기, XRD 스펙트럼 및 투과전자현미경(TEM) 등을 이용하여 관찰하였으며 이온성 계면활성제를 이용하여 생성된 나노입자의 안정성을 평가하였다. 본 연구에서 생성된 나노입자는 Zn 및 Zn(OH)<sub>2</sub> 등이 포함되지 않은 순수한 ZnO 조성을 가짐을 확인할 수 있었다.

## 실험 방법

ZnO 나노입자를 만들기 위한 레이저 어블레이션 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 입자 크기 분포가 수  $\mu\text{m}$  인 ZnO 분말 (99.99%, Aldrich) 2g을 용액 50 ml에 분산시킨 후, 펄스 폭이 5-7 ns인 Nd:YAG pulse laser(Quantel, Brilliant B)의 3배수 조화파인 355 nm의 파장을 갖는 레이저 빛을 조사하여 ZnO 나노입자를 합성하였다. 레이저 빛은 250 mm의 초점 길이를 갖는 볼록렌즈를 이용하여 용액 표면에서 레이저 빔 직경이 1-1.5 mm

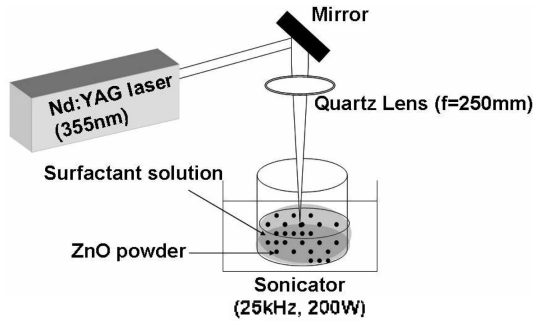


Fig. 1. Schematic diagram of laser ablation system.

가 되도록 조절하였다. 레이저 빛을 주사하는 동안 초음파 진동기(25 kHz, 200W)를 사용하여 ZnO 분말이 용액 내에서 고르게 퍼지게 하였다. 용액 내에서 ZnO 생성 효과를 관찰하기 위하여 증류수와 계면활성제인 Sodium dodecyl sulfate(SDS,  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ , Aldrich) 용액과 Cetyltrimethylammonium bromide(CTAB,  $C_{16}H_{33}BrN$ , Aldrich) 용액에서 실험하여 비교하였고, 계면활성제의 미셀 형성에 따른 차이를 관찰하기 위해 계면활성제의 농도를 0.1 M에서 0.0001 M 까지 변화시키며 실온에서 관찰하였다. 25 °C에서 미셀이 생성되는 임계 농도는 CTAB의 경우  $9.2 \times 10^{-4}$  M이고,<sup>13</sup> SDS는  $8.1 \times 10^{-3}$  M 이라고 알려져 있다.<sup>14</sup>

펄스 당 레이저 세기를 30 mJ-100 mJ 구간에서 변화시키 ZnO가 분산되어 있는 용액에 30분간 주사하여 레이저 세기에 따른 변화를 관찰하였다. 레이저를 주사하여 ablation 시킨 후, 용액을 원심분리 튜브에 넣어 원심분리기로 3250 rpm에서 30분간 원심 분리하여 반응하지 않고 남은 ZnO 분말 시료를 제거하였다. ZnO 나노입자의 생성을 확인하기 위해 원심분리한 용액의 상층 용액을 채취하여 UV-VIS 흡광스펙트럼을 관찰하였다. UV-VIS 흡광스펙트럼은 시마즈(주)사의 UV-3600 흡수 분광계를 이용하여 200-700 nm 구간에서 흡광도를 측정하였다. 나노입자가 분산된 용액을 비정질 탄소막이 덮힌 구리 그리드 위에 1-2 방울 떨어뜨려 투과전자 현미경(JEOL 사, JEM 1210)을 이용하여 나노구조를 확인하였다. 생성된 나노입자의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 패턴을 관찰하였다. 나노입자가 분산된 용액을 실리콘 웨이퍼에 한 방울씩 떨어뜨려 말리면서 나노입자를 수집하였다. 계면활성제에서 생성된 나노

입자는 수집된 나노 분말을 증류수로 수회 세척하여 계면활성제를 제거하였다. X-선 회절 스펙트럼은 MacScience 사의 MXP-3V를 이용하여 30 kV/20 mA 조건에서 Cu-K $\alpha$  선을 조사하여 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

액체 매질에서 고체물질의 레이저 ablation은 대표적인 비평형 현상으로 나노물질 생성에 대한 기작이 충분히 이해되고 있지는 않지만, 레이저 빛이 고체 표면에 조사되었을 때, 타겟 표면에서 발생하는 국부적인 고온과 고압의 플라즈마 플럼(plume)에 의한 액체-고체 계면 현상으로 알려져 있다. 레이저의 세기, 타겟의 종류, 매질의 종류에 따라 다르지만 레이저 ablation 과정에서 약 1 GPa의 압력, 6000 K의 온도에서  $10^{21}$  cm $^{-3}$ 의 높은 입자 밀도를 갖는 플럼이 발생된다고 보고되어 있다.<sup>15</sup> 플럼이 용액 내에서 팽창하면서 용매 분자와 충돌하게 되고, 충돌 결과 야기되는 다양한 화학적 반응과 물리적 과정에 의해 나노구조 물질이 성장되는 것으로 추측되어진다. Fig. 2는 증류수에 분산된 ZnO 분말을 여러 레이저 세기에서 30분간 ablation 하여 얻어진 ZnO 나노입자 콜로이드 용액의 UV-VIS 흡광 스펙트럼을 나타낸다. 실험에 사용된 ZnO 분말은 입자 크기가 수-수십  $\mu$ m로 레이저 ablation을 하지 않을 경우, 원심 분리를 하면 전부 가라앉아 용액은

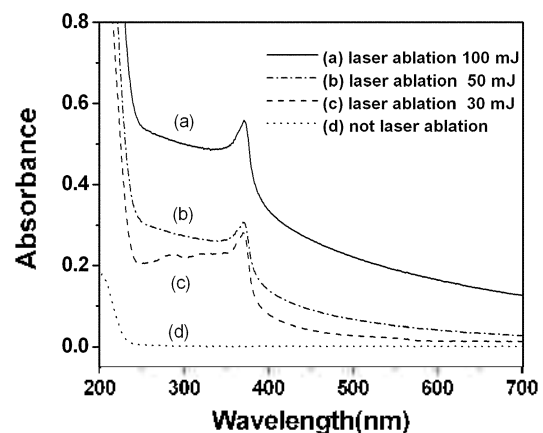


Fig. 2. UV-VIS absorption spectra of ZnO colloidal suspensions produced by pulsed laser ablation of ZnO powder dispersed in deionized water for 30 min at various laser pulse energy.

전혀 흡광도를 가지지 않음을 확인하였다(Fig. 2(d)) 그림에서 보는 바와 같이 레이저 세기가 세어질수록 흡광도가 커져 ZnO 나노입자 생성량이 많아지나 흡수 스펙트럼의 위치는 그리 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 흡광 스펙트럼에서 최대 흡수 파장은 370 nm (3.35 eV)로, bulk ZnO의 밴드 갭 에너지, 3.4 eV와 거의 비슷한 값을 갖는다. ZnO의 경우 입자의 크기가 7 nm 보다 작은 입자에서 양자 크기 효과가 나타난다고 보고되어 있어<sup>16</sup> 본 실험에서 만들어진 ZnO의 크기가 7 nm 이상의 크기를 가짐을 알 수 있다. 또한 Usui 등이<sup>9</sup> 보고한 평균 직경이 20-30 nm인 ZnO 나노입자의 광학 밴드 갭 에너지 3.36 eV와 잘 일치함을 보여 준다.

Fig. 3은 수용액에서 100 mJ/펄스의 레이저 세기로 ablation 하여 얻어진 ZnO 나노입자의 두과 전자 현미경 사진과 크기 분포, 표를 나타낸다. 전자현미경 사진(Fig. 3(a))에서 보면 생성된 입자는 표면이 매끄럽고 길쭉한 막대 모양을 가지는 것이 많고, 입자들 내부에 격자 fringe를 나타내는 줄무늬를 가짐을 알 수 있다. 레이저를 ZnO 분말이 분산된 액체에 주사하면 레이저 빔 내에서 발생하는 plume의 팽창과정에서 생성된 공동화 현상으로 충격파가 발생되고 이 충격파에 의해 ZnO 분말이 분쇄되어 보다 작은 입자가 생성될 수 있다. 그러나 부드러운 표면의 입자 모양과 결정의 격자 줄무늬(fringe)는 생성된 나노입자들이 레이저 plume에 의한 충격파에 의해 ZnO 분말이 분쇄되어 생성된 것이 아니라, ablation에 의해 생성된 ZnO

미세 입자들의 결정 성장에 의해 생성된 것임을 보여 준다. TEM 사진에서 많이 보이는 막대 모양의 나노입자는 열증발법에서 자기축매 작용에 의해 생성된 전형적인 ZnO 나노 막대의 모양과 일치하나 길이 면에서 상당한 차이를 보인다.<sup>17</sup> 이는 액체 매질 내에서 용매화 현상으로 둘러싸인 용매 분자에 의해 성장이 억제되었기 때문으로 이해된다. Fig. 3의 (b)는 생성된 ZnO 나노입자의 크기 분포를 나타낸다. 크기 분포는 수 nm-70 nm 크기로 넓게 분포하고 있음을 보여주며 평균 크기는 27 nm로 UV-VIS 흡광 스펙트럼 결과와 잘 일치하고 있으며, Usui 등이 보고한 크기 분포와 비슷한 결과를 보여준다.<sup>9</sup>

Fig. 4는 증류수 용액에서 생성된 나노입자의 XRD 패턴을 보여준다. 생성된 나노입자의 XRD 패턴은 bulk ZnO의 XRD 피크, 31.8°(100), 34.4°(002) 그리고 36.2°(101)와 잘 일치함을 보여준다. 레이저 ablation 타겟으로 Zn를 사용한 Usui<sup>9</sup> 및 Zeng의<sup>11</sup> 연구와 비교하였을 때, Zn(OH)<sub>2</sub> 및 Zn peak이 나타나지 않아 순수한 ZnO의 나노입자가 생성되었음을 알 수 있다. 이는 Zn 금속을 ablation할 때는 산소 결핍으로 불완전한 산화에 의해 Zn 및 Zn(OH)<sub>2</sub>가 성장되었으나 본 실험에서는 ZnO에 포함된 산소에 의해 나노입자의 성장과정에서 산화과정이 충분히 진행된 것으로 사료된다. 성장된 ZnO 나노입자의 XRD peak의 폭은 비교를 위해 사용한 ZnO 분말의 XRD peak의 폭과 그리 큰 차이를 나타내지 않는데 이는 본 실험에서 생성된 ZnO의 나노입자가 양자 크기 효과가 나타나

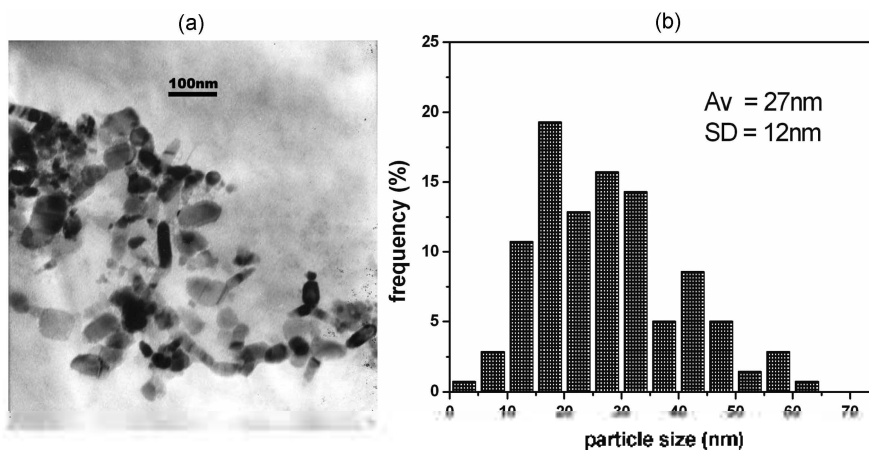


Fig. 3. Low-magnification TEM image (a) and particle size distribution (b) of ZnO nanoparticles produced by pulsed laser ablation in deionized water at 100 mJ/pulse for 30 min.

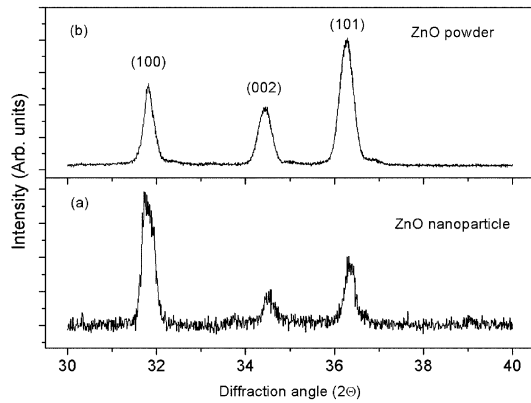


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of (a) ZnO nanoparticles prepared in deionized water and (b) ZnO powder.

는 한계 크기보다 큰 입자들의 분포를 갖는다는 것과 잘 일치함을 보여준다.

레이저 ablation에서 발생된 플럼은 반응성이 아주 높아 플럼 전과과정에서 ablation된 화학종과 매질의 용매 분자 및 계면활성제와 상호작용하여 나노입자의 생성에 영향을 준다. 매질의 조성 변화에 따라 생성되는 나노입자의 모양, 크기 및 조성이 변화된다고

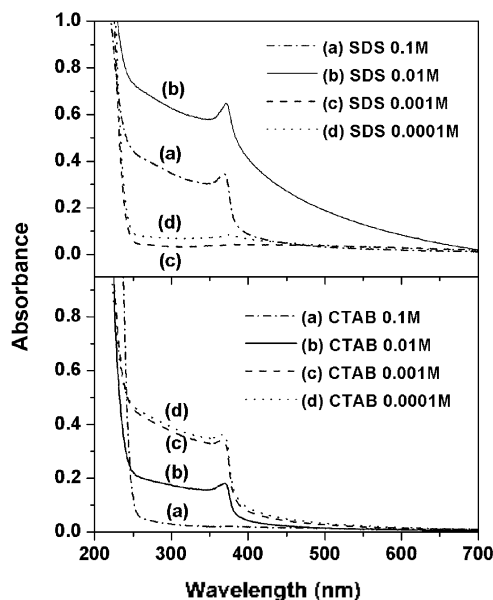


Fig. 5. UV-VIS absorption spectra of ZnO colloidal suspensions prepared in various concentration of SDS solution (upper panel) and CTAB solution (lower panel) at laser pulse energy of 100 mJ/pulse for 30 min.

알려져 있다.<sup>18</sup> Fig. 5는 대표적인 음이온성 계면활성제인 SDS와 양이온성 계면활성제인 CTAB의 농도에 따른 100 mJ/pulse 에너지 조건에서 레이저 ablation에 의해 생성된 ZnO 나노입자 콜로이드 용액의 UV-VIS 흡광 스펙트럼을 나타낸다. 그림에서 보던 각 계면활성제의 미셀임계농도 근처에서 흡광도가 최대를 나타내고 계면활성제의 농도가 증가하면 흡광도가 감소하여 ZnO 나노입자의 생성이 감소됨을 알 수 있다. 흡광스펙트럼에서 최대 흡수파장은 370 nm로 증류수에서 생성된 ZnO 나노입자 콜로이드 용액의 최대 흡수파장과 큰 차이를 보이지 않았다. Zn 금속을 ablation 하였을 때,<sup>11</sup> SDS 용액에서 제조된 나노입자 콜로이드 용액에서는 SDS 용액의 농도가 증가할수록 Zn 층 성장이 우세하여 ZnO 밴드 갭 에너지에 해당하는 370 nm 영역의 흡수 peak이 감소한다고 하였으나 ZnO를 선구체로 이용한 본 연구에서는 SDS의 미셀임계농도 이상에서도 전체적인 흡수 스펙트럼의 감소만 관찰되었을 뿐 ZnO 밴드갭 에너지에 해당하는 파장대의 흡광도 감소가 관찰되지 않았다. 이는 Zn 및 Zn(OH)<sub>2</sub> 상이 생성되지 않았음을 나타내는 XRD 스펙트럼과 동일한 결과를 나타낸다.

Fig. 6은 미셀임계농도 근처의 계면활성제 농도 용액에서 만들어진 ZnO 나노입자의 특징적인 TEM 사진을 나타낸다. 레이저 ablation 조건은 Fig. 5의 용액과 같은 조건에서 나노입자를 생성하였다.  $1.0 \times 10^{-2}$  M SDS 용액에서 제조된 ZnO 나노입자는 거의 구형의 모양을 갖는 입자들이 대부분이고 전체 TEM 사진에서 측정된 평균 입자 크기는 27 nm로 수용액에서 만들어진 ZnO 나노입자와 비슷한 크기를 나타내었다. 그러나  $1.0 \times 10^{-1}$  M CTAB 용액에서 만들어진 ZnO 나노입자는 막대모양을 갖는 입자들이 많고 평균 크기가 40 nm로 수용액에서 만들어진 나노입자 보다 더 큰 크기의 분포를 나타내었다. 계면활성제에 따라 이렇게 나노입자 생성이 나른 이유는 ZnO와 계면활성제간의 정전기적 인력에 기인하는 것으로 생각된다. 레이저 ablation에 의해 생성된 ZnO 입자는 표면에 양전하를 띠고, 음이온성 계면활성제인 SDS 분자는 말단에 음전하를 띠는 작용기를 갖는다. 반데 극성을 갖는 전하들 사이의 강한 정전기적 인력에 의해 SDS 분자는 ZnO 입자를 잘 둘러싸게 되어 ZnO 입자의 결정 성장을 억제하는 것으로 예측된다.<sup>19</sup> 반면 수용액에서 ZnO 입자와 양이온성 계면활성제인 CTAB는 같

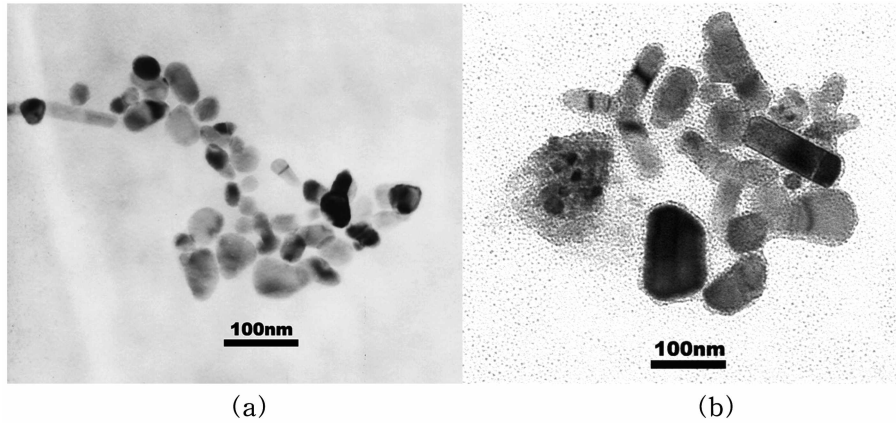


Fig. 6. TEM images of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in (a) 0.01 M SDS solution and (b) 0.001 M CTAB solution.

은 진하를 띠게 되어 발단 작용기와 정전기 척력이 작용하게 된다. 실전기적 척력을 피하기 위해 CTAB 분자는 비극성인 소수성 부분이 ZnO 입자를 향하게 되고, 둘 사이에는 약한 소수성 인력이 작용하게 되어 ZnO의 성장이 상대적으로 오래 지속되는 것으로 사료된다.<sup>20</sup> 계면활성제에 따른 ZnO 나노 입자 크기의 차이는 Usui 등이 보고한 결과와 일치하는 경향을 보여준다. 이러한 이유로 육방정계 결정구조를 갖는 ZnO는 [0001] 방향으로의 성장이 우세하여 막대 모양의 나노입자가 생성되는 것으로 생각되며, CTAB 용액에서 막대 모양의 ZnO 나노입자의 성장은 Ishikawa 등이 보고한 column 구조를 갖는 ZnO 성장과 일치함을 보여준다.<sup>19</sup> 특히 Fig. 6의 (b)에서 보이는 삼발이 형태의 나노입자는 Vapor transport process에서 자기 촉매 작용에 의해 성장되는 tetrapod-like ZnO 결정 모양과 비교할 때, 크기만 작은 뿐 동일한 형태를 띠어 CTAB 용액에서 결정 성장이 SDS 용액에 비해 제한을 덜 받음을 확인할 수 있다.<sup>11</sup>

이러한 계면활성제에 따른 정전기적 인력의 차이는 나노입자 콜로이드 용액의 안정성에도 영향을 미친다. ZnO 콜로이드용액의 안정성을 시험하기 위하여 시간에 따른 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 증류수에서 만들어진 나노입자는 불안정하여 시간이 경과함에 따라 흡광도가 급속히 감소하여 1일 만 경과하여도 서로 응집되어 침전이 생기는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 0.001 M CTAB 용액에서 제조된 나노입자는 Fig. 7에서 나타내는 바와 같이 상당히 안정하여 시간에 따른 흡광도 변화가 거의 없었

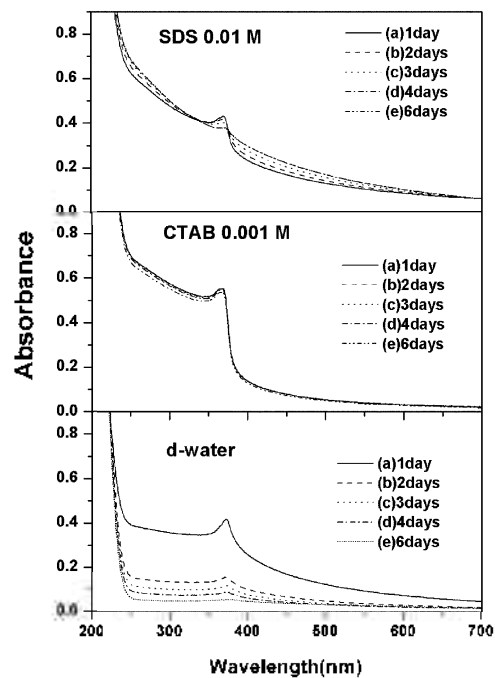


Fig. 7. Time dependence of UV-VIS absorbance of ZnO colloidal suspensions prepared in 0.01 M SDS solution (upper panel), 0.001 M CTAB solution (middle panel), and deionized water (lower panel). The condition of laser ablation is same with that of Fig. 4.

으며 약 1달 정도 경과하여도 침전이 생기는 것을 관찰할 수 없었다. 이러한 CTAB 용액에서 ZnO 나노입자의 안정성은 소수성 interaction에 의해 CTAB 분자의 음성 전하를 띠는 말단이 외부로 향하게 되고, 이

를 물 분자 층이 둘러싸는 안정한 미셀 구조를 형성하기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 SDS 용액에서 만들어진 ZnO 나노입자는 CTAB 용액에서 만들어진 ZnO 입자와 비교할 때 상당히 불안정하여 시간이 경과함에 따라 흡광도가 감소함을 보여준다. 이는 ZnO 입자의 표면과 반대의 극성을 갖는 SDS 분자는 소수성 말단이 물 분자 층으로 향하게 되어 수용액에서 상대적으로 안정성이 떨어지는 것으로 생각된다. ZnO 나노입자의 SDS 용액은 시간이 지남에 따라 흡광도가 감소할 뿐 만 아니라 가시광선 영역에서 tailing이 강해지는데, 이는 불안정한 ZnO 나노입자와 SDS 분자의 미셀 구조가 서로 달라 붙어 층상 응집체를 형성하여 가시광선 영역의 빛을 산란시키기 때문에 투과도가 낮아진다는 보고와 일치함을 보여준다.<sup>9</sup>

## 결 론

수용액 매질에 분산시킨 ZnO 분말을 레이저 ablation 하여 ZnO 나노입자를 합성하였다. 기판을 타겟으로 사용할 때와 비교하여 레이저 초점 조절 및 ablation 동안 시료의 균일성 유지가 용이하였으며, ablation 결과 만들어진 ZnO 나노입자에 의한 자기흡수 효과를 배제할 수 있었다. 생성된 ZnO 나노입자는 Zn 및 Zn(OH)<sub>2</sub> 상태가 없는 순수한 ZnO 결정 상태를 나타내었고 밴드 갭 에너지는 3.35 eV로 bulk 상태 ZnO와 비슷한 값을 나타내었다. 탈이온화된 물 및 계면활성제 용액에 따라 ZnO 나노입자의 성장 속도 및 모양이 달랐으며 이를 이용하여 나노입자 크기 및 모양 조절의 가능성을 확인 할 수 있었다.

이 논문은 숭실대학교 교내연구비와 산업자원부(No. 10022953)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

- Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
- Lauf, R. J.; Bond, W. D. *Ceram. Bull.* **1984**, *63*, 278.
- Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.
- Yu, H.; Zhang, Z.; Han, M.; Hao, X.; Zhu, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *127*, 2378.
- Morales, A. M.; Leber, C. M. *Science* **1998**, *279*, 208.
- Fojtik, A.; Henglein, A.; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 252.
- Neddersen, J.; Chumanov, G.; Cotton, T. M. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1959.
- Liang, C.; Y. Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9220.
- Usui, H.; Y. Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 120.
- Liang, C.; Y. Shimizu, Y.; Masuda, M.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 963.
- Zeng, H.; Cai, W.; Li, W.; Hu, J.; Liu, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1826.
- Yeh, M.-S.; Yang, Y.-S.; Lee, Y.-P.; Lee, H.-F.; Yeh, Y.-H.; Yeh, C.-S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6851.
- Imae, T.; Kamiya, R.; Ikeda, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *108*, 215.
- Mysels, K. J. *Langmuir* **1986**, *2*, 423.
- Kim, D.; Lee, H. J. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5703.
- Koch, U.; Hoftik, A.; Weller, H.; Henglein, A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507.
- Yu, W. D.; Li, X. M.; Gao, X. D. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 296.
- Mafune, F.; Kohno, J. Y.; Takeda, Y.; Kondow, T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1686.
- Ishikawa, Y.; Shimizu, Y.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 612.
- Bele, M.; Kodre, A.; Arcon, I.; Grdgolnik, J.; Pejovnik, S.; Besenhard, J. O. *Carbon* **1998**, *36*, 1207.